

N° D'ORDRE : 2459

THESE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR **Brito FERREIRA**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

(arrêté du 30 mars 1992)

SPÉCIALITÉ : **PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

**Etude de la Génération de Second Harmonique
dans les Verres Polarises Thermiquement :**

- Etude du système $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$**
- Etude du verre $\text{TeO}_2 - \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$**

SOUTENUE LE : 08 JANVIER 2002

APRÈS AVIS DE :

M. Pascal BERNAGE	- Ph.L.A.M. - Professeur	Rapporteur
M. Jean Pierre BOILOT	- L. P. M. C. - Professeur	Rapporteur

DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN FORMÉE DE :

M. Jean ETOURNEAU	- I.C.M.C.B. - Professeur	Président
M ^{me} Evelyne FARGIN	- I.C.M.C.B. - Professeur	Directeur de thèse
M. Vincent RODRIGUEZ	- L. P. C. M. - Maître de conférences	Examineur
M. Guilhem VIDIELLA	- Corning France SA - Ingénieur	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux de l'Université Bordeaux I dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Physico-Chimie de la Matière et le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne. Cette thèse a bénéficié d'un contrat de financement CIFRE avec la société Corning France.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Jean Etourneau, directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour l'accueil qui m'a été réservé à l' I.C.M.C.B. et pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs les rapporteurs, Monsieur Pascal Bernage, professeur, du Laboratoire de Physique des Lasers, des Atomes et Molécules de l'Université de Lille et Monsieur Jean Pierre Boilot, professeur, du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'Ecole Polytechnique, pour avoir accepté de juger ce travail.



Je remercie Monsieur Guilhem Vidiella et Madame Monique Comte de la société Corning France à la fois pour le support financier et pour leurs compétences scientifiques qu'ils m'ont fait partager.



Je remercie Madame Evelyne Fargin, professeur à l'I.C.M.C.B. pour m'avoir encadré pendant ces trois années de thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissant de sa confiance et d'avoir su me communiquer sa passion pour la recherche scientifique.

Je remercie Monsieur Gilles Le Flem pour avoir suivi avec enthousiasme ce travail. Je tiens à lui exprimer en ces quelques mots toute ma gratitude.

Je remercie également Monsieur Thierry Cardinal, chargé de recherche au CNRS à l'I.C.M.C.B. pour le temps qu'il m'a consacré et pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Je remercie Messieurs Jean Pierre Manaud et Georges Meunier dont la collaboration à la réalisation des matériaux sous forme de couches minces a contribué pour une grande part à ce travail de thèse.

Je remercie enfin Messieurs Bertrand Guillaume et Laurent Audeguil pour leur aide et les conseils techniques quant à la réalisation de l'ensemble des appareillages.



Je remercie Monsieur Vincent Rodriguez, maître de conférence au L.P.C.M. qui m'a initié à l'optique non linéaire. Il a su être patient et très ouvert quant aux différentes difficultés qui sont survenues. Je tiens à remercier également Messieurs Jean Luc Bruneel, Thierry Buffeteau et Michel Couzi pour l'aide et les conseils scientifiques qu'ils m'ont apportés dans le domaine de la spectroscopie vibrationnelle.



Je remercie l'ensemble des collègues physiciens du C.P.M.O.H. qui ont participé à ce travail pluridisciplinaire et qui ont su m'accueillir au sein de leur équipe et me communiquer leur enthousiasme et leur dynamisme : Laurent Sarger, Lionel Canioni, Stéphane Santran, Régis Barille, Sylvain Rivet, Sylvie Le Boiteux...



Je remercie Monsieur Gilbert Martinelli, maître de conférence au Ph.L.A.M. ainsi que Monsieur Yves Quiquempois et Madame Hassina Zeghlache pour leur accueil chaleureux lors de mon court séjour à Lille. Puisse la collaboration initiée se poursuivre encore de nombreuses années...

Mes remerciements vont également à l'ensemble des chercheurs et aux techniciens de l'institut qui m'ont aidé pendant cette thèse et plus particulièrement aux personnes faisant ou ayant fait parti du groupe V « Propriétés optiques et luminescentes des matériaux » : F. Adamietz, I. Belharouak, W. Blanc, T. Cardinal, E. Fargin, C. Fouassier, A. Garcia, V. Jubera, G. Leduc, G. Le Flem, F. Lucas, V. Nazabal, C. Parent, L. Petit, Senthil Murugan Ganapathy, M. Vallart, N. Viadère...

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE 1 : INTRODUCTION A L'OPTIQUE NON LINEAIRE D'ORDRE 2 – BIBLIOGRAPHIE	7
1 <i>Rappel théorique</i>	7
<u>1-1 Définition</u>	7
<u>1-2 Exemples de phénomènes non linéaires</u>	8
<u>1-3 Application</u>	9
<u>1-4 Cas des verres</u>	10
<u>1-4-1 Définition du poling</u>	10
<u>1-4-2 Techniques de poling</u>	11
<u>1-4-3 Mécanismes à l'origine de la GSH</u>	11
2 <i>Objectif : réalisation d'un dispositif électro-optique en technologie planaire</i>	13
<u>2-1 Principe</u>	13
<u>2-2 Cahier des charges du commutateur optique</u>	14
<u>2-3 Exemples</u>	16
<u>2-3-1 Cristaux</u>	16
<u>2-3-2 Polymères organiques</u>	17
<u>2-3-3 Verres inorganiques</u>	18
3 <i>Bibliographie - Etat du problème de GSH dans les verres polés</i>	20
<u>3-1 Rappel historique</u>	20
<u>3-2 Cas de la silice vitreuse (verres massifs, fibres et couches minces)</u>	22
<u>3-3 Cas des verres à base de TeO₂</u>	25
4 <i>Cas des verres Chalcogénures</i>	26
PARTIE 2 : DESCRIPTION DE LA CELLULE DE POLING	31

1 Introduction	31
<u>1-1 Description du premier montage</u>	31
<u>1-2 Schéma</u>	32
<u>1-3 Résultats</u>	34
2 Conception et mise en œuvre de la cellule	34
<u>2-1 Cahier des charges</u>	34
<u>2-2 Description du montage</u>	35
<u>2-3 Schéma</u>	37
<u>2-4 Description de la cathode</u>	40
<u>2-4-1 Description</u>	40
<u>2-4-2 Schéma</u>	41
<u>2-5 Mesure de courant</u>	43
<u>2-6 Résultats</u>	44
PARTIE 3 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	49
1 Spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES, EXAFS)	49
<u>1-1 Principe théorique</u>	49
<u>1-2 Domaine du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures)</u>	50
<u>1-3 Domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures)</u>	50
<u>1-4 Extraction et traitement du signal EXAFS</u>	51
2 Spectroscopies Vibratoires	55
<u>2-1 Spectroscopie d'absorption infrarouge</u>	55
<u>2-1-1 Principe</u>	55
<u>2-1-2 Analyse des spectres infrarouge</u>	55
<u>2-1-3 Conditions expérimentales</u>	57
<u>2-2 Spectroscopie de diffusion Raman</u>	58
<u>2-2-1 Introduction</u>	58
<u>2-2-2 Conditions d'enregistrement</u>	59

<u>2-3 Spectroscopie d'impédance complexe</u>	60
<u>2-3-1 Introduction</u>	60
<u>2-3-2 Conditions d'enregistrement</u>	62
<i>3 Mesure des propriétés optiques non linéaires</i>	62
<u>3-1 Mesures des indices linéaires</u>	62
<u>3-1-1 Principe</u>	62
<u>3-1-2 Conditions d'enregistrement</u>	63
<u>3-2 Mesures des indices non linéaires</u>	64
<u>3-2-1 Principe théorique</u>	64
<u>3-2-2 Dispositif expérimental</u>	66
<u>3-3 Mesure de la GSH</u>	67
<u>3-3-1 Protocole de mesure des franges de Maker</u>	67
<u>3-3-2 Dispositif expérimental</u>	69
PARTIE 4 : DESCRIPTION DU MODELE GENERAL D'ANALYSE DES FRANGES DE MAKER	73
<i>1 Introduction</i>	73
<i>2 Hypothèses</i>	74
<i>3 Ecriture matricielle des équations de propagations d'une onde plane libre dans une strate optiquement linéaire</i>	75
<u>3-1 Rappel sur le formalisme utilisé</u>	75
<u>3-2 Equation de propagation générale</u>	77
<u>3-3 Vecteur champ généralisé dans un système stratifié planaire</u>	78
<u>3-4 Matrice de propagation Δ : état propre de polarisation</u>	79
<u>3-5 Matrice caractéristique d'une strate</u>	80
<u>3-6 Condition de continuité aux interfaces</u>	81
<i>4 Résolution de l'équation inhomogène de propagation d'une onde dans une strate optiquement non linéaire</i>	84
<u>4-1 Polarisation non linéaire</u>	84
<u>4-2 Equation de propagation non linéaire</u>	85

<u>4-3 Résolution de l'équation inhomogène</u>	87
5 Application du modèle généralisé aux matériaux étudiés	89
<u>5-1 Traitement informatique</u>	89
<u>5-2 Calibration des coefficients non linéaires d'ordre 2</u>	90
<u>5-2-1 Calibration par rapport au quartz cristallin</u>	90
<u>5-2-2 Calibration de la puissance</u>	91
6 Application aux verres polés : mesure du coefficient non linéaire d_{33} pour des verres polés	92
<u>6-1 Rappel</u>	92
<u>6-2 Première approche analytique de l'équation de propagation non linéaire</u>	93
<u>6-3 Longueur de cohérence</u>	94
<u>6-4 Incertitude sur L et d</u>	95
<u>6-5 Techniques des lentilles hémicylindriques</u>	98
PARTIE 5 : SYSTEMES VITREUX ETUDIES POUR LA GSH	105
1 Modèle : la silice vitreuse	105
<u>1-1 Introduction</u>	105
<u>1-2 Structure</u>	105
<u>1-3 Spectroscopie Proche UV – Vis – Moyen IR</u>	107
<u>1-3-1 Résultats</u>	107
<u>1-3-2 Discussion</u>	107
<u>1-4 Propriétés optiques linéaires et non linéaires</u>	108
<u>1-4-1 Indices de réfraction linéaire et non linéaire</u>	108
<u>1-4-2 Génération de second harmonique</u>	109
a) <i>Rappel</i>	109
b) <i>Le traitement de poling</i>	110
c) <i>Résultats et discussion</i>	110

2 Verres borophosphate de calcium et de niobium	119
<u>2-1 Introduction</u>	119
<u>2-2 Synthèse et caractérisations</u>	119
<u>2-2-1 Synthèse</u>	119
<u>2-2-2 Dosage</u>	120
<u>2-2-3 Densité</u>	121
<u>2-2-4 ATD</u>	121
<u>2-2-5 Résultats et discussions</u>	121
<u>2-3 Caractérisation structurale</u>	122
<u>2-3-1 Introduction</u>	122
<u>2-3-2 Rappels bibliographiques</u>	123
a) <i>Composés phosphates</i>	123
b) <i>Composés à base d'oxyde de niobium</i>	123
c) <i>Composés borophosphates de niobium</i>	125
<u>2-3-3 Spectroscopie IR</u>	125
a) <i>Spectroscopie IR en transmission</i>	125
b) <i>Spectroscopie IR en réflexion</i>	127
<u>2-3-4 Spectroscopie Raman</u>	128
<u>2-3-5 Conclusion de l'étude spectroscopique FTIR et Raman</u>	129
<u>2-4 Propriétés optiques linéaires et non linéaires</u>	130
<u>2-4-1 Spectre de transmission UV – Visible – proche IR</u>	130
<u>2-4-2 Indices de réfraction linéaires</u>	131
<u>2-4-3 Indices de réfraction non linéaires</u>	132
<u>2-5 Génération de second harmonique</u>	133
<u>2-5-1 Rappel</u>	133
<u>2-5-2 Conditions de poling</u>	134
<u>2-5-3 Résultats et discussion</u>	134
<u>2-6 Couches minces de verre borophosphate de calcium et de niobium</u>	144
<u>2-6-1 Introduction</u>	144
<u>2-6-2 Elaboration de couches minces</u>	144
a) <i>Pulvérisation cathodique radiofréquence</i>	144
b) <i>Dépôt par évaporation sous vide</i>	145
c) <i>Résultats et discussion</i>	146
<u>2-6-3 Caractérisations des couches minces</u>	147
a) <i>Profilométrie</i>	147
b) <i>Microscopie électronique à balayage</i>	147
c) <i>Diffraction de rayon X aux petits angles</i>	148
d) <i>Spectrométrie RBS</i>	149

e) Spectroscopie UV – Vis – NIR en transmission	151
f) Conclusion de l'analyse structurale	152
<u>2-6-4 Génération de second harmonique</u>	152
a) Dispositif expérimental	152
b) Résultats et discussion	152
3 Verre $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$	159
<u>3-1 Introduction</u>	159
<u>3-2 Synthèse et caractérisations</u>	159
<u>3-2-1 Synthèse</u>	159
<u>3-2-2 Dosage</u>	161
<u>3-2-3 Densité</u>	161
<u>3-2-4 ATD</u>	161
<u>3-3 Caractérisation structurale</u>	162
<u>3-3-1 Introduction</u>	162
<u>3-3-2 Spectroscopie IR</u>	164
a) Verre TeO_2	164
b) Verre $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	165
c) Verre $\text{TeO}_2\text{-PbO}$	166
d) Spectroscopie IR en transmission	168
e) Spectroscopie IR en réflexion et Raman	168
<u>3-3-3 Etude de l'environnement local du tellure et du plomb par EXAFS</u>	170
a) EXAFS au seuil K du tellure	171
b) EXAFS au seuil LIII du plomb	172
c) Résultats	173
<u>3-4 Propriétés optiques linéaires et non linéaires</u>	174
<u>3-4-1 Spectre de transmission UV – Visible – proche IR</u>	174
<u>3-4-2 Indices de réfraction linéaires</u>	174
<u>3-4-3 Indice de réfraction non linéaire</u>	175
<u>3-5 Génération de second harmonique</u>	177
<u>3-5-1 Conditions de poling</u>	177
<u>3-5-2 Diffraction des rayons X</u>	178
<u>3-5-3 Mesure du courant</u>	179
<u>3-5-4 Mesures d'impédance diélectrique</u>	180
<u>3-5-5 Résultats et discussion</u>	181
<u>3-6 Caractérisation spectroscopique des échantillons polis</u>	185
<u>3-5-1 Mode opératoire</u>	185

<u>3-5-2 Résultats et discussion</u>	186
CONCLUSION GENERALE	191
BIBLIOGRAPHIE	197
ANNEXE	207

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'essor des télécommunications depuis ces dix dernières années est considérable et il se traduit à la fois par le développement des outils d'information (Internet, téléphonie mobile) et par le développement des vecteurs de l'information (réseaux de télécommunication). L'optique avec le photon en lieu et place de l'électron s'impose progressivement comme une des techniques principales pour le transport de l'information. En effet, la lumière présente l'intérêt d'offrir des temps de propagation et de commutation extrêmement courts. Mais principalement, la photonique permet de concentrer des quantités d'information de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celles obtenues par les techniques électroniques classiques. Ainsi, le développement de la fibre optique en remplacement du câble électrique dans les années 80-90 illustre cette évolution. Le passage à des systèmes de transport de l'information tout optique semble inéluctable. A travers cette voie il est nécessaire d'inventer les équivalents optiques des systèmes électroniques pour les réseaux et les systèmes tout optique. Depuis les années 90, plusieurs éléments optoélectroniques ont vu le jour (amplificateur, routeur, coupleur, modulateur, commutateur). Cependant des problèmes subsistent et des améliorations, à la fois en recherche fondamentale et en recherche appliquée, sont à apporter.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte de recherche de nouveaux systèmes électro-optiques. Plus particulièrement, nous désirons à terme réaliser un commutateur électro-optique basé sur l'effet Pockels linéaire. A ce jour, ces commutateurs existent mais ils sont issus d'une technologie coûteuse basée sur des matériaux cristallins. Dans un souci de standardisation, les matériaux vitreux, et la silice vitreuse plus particulièrement sont des candidats potentiellement intéressants. En effet, les verres inorganiques disposent de qualités essentielles pour le développement de ce dispositif telles leur mise en forme aisée, leur faible coût et surtout leur grande diversité de composition. Néanmoins, afin d'être exploité, ces matériaux vitreux doivent être actifs en optique non linéaire et posséder une susceptibilité non linéaire d'ordre deux. Or en raison de leur isotropie optique et plus particulièrement de leur centro-symétrie, ces matériaux vitreux, jusqu'à récemment, ne présentaient pas de susceptibilité d'ordre deux. Le fait que l'application du traitement de poling (polarisation thermique sous champ électrique) rompt l'isotropie optique du verre et confère des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux à certains matériaux vitreux ouvre la voie à la mise au point de tels dispositifs. Les mécanismes à l'origine de la génération de second harmonique (GSH) dans les verres reposent d'une part sur le couplage de la susceptibilité d'ordre trois intrinsèque au matériau et le champ statique interne induit dans le verre et d'autre part sur la présence d'entités polaires susceptibles de se réorienter lors du traitement de poling.

L'I.C.M.C.B. a acquis une longue expérience scientifique dans le domaine des matériaux vitreux inorganiques possédant des propriétés optiques non linéaires d'ordre trois. Récemment, nous nous sommes focalisés sur l'application du poling sur ces matériaux et l'étude de la GSH résultante. En effet, de par les mécanismes invoqués dans la GSH, ces matériaux sont potentiellement intéressants. Les propriétés non linéaires d'ordre deux ont ainsi déjà été démontrées lors d'une précédente thèse¹. Nous poursuivons le travail à l'aide de nouvelles techniques expérimentales et de nouveaux outils théoriques.

L'objectif de cette thèse consiste à élaborer différents systèmes vitreux susceptibles de présenter des propriétés optiques de second ordre, à caractériser leurs propriétés physico-chimiques et à déterminer les susceptibilités d'ordre deux induites. A ces fins, il a fallu mettre en place les protocoles expérimentaux et théoriques fiables à la fois pour le traitement de poling et pour la quantification des susceptibilités d'ordre deux. A partir des résultats obtenus, une validation des modèles à l'origine de la GSH a pu être entreprise.

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte et dans le cadre d'un contrat CIFRE entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.) et l'entreprise Corning SA. Nous avons par la suite développé des collaborations efficaces entre plusieurs laboratoires de recherche de l'Université de Bordeaux I avec le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (L.P.C.M.) et le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (C.P.M.O.H.), et le Laboratoire de Physique des Lasers, des Atomes et des Molécules (Ph.L.A.M.) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Le mémoire s'articule autour de cinq chapitres et est organisé de la façon suivante :

Dans le chapitre premier, nous présentons un rappel général des propriétés optiques non linéaires dans les matériaux ainsi que le descriptif des dispositifs électro-optiques déjà existant. Dans le cadre de ce travail, nous présentons un état de l'art des travaux antérieurs réalisés dans le domaine du poling de matériaux vitreux inorganiques. Nous nous attachons plus particulièrement à la description des phénomènes induits et des modèles théoriques qui en rendent compte.

¹ Nazabal V., Thèse Université de Bordeaux – 1999 – "Génération de second harmonique dans des verres oxydes polarisés thermiquement"

Le second chapitre est consacré à la description de la cellule de poling inventée et employée lors de ce travail. Cette partie plus technologique dresse les différentes étapes qui ont conduit à la réalisation de la cellule et surtout elle détaille les différents éléments techniques constituant ce prototype.

Une troisième partie expose les différentes techniques expérimentales utilisées. Ces techniques correspondent à la fois aux techniques spectroscopiques nécessaires à la caractérisation structurale des verres étudiés (EXAFS, IR, Raman, Spectroscopie d'impédance complexe) et également les techniques de mesure des susceptibilités non linéaires d'ordre deux et trois. La qualité des caractérisations optiques est primordiale car elles permettront d'effectuer les comparaisons entre les systèmes vitreux étudiés et de valider les modèles existants.

Dans la quatrième partie, nous explicitons de manière détaillée le modèle utilisé lors de l'analyse de l'intensité de second harmonique (SH). Nous avons pour cela choisi l'étude et la simulation des franges de Maker correspondant à la variation de l'intensité du signal SH généré par nos matériaux en fonction du trajet optique. Cette partie théorique est essentielle car elle met en place les bases de notre raisonnement lors de l'analyse des matériaux polés et permet d'effectuer une comparaison, en ce qui concerne les susceptibilités d'ordre deux, entre nos matériaux et ceux présentés dans la littérature.

Le dernier chapitre porte sur l'étude des matériaux vitreux susceptibles de générer une non linéarité optique d'ordre deux. Nous avons choisi de présenter trois familles de matériaux vitreux. Tout d'abord nous exposons le cas de la silice vitreuse qui nous servira à la fois de modèle et à valider les protocoles expérimentaux (traitement de poling et caractérisation optique non linéaire). Nous présentons de plus deux familles de systèmes vitreux originaux : des verres borophosphates de calcium et de niobium et un verre tellurite – phosphate de plomb. L'étude complète porte sur l'élaboration, les caractérisations physico-chimiques et structurales et les analyses des propriétés optiques non linéaires. Une application à l'étude de couche mince dans le cas d'une des compositions des verres borophosphates de calcium et de niobium et dans le cadre de la mise au point d'un dispositif électro-optique planaire a été entreprise.

PARTIE 1 : INTRODUCTION A L'OPTIQUE NON LINEAIRE D'ORDRE 2 – BIBLIOGRAPHIE

1 Rappel théorique	7
<u>1-1 Définition</u>	7
<u>1-2 Exemples de phénomènes non linéaires</u>	8
<u>1-3 Application</u>	9
<u>1-4 Cas des verres</u>	10
<u>1-4-1 Définition du poling</u>	10
<u>1-4-2 Techniques de poling</u>	11
<u>1-4-3 Mécanismes à l'origine de la GSH</u>	11
2 Objectif : réalisation d'un dispositif électro-optique en technologie planaire	13
<u>2-1 Principe</u>	13
<u>2-2 Cahier des charges du commutateur optique</u>	14
<u>2-3 Exemples</u>	16
<u>2-3-1 Cristaux</u>	16
<u>2-3-2 Polymères organiques</u>	17
<u>2-3-3 Verres inorganiques</u>	18
3 Bibliographie - Etat du problème de GSH dans les verres polés	20
<u>3-1 Rappel historique</u>	20
<u>3-2 Cas de la silice vitreuse (verres massifs, fibres et couches minces)</u>	22
<u>3-3 Cas des verres à base de TeO₂</u>	25
4 Cas des verres Chalcogénures	26

PARTIE 1 : INTRODUCTION A L'OPTIQUE NON LINEAIRE D'ORDRE 2 – BIBLIOGRAPHIE

1 Rappel théorique

1-1 Définition

L'optique non linéaire (ONL) consiste en l'étude des phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique sous l'effet d'un rayonnement intense. Physiquement, à l'interaction du matériau avec le champ électromagnétique macroscopique associé à une onde lumineuse correspond une densité de polarisation \mathbf{P} , proportionnelle au champ \mathbf{E} (réponse optique linéaire) dans des conditions d'éclairement peu intense. Dans des conditions d'éclairement intense (source laser pulsé irradiance $>100\text{MW/cm}^2$), la polarisation \mathbf{P} est une fonction des puissances croissantes du champ \mathbf{E} (réponse optique non linéaire).

La densité de polarisation s'exprime alors sous la forme générale (écriture dans le système international SI)¹ :

$$P_i = \epsilon_0(\chi_{ij}^{(1)} E(\omega_j) + \chi_{ijk}^{(2)} E(\omega_j) E(\omega_k) + \chi_{ijkl}^{(3)} E(\omega_j) E(\omega_k) E(\omega_l) + \dots)$$

Les vecteurs champ électrique \mathbf{E} sont fonction de la pulsation ω_i , les coefficients $\chi^{(n)}$ sont les susceptibilités diélectriques complexes. Ce sont des tenseurs de rang $n+1$:

- La susceptibilité d'ordre 1, $\chi^{(1)}$, fait référence à l'optique linéaire. Les parties réelle et imaginaire sont respectivement liées à l'indice de réfraction linéaire et à l'absorption linéaire du matériau.
- La susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, décrit la non linéarité quadratique. $\chi^{(2)}$, est un tenseur de rang 3 qui n'induit aucune polarisation quadratique dans les matériaux isotropes optiquement.

¹ Shen Y.R., *Principles of Nonlinear Optics*, Wiley – Interscience (1984) New York

- La susceptibilité d'ordre 3, $\chi^{(3)}$, décrit la non linéarité cubique dont la partie réelle est l'indice non linéaire et la partie imaginaire est reliée à l'absorption à deux photons.

Comme différents systèmes d'unités sont utilisés, nous avons choisi de nous placer dans le cadre du système d'unités internationales SI avec pour la susceptibilité d'ordre deux et trois les unités m.V^{-1} et $\text{m}^2.\text{V}^{-2}$, respectivement.

1-2 Exemples de phénomènes non linéaires²

Nous rappelons brièvement dans cette partie les phénomènes non linéaires qui nous semblent important et sont techniquement utilisés. Ils reposent sur les phénomènes non linéaires du second et du troisième ordre :

- **La génération de second harmonique (GSH)**, qui permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le milieu non linéaire considéré. Ce phénomène correspond à la sommation de fréquence $\{\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)\}$. La GSH ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques. Dans le cas contraire, pour des raisons de symétrie, le tenseur $\chi^{(2)}$ est nul³. Cette technique sera utilisée pour la caractérisation non linéaire de nos matériaux.

- **L'effet Pockels**, qui correspond à un effet électro-optique linéaire où la variation de l'indice de réfraction du matériau est proportionnelle au champ électrique externe appliqué. Un matériau présentant un fort coefficient électro-optique offrirait l'opportunité d'être exploité dans un dispositif électro-optique intégré actif en tant que modulateur ou commutateur optique. C'est ce dernier effet qui est recherché. La relation générale simplifiée pour de faibles variations de l'indice de réfraction en fonction du champ électrique est :

$$\Delta n = -\frac{1}{2} r n^3 E$$

avec r le coefficient électro-optique

n l'indice de réfraction

E le champ électrique externe appliqué

² Saleh B.E.A. et Teich M.C., *Fundamentals of Photonics*, Wiley – Interscience (1991) New York

³ Boyd W., *Nonlinear Optics*, Academic Press (1992)

Nous nous plaçons dans le cadre de ce travail dans la convention II⁴ d'écriture des coefficients optiques non linéaires, les relations entre les différents coefficients sont :

$$d = \frac{1}{2} \chi^{(2)} \text{ et } r \approx \frac{4}{n^4} d$$

• **L'effet Kerr**, qui correspond à un effet électro-optique non linéaire. Ce phénomène non linéaire du troisième ordre coïncide avec la variation de l'indice linéaire du matériau en fonction de l'intensité du faisceau lumineux incident. Dans un matériau isotrope présentant une non linéarité d'ordre trois, le tenseur $\chi^{(3)}$ est relié à la contribution non linéaire de l'indice de réfraction n_2 :

$$n = n_0 + n_2 I$$

avec n l'indice de réfraction
 n_0 l'indice de réfraction linéaire
 n_2 l'indice de réfraction non linéaire
 I l'intensité du faisceau pompe

et

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{2\varepsilon_0 n_0^2 c}$$

avec $\chi^{(3)}$ la susceptibilité diélectrique d'ordre 3
 ε_0 la permittivité diélectrique du vide
 c la vitesse de la lumière

1-3 Application

Le **tableau 1** résume les principaux phénomènes linéaires et non linéaires, ainsi que les applications associées.

⁴ Kuzykand M.G., Dirk C.W., *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, Dekkered M., New York (1998) pp8-25

Ordre	Tenseur	Effet Physique	Application
1	$\chi^{(1)}$	Absorption et émission linéaires Réfraction	Prisme Fibre optique
2	$\chi^{(2)}$	Génération de second harmonique $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ Mélange de fréquences $\chi^{(2)}(-\omega_3; -\omega_1, \pm\omega_2)$ Effet Pockels $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Doubleur de fréquence Amplification et Oscillateur Paramétrique Optique Modulateur et commutateur électro-optique
3	$\chi^{(3)}$	Génération de troisième harmonique $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ Mélange à 4 ondes $\chi^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ Effet Kerr $\chi^{(3)}(-\omega_s; \omega_p, \omega_s, -\omega_p)$	Tripleur de fréquence Effet Raman stimulé 'switch' optique ultra-rapide

Tableau 1 : principaux phénomènes linéaires et non linéaires et les applications associées

1-4 Cas des verres

Les matériaux vitreux sont largement utilisés comme éléments d'optiques. L'intérêt des verres repose sur les propriétés physiques de ce matériau. Les verres ont une structure amorphe et ils sont isotropes optiquement. Il est possible d'adapter les propriétés optiques en modifiant la nature des éléments chimiques entrant dans la composition du verre. Les modes de fabrication permettent d'obtenir des optiques de formes diverses. Enfin les coûts relatifs des matériaux vitreux sont plus faibles que ceux des cristaux.

1-4-1 Définition du poling

En raison de la nature des verres, la génération de second harmonique dans les verres n'est pas possible. Seul un traitement de poling, appliqué à certains types de verres, permet d'observer le phénomène. Par abus de langage, nous conservons le terme anglais poling (et les mots dérivés) qui correspond en français au vocable polarisation. Le poling correspond au traitement thermique sous champ électrique d'un verre (organique et/ou minéral). Techniquement, il s'effectue à une température inférieure à la température de transition vitreuse du verre et pour des champs

électriques de quelques dizaines de kV par cm. Par exemple pour la silice fondue (prise comme référence, $T_g \approx 1730^\circ\text{C}$), nous avons, pour la température $T=250 - 350^\circ\text{C}$, et pour le champ $E=30 - 50\text{kV}$ par cm. Il existe d'autres méthodes de poling apparues avec l'évolution des techniques.

1-4-2 Techniques de poling

Les techniques de poling sont empruntées à l'étude des matériaux ferroélectriques pour lesquelles les études reposent sur l'obtention de monodomains ferroélectriques⁵. Elles ont été adaptées et développées aux échantillons vitreux. Les techniques sont :

- Le poling électrique qui est la technique de base avec l'application d'un champ électrique de quelques kV par mm sur un échantillon vitreux.
- Le poling thermique où l'échantillon est chauffé au préalable⁶ puis application de la haute tension.
- Le poling optique qui est à l'origine la première technique de poling⁷. L'échantillon est irradié par un faisceau laser polarisé. La combinaison des différentes techniques est possible et nous parlerons alors de poling thermique assisté par irradiation.

1-4-3 Mécanismes à l'origine de la GSH

Les modèles proposés pour expliquer la GSH ont été élaborés à partir d'expériences menées sur la silice. Ainsi Stolen R.H. et al⁸ et Mukherjee N. et al⁹ ont proposé un modèle général basé à la fois sur la migration de charges et sur la réorientation d'entités polaires qui se traduit par l'équation suivante :

$$\chi^{(2)}(2\omega) \propto \chi^{(3)}(2\omega; -\omega, -\omega, 0) E_{dc} + \frac{N\beta^* \mu^* E_\ell}{5\varepsilon_0 kT}$$

⁵ Maillard A., Thèse Université de Bourgogne – 1989 – "Préparation après croissance d'échantillons monodomains de BaTiO_3 en vue d'utilisation optique"

⁶ Myers R.A. et al, *Opt. Lett.*, **16** (1991) pp1732-1734

⁷ Sasaki Y. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981) pp466-468

⁸ Stolen R.H. et al, *Opt. Lett.*, **12** (1987) pp585-587

⁹ Murkhejee et al, *J. Opt. Soc. Am. B*, **11** n°4 (1994) pp665-669

avec E_{ℓ} le champ électrique local

β^* l'hyperpolarisabilité effective corrigée du champ local

μ^* le moment dipolaire permanent effectif

k la constante de Boltzmann

T la température

N la densité volumique de dipôles

La présence d'un champ statique figé E_{dc} dans le matériau est à l'origine d'une partie de la susceptibilité d'ordre 2. Ce champ statique provient de la migration de charges (impuretés cationiques : Na^+ , H^+) lors du traitement de poling sous champ électrique. A l'aide d'un modèle de conduction ionique dans un électrolyte solide, Le Calvez A.¹⁰ d'une part et Xue Ming L. et al^{11,12} d'autre part, ont montré qu'il se crée près de l'anode une zone de déplétion chargée négativement suite au départ d'impuretés cationiques lors de l'écrantage du champ externe à l'origine du champ statique E_{dc} (**figure 1**).

Ainsi, ce champ statique couplé à la susceptibilité d'ordre trois du matériau conduit à la création de $\chi^{(2)}$. Dans le cas de la silice, le champ électrique est estimé à $10^6 V \cdot mm^{-1}$ et $\chi^{(3)} = 11 \cdot 10^{-23} m^2/V^2$ (cf. **partie 5**), nous obtenons $\chi^{(2)} \approx 0,1 pm/V$.

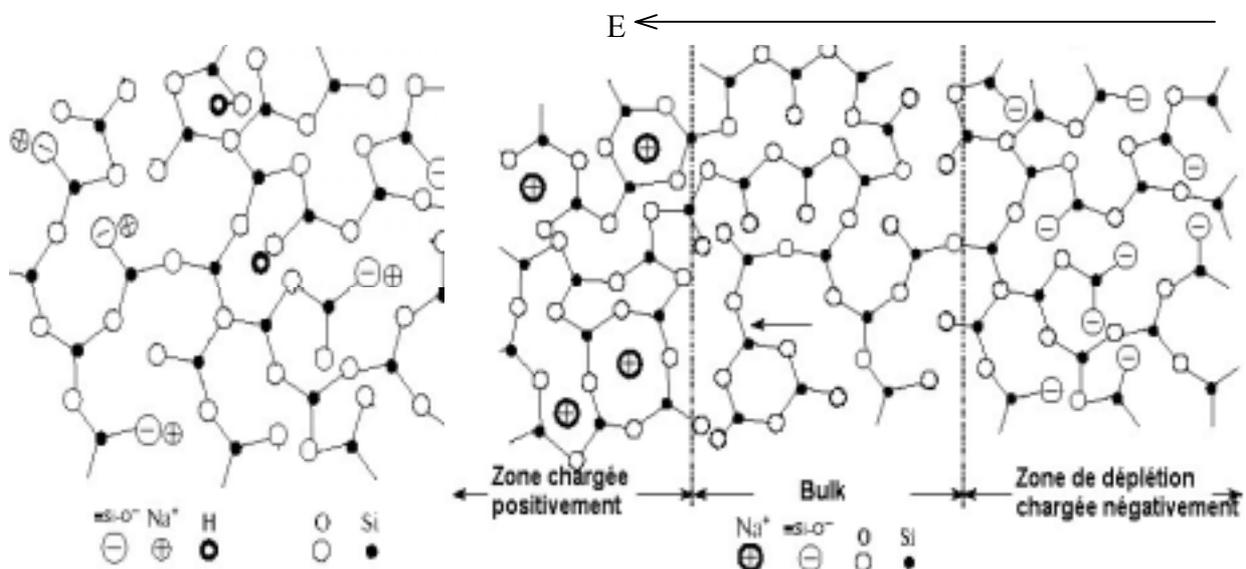


Figure 1 : représentation schématique de la matrice de silice vitreuse avant poling (gauche) et après poling (droite)

¹⁰ Le Calvez A., Thèse Université de Bordeaux – 1997 – "Etude par des méthodes d'optique non linéaires de milieux semi-organisés et amorphes"

¹¹ Xue Ming L. et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) pp4881-4883

¹² Xue Ming L. et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) pp4069-4076

Dans le cas de matériau possédant des entités hyperpolarisables à fort moment dipolaire (matériau polymère organique par exemple), la réorientation de ces dipôles sous l'action du champ statique peut également être à l'origine de la susceptibilité d'ordre 2. Dans le cas des verres de silice, ces entités peuvent être les liaisons Si-O⁻¹³.

Les deux mécanismes invoqués conduisent à la rupture de l'isotropie optique macroscopique du verre. Ainsi, la symétrie adoptée a priori est une symétrie axiale confirmée lors de la caractérisation non linéaire du verre polé par la technique des franges de Maker. A l'heure actuelle, les mécanismes donnant lieu à la GSH dans les verres polés sont toujours discutés et, bien que la contribution de la susceptibilité d'ordre trois soit confirmée, il n'a toujours pas été possible de mettre en évidence le rôle de la réorientation.

C'est à partir de ce modèle de mécanisme que s'est construit notre axe de recherche. En effet, du point de vue du chimiste, il est intéressant de pouvoir combiner dans un même matériau vitreux une non linéarité d'ordre trois importante, et une hyperpolarisabilité microscopique forte ainsi que le contrôle de la quantité d'espèces ioniques mobiles.

2 Objectif : réalisation d'un dispositif électro-optique en technologie planaire

2-1 Principe

Le but est de développer à terme un commutateur électro-optique basé sur l'effet Pockels. L'architecture du dispositif est un interféromètre de type Mach Zehnder (**figure 2**). Le signal sous forme d'onde électromagnétique est séparé dans les deux bras de même longueur de l'interféromètre. Dans l'un des bras de l'interféromètre est placé le dispositif électro-optique. L'application du champ électrique modifie l'indice de réfraction, donc la vitesse de propagation de l'onde dans l'un des bras par rapport à l'autre. Il se produit donc un déphasage entre les deux signaux qui module le signal optique lors de la recombinaison de l'onde à la sortie des deux bras (modulateur optique). Lorsque le déphasage est égal à π , nous obtenons une commutation optique.

¹³ Nazabal V. et al, *J. Appl. Phys.*, **88** n°11 (2000) pp6245-6251

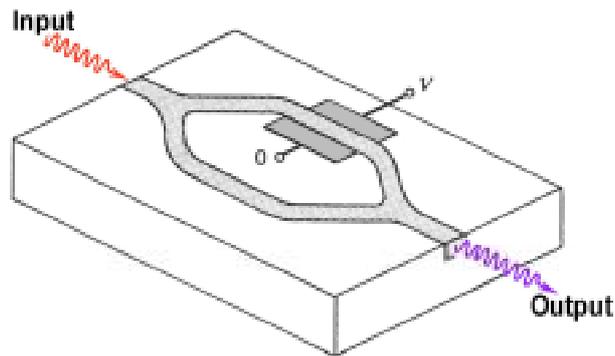


Figure 2 : représentation schématique d'un modulateur électro-optique de type interféromètre Mach Zehnder intégré

La tension correspondante appliquée est notée V_{π} . Elle est définie par :

$$V_{\pi} = \frac{e \lambda_0}{L n^3 r}$$

- avec e distance entre les électrodes
- L la longueur des électrodes
- λ_0 la longueur d'onde (typiquement $1,55 \mu\text{m}$)
- n l'indice de réfraction du matériau
- r le coefficient électro-optique du matériau

L'ordre de grandeur de V_{π} doit être de quelques volt pour atteindre des bandes passantes de l'ordre du GHz et aussi limiter les effets capacitifs du système. Pour obtenir cet ordre de grandeur de V_{π} , il est optimal d'avoir des matériaux ayant des coefficients électro-optique au moins de l'ordre de 1pm/V .

2-2 Cahier des charges du commutateur optique

Ce dispositif est réalisé en technologie planaire pour des raisons de compacité et de guidage. La partie active du dispositif est présentée en coupe ci-dessous (**figures 3**). Il s'agit d'un guide confiné, enterré, réalisé sur substrat de silicium. Le système est conçu pour fonctionner en régime monomode aux longueurs d'ondes des télécommunications optiques. L'onde est guidée au niveau

du cœur de section carrée. Les caractéristiques du guide sont rappelées dans le **tableau 2**. Le guide sera déposé sur un substrat de silicium qui servira d'électrode. Une électrode de commande de type métallique sera déposée sur le guide.

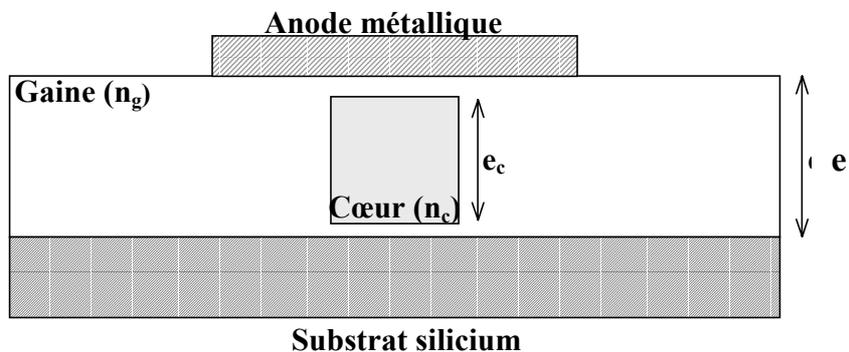


Figure 3a : coupe de la partie active du modulateur électro-optique

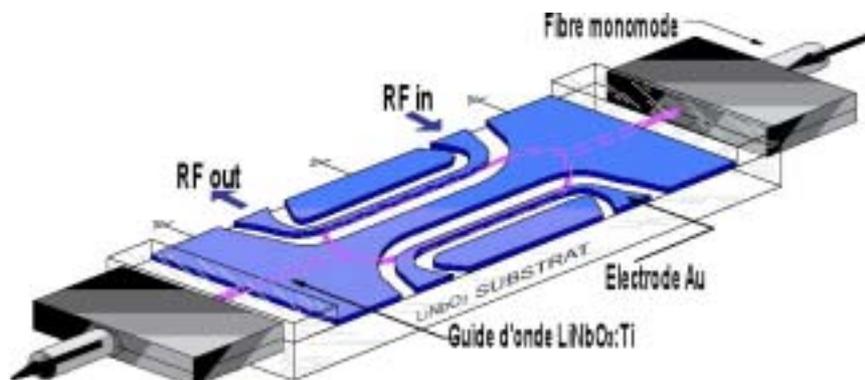


Figure 3b : schéma d'un modulateur électro-optique commercial basé sur le matériau LiNbO₃

	Notation	Définition	Valeur
Source	λ	Longueur d'onde	1,3 à 1,6 μ m
Géométrie	e_c	épaisseur du guide	5 à 8 μ m
	e	épaisseur totale	<50 μ m
Indices optiques	n_g	Indice de gaine	$\Delta n = n_g - n_c \approx 0,75\%$
	n_c	Indice de cœur	
Temps	τ	Temps de réponse	\approx ns
Propriété non linéaire	r	Coefficient EO	>1pm/V
Pertes de propagation			<0,1dB/cm
Stabilité thermique	T	Température	-40<T<+80°C

Tableau 2 : spécifications techniques nécessaires à un modulateur électro-optique planaire

2-3 Exemples

2-3-1 Cristaux

La première observation de génération de second harmonique a été réalisée à l'aide d'un cristal de quartz¹⁴ irradié par le premier type de laser visible (laser à rubis). Depuis, de nombreux autres matériaux cristallins inorganiques non centrosymétriques ont été étudiés (**tableau 3**). Le principal avantage de ce type de matériau est la valeur très élevée du coefficient ONL. Par contre ces matériaux ont de nombreux inconvénients : le coût d'élaboration, la fragilité et surtout la difficulté de développer ces matériaux sous forme de couche mince et de guide d'onde en vue de l'application recherchée.

Matériau ¹⁵	Symétrie ponctuelle	d_{ij} (pm/V) $\lambda=1,064\mu\text{m}$	Domaine de transmission (nm)	Seuil de dommage optique (GW/cm ²)
Quartz (SiO ₂)	32	$d_{11} = 0,30$	350 – 1500	1,2
LiNbO ₃	3m	$d_{31} = -5,95$ $d_{33} = 34,40$ $d_{22} = 2,76$	350 – 4500	0,1
KDP (KH ₂ PO ₄)	$\bar{4}2m$	$d_{36} = 0,39$	200 – 1500	1,0
KTP (KTiOPO ₄)	mm2	$d_{33} = 13,70$ $d_{32} = 5,00$ $d_{31} = 6,50$	350 – 4500	0,7
ADP (NH ₄ H ₂ PO ₄)	$\bar{4}2m$	$d_{36} = 0,53$	200 – 1200	0,4
β -BBO (β -BaB ₂ O ₄)	3m	$d_{31} = 0,16$ $d_{22} = 2,22$	190 – 3500	4,6

Tableau 3 : coefficients non linéaires d_{ij} de cristaux usuels

Le cristal actuellement le plus largement utilisé dans les dispositifs électro-optique est le niobate de lithium (LiNbO₃) (**figure 4**) dont les caractéristiques techniques sont rappelées dans le **tableau 4**.

¹⁴ Franken P.A. et al, *Phys. Rev. Lett.*, 7 (1961), pp118-120



Figure 4 : modulateur électro-optique basé sur LiNbO₃ de la société Pirelli™

	Modulateur inorganique
Fabriquant	Pirelli
Matériau	LiNbO ₃
Coefficient EO	~30pm/V
Longueur d'onde	1,53µm
Vπ	~3V
Bande passante	40GHz
Perte par couplage optique	6dB

Tableau 4 : caractéristiques techniques d'un modulateur électro-optique commercial basé sur le matériau LiNbO₃

2-3-2 Polymères organiques

Les matériaux polymères organiques sont la deuxième grande famille de matériaux susceptibles de concurrencer les cristaux non linéaires. Ces polymères ont une structure vitreuse et présentent des propriétés optiques non linéaires après un traitement de poling, comme les verres inorganiques. Ces matériaux sont constitués d'une matrice type 'hôte' (typiquement le polyméthacrylate de méthyl PMMA ou le polycarbonate PC) stable thermiquement, et d'un chromophore (disperse red one DR1 par exemple **figure 5**) fortement hyperpolarisable et qui soit stable à la fois chimiquement et thermiquement. La matrice polymère est choisie en fonction de la compatibilité chimique avec le chromophore (par exemple la solubilité ou la présence de groupements terminaux permettant de former des liaisons avec la matrice hôte). Jusqu'à présent le challenge de ce type de matériau consistait à conserver les propriétés non linéaires au cours du temps. En effet, ces matériaux organiques sont le plus souvent optiquement (dégradation du chromophore) et thermiquement (T_g proche de 100°C pour la matrice polymère) instables. C'est sur ces points que porte la majeure partie des recherches. Ainsi, récemment les premiers composants de type

¹⁵ Dmitriev V. G. et al, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer – Verlag (1991) Berlin

modulateurs électro-optiques ont été commercialisés (**figure 6**). Les caractéristiques optiques sont très proches de celles du niobate de lithium (**tableau 5**).

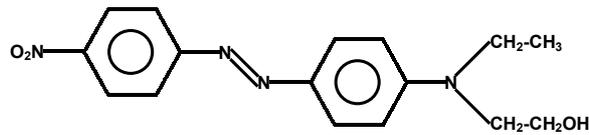


Figure 5 : chromophore couramment utilisé (DR1)



Figure 6 : modulateur électro-optique basé sur un matériau polymère de la société Pacific Wave Industries Inc

	Modulateur inorganique¹⁶
Fabriquant	Pacific Wave Industry Inc
Matériau	Copolymère CLD-1/APC
Coefficient EO	~100pm/V
Longueur d'onde	1,3-1,5µm
Vπ	~4V
Bande passante	40GHz
Perte par couplage optique	6dB

Tableau 5 : caractéristiques techniques d'un modulateur électro-optique commercial basé sur le matériau polymère

2-3-3 Verres inorganiques

Depuis la découverte du poling et de la génération de second harmonique dans les fibres, plusieurs équipes ont mis au point des dispositifs électro-optiques. Nous présentons dans cette partie le résultat d'une de ces équipes¹⁷. Le dispositif repose sur un interféromètre de type Mach-Zehnder. Le dispositif a une structure de type planaire avec deux guides d'onde placés en parallèle. Sur l'un des guides, il a été disposé une couche d'or (anode). Les guides sont déposées sur du silicium (cathode) (**figure 7**). La longueur totale de l'interféromètre est de 36cm, et l'épaisseur sur l'un des bras est de 36µm. Les conditions de poling sont : T=300°C ; U=4kV ; t=2h. Les

¹⁶ Datong C. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **70** n°25 (1997) pp3335-3337

caractéristiques optiques sont présentées dans le **tableau 6**. Un tel dispositif ne peut pas rivaliser avec ceux disponibles actuellement dans le commerce. Ainsi, malgré le coût relativement faible, la silice, après un traitement de poling, a un coefficient électro-optique trop faible. Il faudrait améliorer ce coefficient d'au moins deux ordres de grandeur.

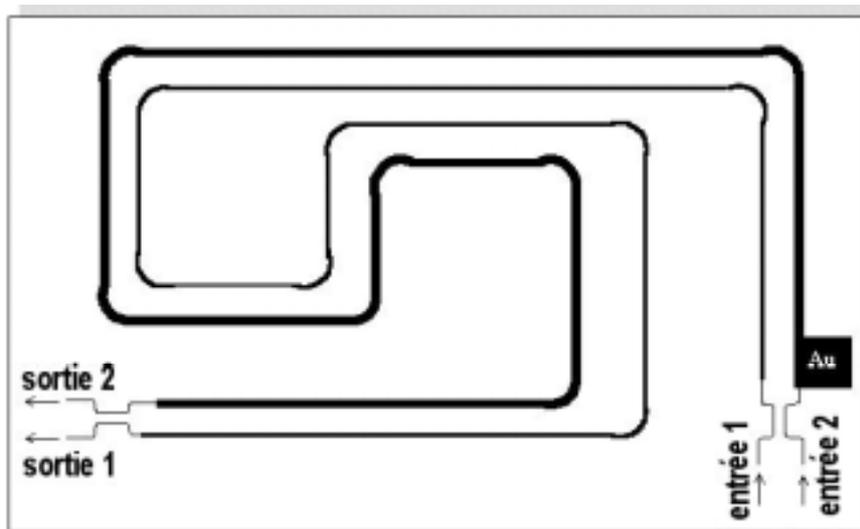


Figure 7 : coupe du dispositif électro-optique basé sur de la silice vitreuse polée (75mm × 60mm ; e=36µm)

	Modulateur inorganique
Fabriquant	NTT Opto-electronics Lab
Matériau	Silice/ silice dopée Ge
Coefficient EO	~0,02pm/V
Longueur d'onde	1,55µm
Vπ	~1000V
Bande passante	~10MHz
Perte par couplage optique	4dB

Tableau 6 : caractéristiques techniques d'un modulateur électro-optique de laboratoire constitué par de la silice dopée germanium polée

¹⁷ Abe M. et al, *Electr. Lett.*, **32 n°10** (1996) pp893-894

3 Bibliographie - Etat du problème de GSH dans les verres polés

3-1 Rappel historique

Les premières expériences de polarisation d'un milieu amorphe sont le fruit du hasard. La première observation de génération de second harmonique a été observée par Sasaki Y. et al¹⁸ dans une fibre de silice dont le cœur est dopé au germanium. La polarisation est induite par l'illumination par un laser Nd : YAG ($\lambda=1,064\mu\text{m}$; puissance crête 0,8kW) pendant plusieurs heures. Le rapport de conversion est de l'ordre de 1%. Quelques années plus tard, l'expérience a été reprise par Österberg U.¹⁹ et Margulis W.²⁰ sur des fibres de silice dopées au germanium et irradiées par un laser Nd : YAG ($\lambda=1,064\mu\text{m}$; puissance crête 0,5-1kW ; $\tau=50\text{ps}$). Le rapport de conversion est bien supérieur et de l'ordre de 5%. A partir de ces expériences, des modèles ont été élaborés afin d'expliquer la GSH dans un verre. Ainsi, Stolen R.H. et Tom H.W.K.²¹ ont proposé un modèle expliquant l'apparition de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, dans le verre. Ce modèle est basé sur la création d'un champ électrique statique $E_{dc}(0)$ dans le matériau. La susceptibilité non linéaire d'ordre 2 effective provient de l'interaction entre la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$ et le champ statique selon l'équation :

$$\chi^{(2)} \propto \chi^{(3)} \times E_{dc}(0)$$

Le champ électrique statique est créé par l'interaction entre l'onde fondamentale et l'onde harmonique. Il est de faible intensité et estimé à environ 100V/m. Cette interaction crée une périodicité du $\chi^{(2)}$ correspondant à la condition d'accord de phase nécessaire pour observer une intensité en second harmonique suffisante.

Mais ce modèle a été remis en cause par Mizrahi V. et al²². En effet, par l'intermédiaire d'un champ statique externe, tout en conservant l'irradiation de la fibre de silice dopée au germanium, ils ont détruit la périodicité du $\chi^{(2)}$ et la condition d'accord de phase dans la fibre optique. Néanmoins, la GSH persiste dans le matériau et elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans les résultats précédents.

¹⁸ Sasaki Y. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **39 n°6** (1981) pp466-468

¹⁹ Österberg U. et al, *Opt. Lett.*, **11 n°8** (1986) pp516-518

²⁰ Margulis W. et al, *Opt. Lett.*, **12 n°1** (1987) pp57-59

²¹ Stolen R.H. et Tom H.W.K., *Opt. Lett.*, **12 n°8** (1987) pp585-587

²² Mizrahi V. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **53 n°7** (1988) pp557-558

Finalement, un modèle basé sur l'effet voltaïque proposé par Dianov E.M. et al²³ montre que le champ électrique induit est de l'ordre de 10⁶V/mm et correspond à la création de photocharges (défauts ionisés par irradiation laser et absorption un ou deux photons) dans la fibre. Ce champ peut induire une susceptibilité d'ordre deux effective via la susceptibilité d'ordre trois selon l'expression précédente. Du point de vue microscopique, la formation de photocharges correspond à la création de centres colorés GeE' dans la fibre de silice dopée au germanium²⁴.

Myers R.A. et al²⁵ est le premier à mettre en évidence la GSH dans un verre de silice massif traité par poling thermique. Par la technique des franges de Maker, il mesure une susceptibilité $\chi^{(2)} \approx 1 \text{ pm/V}$ soit 20% du $\chi^{(2)}$ de LiNbO₃. Un modèle est proposé par Kazanski P.G. et al²⁶ où la migration d'impuretés cationiques (Na⁺ et H⁺) dans le verre est responsable du champ statique induit dans le matériau. Cette migration correspond à l'écrantage du champ électrique externe lors du poling. La même année, Mukherjee N. et al²⁷ proposent une évolution au modèle cité précédemment, inspiré des résultats obtenus dans des polymères²⁸. Ils suggèrent l'orientation de dipôles (entité Si-O⁻) sous l'action du champ local E_ℓ . La susceptibilité non linéaire d'ordre 2 effective peut s'écrire :

$$\chi^{(2)} \propto \frac{N\mu^*\beta^*}{kT} \times E_\ell$$

où E_ℓ est le champ local

N est le nombre de dipôles par unité de volume

β^* est l'hyperpolarisabilité moléculaire effective

μ^* est le moment dipolaire effectif des liaisons considérées

k est la constante de Boltzmann

T est la température

A partir d'un simple calcul, la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux d'après le modèle de migration de charges est du même ordre de grandeur que celle calculée à partir du modèle de réorientation ($\chi^{(2)} \approx 0,1 \text{ pm/V}$). De ce fait, il semble assez difficile de pouvoir décorréler

²³ Dianov E.M. et al, *Sov. J. Quant. Elect.*, **19** n°5 (1989) pp575-576

²⁴ Hosono H. et al, *Phys. Rev. B*, **46** n°18 (1992) pp11445-11451

²⁵ Myers R.A. et al, *Opt. Lett.*, **16** n°22 (1991) pp1732-1734

²⁶ Kazansky P.G. et al, *Opt. Com.*, **110** (1994) pp611-614

²⁷ Mukherjee N. et al, *J. Opt. Soc B*, **11** n°4 (1994) pp665-669

²⁸ Chemla D.S et Zyss J., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press (1987)

l'un ou l'autre des mécanismes. Mais bien que les valeurs soient très proches, le mécanisme de migration de charges est largement invoqué dans la majorité des publications.

Un modèle inspiré des résultats obtenus sur des matériaux polymères organiques polés permet, à partir de l'analyse des franges de Maker, de prévoir le mécanisme responsable de la GSH. La technique des franges de Maker est la seule technique de caractérisation non linéaire qui permette de mesurer des coefficients non linéaires aussi faible dans les verres polés. Ainsi, Singer K.D. et al²⁹ d'une part, et Le Calvez A. et al³⁰ d'autre part proposent d'étudier le rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$. Si le

rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ est égal à $\frac{1}{3}$, à la fois la migration de charges et la réorientation d'entités polaires peuvent intervenir indistinctement dans le mécanisme de GSH. Toutefois, dans le cas de la réorientation, le couplage entre μ^* et E_{dc} est très faible. Par contre, si le rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ est inférieur à $\frac{1}{3}$, alors le mécanisme réorientationnel est prépondérant (fort couplage entre μ^* et E_{ℓ}).

Nous résumons dans la suite de cet état de l'art, les résultats récents (1999-2001) publiés relatifs à la génération de second harmonique dans les verres polés. Cette présentation classe par ordre chronologique les résultats obtenus en fonction du matériau (silice, tellurites, chalcogénures).

3-2 Cas de la silice vitreuse (verres massifs, fibres et couches minces)

La présentation bibliographique se fait à partir des équipes internationales travaillant sur le poling de verres inorganiques. Elle expose les différentes techniques de poling et les caractérisations des matériaux polés (épaisseur de la strate non linéaire, simulation des franges de Maker, $\chi^{(2)}$). Ces équipes sont :

- Trois équipes américaines dont les principaux représentants sont Myers R.A., Brueck S.R.J., Mukherjee N., Alleys T. Pureur D. et Margulis W. Les principaux résultats portent sur la caractérisation des verres de silice vitreuse massifs polés. Ils ont été parmi les premiers à mettre en évidence la GSH dans de la silice vitreuse pure. La valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ est de l'ordre de 1pm/V. Ils ont montré que le signal était limité à une petite zone de 5 à

²⁹ Singer K.D. et al, *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **4** (1987) pp968-976

³⁰ Le Calvez A. et al, *Bragg Grating, Photosensitivity, and Poling in Glass Fibers and Waveguides: Applications and Fundamentals*. Technical Digest, Postconference Ed. Opt. Soc. Am., Washington, DC, USA; (1997) pp p.342-345

15µm d'épaisseur du côté de l'anode. Ils ont estimé le champ électrique induit à 10^8 - 10^9 V/m. La caractérisation de la strate non linéaire est faite par la technique des franges de Maker⁸, par attaque chimique de la zone polée^{31,32}, et par AFM³³. Une étude intéressante a porté sur le suivi *in situ* du poling par la mesure du signal de second harmonique et surtout par la mesure du courant. Ils ont ainsi mis en évidence la migration de charges dans le matériau. Ils ont montré, par le calcul de la mobilité μ , la présence d'au moins deux porteurs de charges différents (Na^+ et H^+). Notons l'idée astucieuse suggérée par Pureur D. et al³⁴ qui propose, à l'aide de prismes accolés à l'échantillon étudié, de lever toute ambiguïté sur la valeur des coefficients non linéaires lors de la mesure des franges des Maker. Cette technique a été reprise et employée lors de cette thèse.

- Une équipe anglaise dont les principaux représentants sont Kazansky P.G., Russell P.St.J. et Pruneri V. C'est l'une des équipes les plus prolifiques. Leurs recherches portent sur l'étude à la fois des verres massiques de silice vitreuse et des fibres de verre. Ils ont développé différents protocoles de traitement de poling (injection de charges dans le verre³⁵, poling thermique d'une fibre³⁶, poling sous vide³⁷, influence du temps, de la température et de la tension lors du traitement de poling³⁸). Ils ont étudié l'influence du taux en impuretés Na^+ et OH^- dans de la silice vitreuse massique³⁹. Ainsi, pour une silice vitreuse avec une forte concentration en ions OH^- (>100ppm), ils ont obtenu une susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)} > 1\text{pm/V}$. Notons une expérience intéressante d'imagerie de la strate non linéaire à l'aide de la technique LIPP⁴⁰ (Laser Induce Pressure Probe). Ils ont montré qu'il existait une zone de déplétion chargée négativement du côté de l'anode, en accord avec le modèle de migrations de charges qu'ils ont proposé.

- Une première équipe japonaise dont les principaux représentants sont Fujiwara T., Matsumoto S. et Khaled J. Elle a permis de relancer la course aux matériaux vitreux polés ayant un fort $\chi^{(2)}$. En effet, ils ont réussi, grâce à un poling optique assisté par irradiation laser, à obtenir près de 3pm/V dans un verre de silice et de germanium ($84\%\text{SiO}_2 - 16\%\text{GeO}_2$)⁴¹. Ils réalisent un poling optique par irradiation dans la bande d'absorption du matériau vers 6eV. Cette bande correspond à des centres

³¹ Margulis W. et al, *Lett. Nature*, **378 n°14** (1995) pp699-701

³² Margulis W. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **76 n°18** (2000) pp2496-2498

³³ Alley T.G. et al, *Opt. Lett.*, **23 n°15** (1998) pp1170-1172

³⁴ Pureur D. et al, *Opt. Lett.*, **23 n°5** (1998) pp588-590

³⁵ Kazansky P.G. et al, *Elect. Lett.*, **18 n°9** (1993) pp693-695

³⁶ Kazansky P.G. et al, *Elect. Lett.*, **19 n°10** (1994) pp701-703

³⁷ Kazansky P.G. et al, *Elect. Lett.*, **30 n°16** (1994) pp1345-1347

³⁸ Kazansky P.G. et al, *Opt. Lett.*, **21 n°7** (1996) pp468-470

³⁹ Pruneri V. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **74 n°18** (1999) pp2578-2580

⁴⁰ Pruneri V. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **74 n°17** (1999) pp2423-2425

⁴¹ Fujiwara T. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **71 n°8** (1997) pp1032-1034

colorés de type GeE' et GeC. Ainsi, cette irradiation permet de créer des paires électrons – trous qui, sous l'action du poling thermique, viennent renforcer le champ statique induit. Ils ont étendu leur étude à des verres plus concentrés en GeO₂ (80%SiO₂ – 20%GeO₂ et 50%SiO₂ – 50%GeO₂) sous forme de couche mince⁴². Grâce aux couches minces (épaisseur de l'ordre de 1µm) et à la technique de poling décrite précédemment, ils parviennent à des valeurs de $\chi^{(2)} \approx 12 \text{ pm/V}$ pour la composition la plus riche en GeO₂. De plus, ils estiment que la conservation du $\chi^{(2)}$ est de l'ordre de plusieurs années. Mais récemment, ils ont montré la présence de cristallites dans leurs matériaux polés⁴³. Ces cristallites seraient dérivées de la structure de la cristobalite. Ces cristallites seraient, en fait, à l'origine de l'augmentation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 via l'exaltation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 $\chi^{(3)}$.

Il convient de mentionner que cette équipe est la seule à publier des valeurs de coefficients non linéaires aussi élevées. Il convient d'être critique par rapport à ces résultats expérimentaux et à la rigueur témoignée par ces auteurs dans leurs protocoles expérimentaux. Ce manque de rigueur vient tout d'abord de la calibration de leurs mesures qui est faite sur le quartz ($d_{11} = 0,5 \text{ pm/V}$ près de deux fois la valeur réelle $d_{11} = 0,3 \text{ pm/V}$) et ensuite du modèle employé lors de la simulation des franges de Maker (cf. **partie 4**).

Une deuxième équipe japonaise dont les principaux représentants sont Qiu M. et Imai H. ont concentré leurs travaux dans l'étude des paramètres du traitement de poling thermique (température, tension, concentration en impuretés) de la silice vitreuse. Ils ont montré que le poling par contact des électrodes était plus efficace que le poling de type corona⁴⁴ (technique qui nécessite une pointe métallique placée à quelques mm de la surface du verre et est principalement employée pour le poling de polymères). Ils ont tenté d'améliorer la réponse en GSH par l'ajout lors du traitement de poling d'ions (Na⁺, F⁻ et OH⁻)^{45,46}. Le dopage avec des anions est plus efficace que le dopage avec des cations. Les valeurs de $\chi^{(2)}$ n'excèdent pas 0,3pm/V. Ils ont enfin étudié l'influence de la température, du temps et de la tension lors du traitement de poling^{47,48}. Les résultats obtenus confortent le modèle de migration de charges et la création d'un champ électrique statique dans le matériau.

⁴² Khaled J. et al, *J. Appl. Phys.*, **87** n°5 (2000) pp2137-2141

⁴³ Matsumoto S. et al, *Opt. Mat.*, **18** (2001) pp19-22

⁴⁴ Xu Z. et al, *Opt. Com.*, **174** (2000) pp475-479

⁴⁵ Qiu M. et al, *Opt. Com.*, **172** (1999) pp97-101

⁴⁶ Qiu M. et al, *J. Appl. Phys.*, **88** n°8 (1999) pp4666-4670

⁴⁷ Qiu M. et al, *Opt. Com.*, **189** (2001) pp161-166

⁴⁸ Qiu M. et al, *Opt. Rev.*, **8** n°3 (2001) pp159-162

• Deux équipes françaises dont les principaux représentants sont Nazabal V., Fargin E., Le Calvez A. d'une part et Quiquempois Y. et Martinelli G. d'autre part. Leurs travaux ont porté sur l'étude de la silice vitreuse en GSH. Ils ont pu mettre en évidence, du côté de l'anode, la réorientation de bouts de chaînes de type Si-O⁻, sans toutefois démontrer l'importance de ce mécanisme dans la GSH^{49,50}. Ils ont également poursuivi la prospective de nouveaux systèmes vitreux (verre phosphates et tellurites) actifs en GSH.

Il est important de noter que le nombre de publications relatives à la GSH dans les verres polés est en nette diminution depuis l'année 2000. Cette tendance peut s'interpréter par le consensus quant aux mécanismes expliquant la GSH et surtout par la difficulté à dépasser le seuil de 1pm/V dans les verres polés. En effet, tant que les verres n'offriront pas de susceptibilité non linéaire d'ordre deux supérieure à 1pm/V, ils ne pourront pas concurrencer les matériaux déjà employés en optoélectronique.

3-3 Cas des verres à base de TeO₂

En parallèle à la silice vitreuse, les verres de la famille des tellurites ont été étudiés. Les premiers verres à base d'oxyde de tellure étudiés sont les verres du système Li₂O-Nb₂O₅-TeO₂ et Nb₂O₅-TeO₂^{51,52}. Le traitement de poling reste classique (poling thermique, U=1-4kV) malgré la fragilité de ces verres. Aucune valeur de $\chi^{(2)}$ n'a été publiée mais l'intensité du signal de second harmonique n'était pas négligeable. Le modèle mis en avant afin d'expliquer la GSH était celui de la réorientation des entités [TeO_n] dont le doublet non liant 5s² est très hyperpolarisable.

D'autres systèmes ont été également étudiés : les systèmes TeO₂-MgO-ZnO^{53,54}, TeO₂-Li₂O-Na₂O⁵⁵, TeO₂-ZnO-Na₂O⁵⁶ et TeO₂ ZnO⁵⁷. Les valeurs de $\chi^{(2)}$ varient de 0,1 à 0,3pm/V. Pour ces verres il existe une relation linéaire entre la température optimale de poling et la température de transition vitreuse du verre (la température de poling est environ 50°C inférieure à la température de transition vitreuse). Cette observation laisse suggérer que la relaxation structurale est étroitement

⁴⁹ Nazabal V. et al, *J. Synchrotron Rad.*, **8 n°2** (2001) pp788-790

⁵⁰ Nazabal V. et al, *J. Appl. Phys.*, **88 n°11** (2000) 6245-6251

⁵¹ Tanaka K. et al, *J Non Cryst. Solids*, **185** (1995) pp123-126

⁵² Tanaka K. et al, *J. Phys. Cond. Matter*, **12** (2000) L513-518

⁵³ Tanaka K. et al, *J. Appl. Phys.*, **79 n°7** (1996) pp3798-3800

⁵⁴ Tanaka K. et al, *J Non Cryst. Solids*, **203** (1996) pp49-54

⁵⁵ Narazaki A. et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81 n°10** (1998) pp2735-2737

⁵⁶ Narazaki A. et al, *J. Appl. Phys.*, **83 n°8** (1998) pp3986-3990

⁵⁷ Narazaki A. et al, *J. Appl. Phys.*, **85 n°4** (1999) pp2046-2051

liée à la GSH et conforte le modèle de réorientation qui semble prépondérant dans ces systèmes vitreux.

Plus récemment, le verre de composition 80%TeO₂-20%WO₃⁵⁸ présente la plus forte susceptibilité non linéaire d'ordre deux ($\chi^{(2)} \approx 2 \text{ pm/V}$) jamais obtenue dans des verres tellurites.

4 Cas des verres Chalcogénures

Récemment, de nouveaux matériaux de la famille des Chalcogénures ont été étudiés en GSH par polarisation thermique. Cette étude est motivée par les valeurs exceptionnelles des susceptibilités non linéaires d'ordre trois (**figure 8**)^{59,60}. Compte tenu des mécanismes invoqués pour expliquer la GSH dans les verres polés, ces verres sont potentiellement intéressants. Ainsi Quiquempois Y. et al⁶¹ ont étudié le verre de composition As₂S₃. Ils ont appliqué un traitement de poling thermique assisté par irradiation laser. Ils obtiennent un signal de second harmonique et estiment $\chi^{(2)} > 0,6 \text{ pm/V}$. Mais il semble que la réponse en GSH ne soit pas optimisée. Liu Q. et al^{62,63} ont étudié les verres du système Ge-As-S. La technique de polarisation est particulière car les échantillons sont à la fois polés thermiquement et irradiés par un faisceau d'électrons. Ils obtiennent un signal de second harmonique correspondant à une susceptibilité non linéaire d'ordre deux de $\chi^{(2)} \approx 0,8 \text{ pm/V}$. Ces verres chalcogénures commencent juste à être étudiés en GSH. Il semble qu'il faille optimiser à la fois la technique de poling et surtout trouver le bon système vitreux susceptible d'être employé dans un système électro-optique.

⁵⁸ Tanaka T. et al, *Opt. Lett.*, **25 n°4** (2000) pp251-253

⁵⁹ Cardinal T., Thèse Université de Bordeaux – 1997 – "Propriétés optiques non linéaires des verres borophosphates de titane et de niobium"

⁶⁰ Cardinal T. et al, *J. Non Cryst. Solids*, **256-257** (1999) pp353-360

⁶¹ Quiquempois Y. et al, *Electr. Lett.*, **36 n°8** (2000) pp733-734

⁶² Liu Q. et al, *Opt. Lett.*, **26 n°17** (2001) pp1347-1349

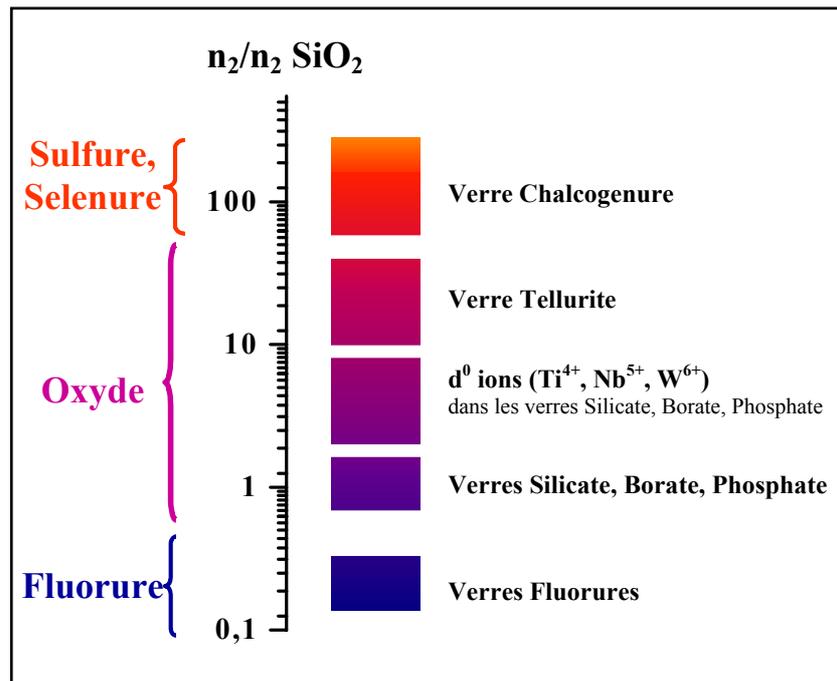


Figure 8 : comparaison des rapports des susceptibilités non linéaires d'ordre trois de différentes familles de verre⁵⁹.

⁶³ Liu Q. et al, *Opt. Com.*, **198** (2001) pp187-192

PARTIE 2 : DESCRIPTION DE LA CELLULE DE POLING

1 Introduction	31
<u>1-1 Description du premier montage</u>	31
<u>1-2 Schéma</u>	32
<u>1-3 Résultats</u>	34
2 Conception et mise en œuvre de la cellule	34
<u>2-1 Cahier des charges</u>	34
<u>2-2 Description du montage</u>	35
<u>2-3 Schéma</u>	37
<u>2-4 Description de la cathode</u>	40
<u>2-4-1 Description</u>	40
<u>2-4-2 Schéma</u>	41
<u>2-5 Mesure de courant</u>	43
<u>2-6 Résultats</u>	44

PARTIE 2 : DESCRIPTION DE LA CELLULE DE POLING

1 Introduction

Nous avons débuté cette étude en utilisant un premier appareillage de poling. Cet appareillage a servi à mener les toutes premières expériences de poling à l'I.C.M.C.B. Nous nous sommes immédiatement attachés à la réalisation d'un deuxième appareillage de poling plus polyvalent. Il doit en effet nous permettre de mener différentes expériences de poling : poling thermique, poling optique, poling sous vide, poling de couches minces...

Il existe peu de références relatives aux appareillages de poling dans la littérature. C'est un point qui n'est généralement pas détaillé. Nous avons donc conçu et mis au point un nouveau montage qui respecte au mieux le cahier des charges établis en collaboration avec Corning France SA. Ainsi l'appareillage mis au point résulte d'une étude approfondie sur la nécessité d'avoir un traitement de poling efficace.

1-1 Description du premier montage

L'appareil de poling utilisé été conçu à l'I.C.M.C.B. et expérimenté lors d'études précédentes¹.

L'enceinte est un tube de quartz (H=250mm, Ø=40mm) hermétiquement fermé aux extrémités afin de permettre des expériences sous vide primaire ou sous atmosphère d'argon. Le matériau est maintenu entre deux électrodes de laiton (cathode Ø=15mm, anode Ø=5mm, matériau polé Ø=20mm, e=1mm). Le chauffage se fait à partir d'un anneau chauffant, la température étant mesurée par deux thermocouples chromel – alumel et régulée par un Eurotherm™ de type 91E. La tension est assurée par un bloc puissance pouvant varier de 0 à 8kV. La trempe est effectuée par un flux d'air comprimé à température ambiante.

¹ Nazabal V., Thèse Université de Bordeaux – 1999 – "Génération de second harmonique dans des verres oxydes polarisés thermiquement"

1-2 Schéma

Le schéma présenté est un schéma de principe afin d'illustrer les expériences de poling, celles-ci sont réalisées sur ce montage en attendant la réalisation de l'appareil de poling optique (**figure 1**). La photo du montage est proposée sur les **figures 2**.

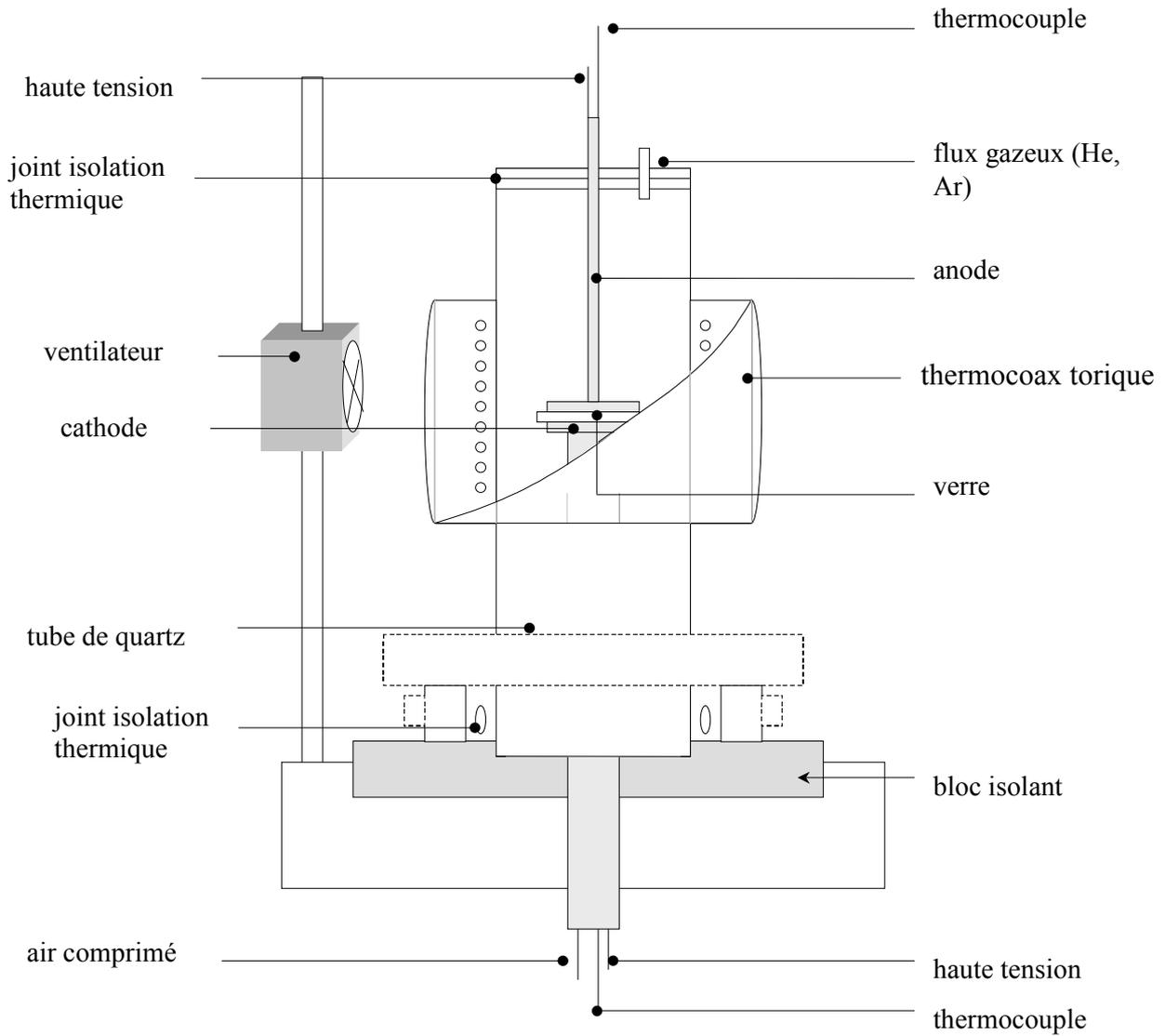


Figure 1 : schéma de principe détaillé du premier appareillage de poling utilisé



Figure 2a : photographie du premier appareillage de poling utilisé



Figure 2b : détail des électrodes (anode au-dessus, cathode au-dessous et manchon chauffant)

1-3 Résultats

Cet appareil nous a permis de nous familiariser avec la technique de poling et de mener une réflexion approfondie sur les points à améliorer en vue de réaliser un appareil plus performant. Le point principal que nous avons retenu est la nécessité de pouvoir mesurer le courant traversant l'échantillon lors du poling, et ceci afin d'optimiser les conditions de poling et d'accroître la réponse du matériau en génération de second harmonique.

2 Conception et mise en œuvre de la cellule

2-1 Cahier des charges

Nous avons débuté cette étude avec un cahier des charges strict afin de réaliser un dispositif expérimental le plus général et le plus polyvalent possible :

- Dimensions : L'appareil doit lors de son exploitation reposer sur une table optique. Il doit donc être de dimension relativement réduite. Les dimensions de l'appareil doivent cependant permettre de travailler sans contraintes. De plus, avec les hautes tensions appliquées et les températures atteintes, il doit garantir un maximum de sécurité à son utilisateur ainsi qu'aux personnes environnantes.
- Élément chauffant : Lors du traitement de poling, les températures de fonctionnement sont de l'ordre de 400°C au maximum au niveau de l'échantillon. Afin d'avoir un rendement plus élevé, un système de refroidissement peut être prévu afin de pouvoir effectuer une trempe en fin de traitement de poling.
- Haute Tension : En raison de la nature des matériaux étudiés (verres inorganiques), il serait intéressant d'utiliser des tensions importantes proches des limites de claquage de l'échantillon. Pour des raisons de sécurité nous limiterons la haute tension à 20kV au maximum.
- Pression : Afin d'étudier différentes voies pour le traitement de poling, l'étude en vide secondaire est retenue. Ce travail effectué sous vide permettrait également d'effectuer des mesures de courant de faibles intensités. Le dispositif expérimental doit être étanche et tenir jusqu'à un vide de l'ordre

de 1.10^{-5} mbar. De plus la localisation de l'appareillage sur une table optique nécessite l'utilisation d'un groupe de pompage totalement exempt d'huile.

- Mesure du courant : La mesure du courant rend possible le contrôle du traitement de poling. L'intensité attendue est de l'ordre du nA.
- Irradiation laser : Récemment de nouvelles techniques de poling ont vu le jour, et parmi elles, le poling assisté par irradiation. Cette nouvelle possibilité doit être envisagée à l'avenir et exploitée dans la cellule de poling.
- Sécurité maximale : Vu les types d'appareillages utilisés (haute tension, températures élevées, vide secondaire, laser), l'utilisation du dispositif expérimental doit être le plus sûr à la fois pour l'expérimentateur et pour les personnes amenées à travailler autour de l'appareillage.
- Budget : Le budget alloué est limité et il doit permettre de financer aussi bien la cellule de poling que les appareils nécessaires au fonctionnement.

2-2 Description du montage

La réalisation de l'appareil de poling optique repose sur la volonté de créer un montage polyvalent. Ainsi de nombreuses possibilités d'utilisations sont prévues : poling thermique, poling optique, poling sous vide et/ou sous atmosphère contrôlée, poling corona, mesure de courant. De plus la cellule doit être évolutive...

La cellule est de symétrie cylindrique en acier-inox de dimensions :

— H=200mm et \varnothing =150mm.

Ces dimensions sont suffisamment importantes pour assurer une bonne tenue mécanique à haute température (au maximum 600°C au centre du montage) et éviter tout problème de formation d'arc électrique lors de la mise sous tension (au maximum 20kV) lors du poling sous air. L'enceinte métallique fait office de cage de Faraday afin de limiter les perturbations électromagnétiques externes lors des mesures de courants.

Deux axes de visées sont prévus :

- un axe de visualisation qui permettra de régler et de contrôler l'expérimentation.
- un axe de visée pour l'irradiation de l'échantillon par la source laser U.V.

Les fenêtres sont, en verre ($\varnothing=140\text{mm}$, $e=8\text{mm}$ – *pyrex*) pour la visualisation de la manipulation, et en silice vitreuse ($\varnothing=25\text{mm}$, $e=2\text{mm}$ – Heraeus™ suprasil, transparence dans l'U.V. jusqu'à 250nm) pour le trajet de la source d'irradiation. Ces verres doivent assurer une bonne tenue mécanique (variation de pression $\pm 1\text{bar}$) et une bonne tenue thermique (poling thermique 600°C au maximum au niveau de l'échantillon).

Les électrodes sont en inconel pour assurer une bonne conductivité thermique (température jusqu'à 400°C au maximum au niveau de l'échantillon). Les électrodes ont un diamètre $\varnothing=10\text{mm}$, pour un échantillon de diamètre standard maximum $\varnothing=20\text{mm}$. La cathode est amovible (possibilité d'adapter une pointe corona).

Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un régulateur Eurotherm2416™ et d'un thermocouple chromel – alumel au niveau de l'échantillon. L'élément chauffant est un four réalisé sur mesure inclus dans la cathode.

La tension est assurée par une alimentation Brandenburg™ alphaIII 3707 délivrant, pour une haute tension maximale, 20kV et quelques mA. Tout le montage de poling optique est sécurisé et isolé électriquement. Il a été prévu de mesurer les courants traversant l'échantillon lors du poling afin d'en optimiser les conditions. Un picoampèremètre Keithley™13E488 est prévu à cet effet.

Il est enfin possible de contrôler l'atmosphère de la cellule de poling et travailler sous atmosphère classique (1 bar, air), sous atmosphère neutre (hélium, argon), voire de travailler sous vide (vide secondaire, 10^{-6}mbar). Pour ce dernier cas, une pompe *turbomoléculaire Hycone 60* de marque Leybold™ est utilisée dans un souci d'améliorer les conditions de poling et d'éviter le claquage de l'air lors de l'application de très hautes tensions électriques. La trempe du verre sous champ est quant à elle réalisée par refroidissement rapide par air comprimé à température ambiante.

L'irradiation de l'échantillon se fera sur un banc optique par un laser saphir titane doublé (accordable de 350 à 400nm). Il se fera par la tranche du verre polé, et selon une polarisation de l'onde incidente parallèle au champ électrique appliqué.

2-3 Schéma

Sur la **figure 3** une vue d'ensemble est proposée selon deux coupes. La photographie du montage définitif est proposée sur la **figure 4**. Le détail des légendes est le suivant :

① **Bâti**. Il est en acier-inox. La structure métallique permet d'assurer la sécurité du montage (elle est reliée à la terre) et elle fait office de cage de Faraday et évite les perturbations électromagnétiques externes gênantes lors de la mesure du courant. L'échelle est $\frac{1}{2}$ environ.

② **Socle**. L'ensemble du montage repose sur un socle en élastomère afin d'amortir au maximum la transmission des chocs et des vibrations à la table optique lors du fonctionnement. De plus la cellule est fixée à la table par trois vis (non représentées), qui assurent également la mise à la masse de l'enceinte métallique.

③ **Cathode** (sa description est largement détaillée dans le paragraphe suivant). Elle sert à la fois d'électrode, d'élément chauffant et de support pour le verre étudié.

④ **Anode**. L'anode est montée avec un ressort qui assure le contact entre les électrodes et l'échantillon, et, permet également de suivre la dilatation de l'échantillon lors de la montée en température.

⑤ **Isolant**. La traversée étanche se fait à l'aide d'une céramique isolante soudée à la cellule. Nous avons ajouté une translation verticale par le système d'une vis qui nous assure le bon positionnement de l'anode sur l'échantillon.

⑥ **Fenêtre optique**. Ce passage optique à travers des fenêtres en silice fondue permet l'irradiation de l'échantillon lors du poling assisté par irradiation.

⑦ **Hublot**. Cette ouverture permet d'accéder au cœur de la cellule et d'effectuer les manipulations. Il est constitué d'un verre de pyrex d'environ 8mm d'épaisseur.

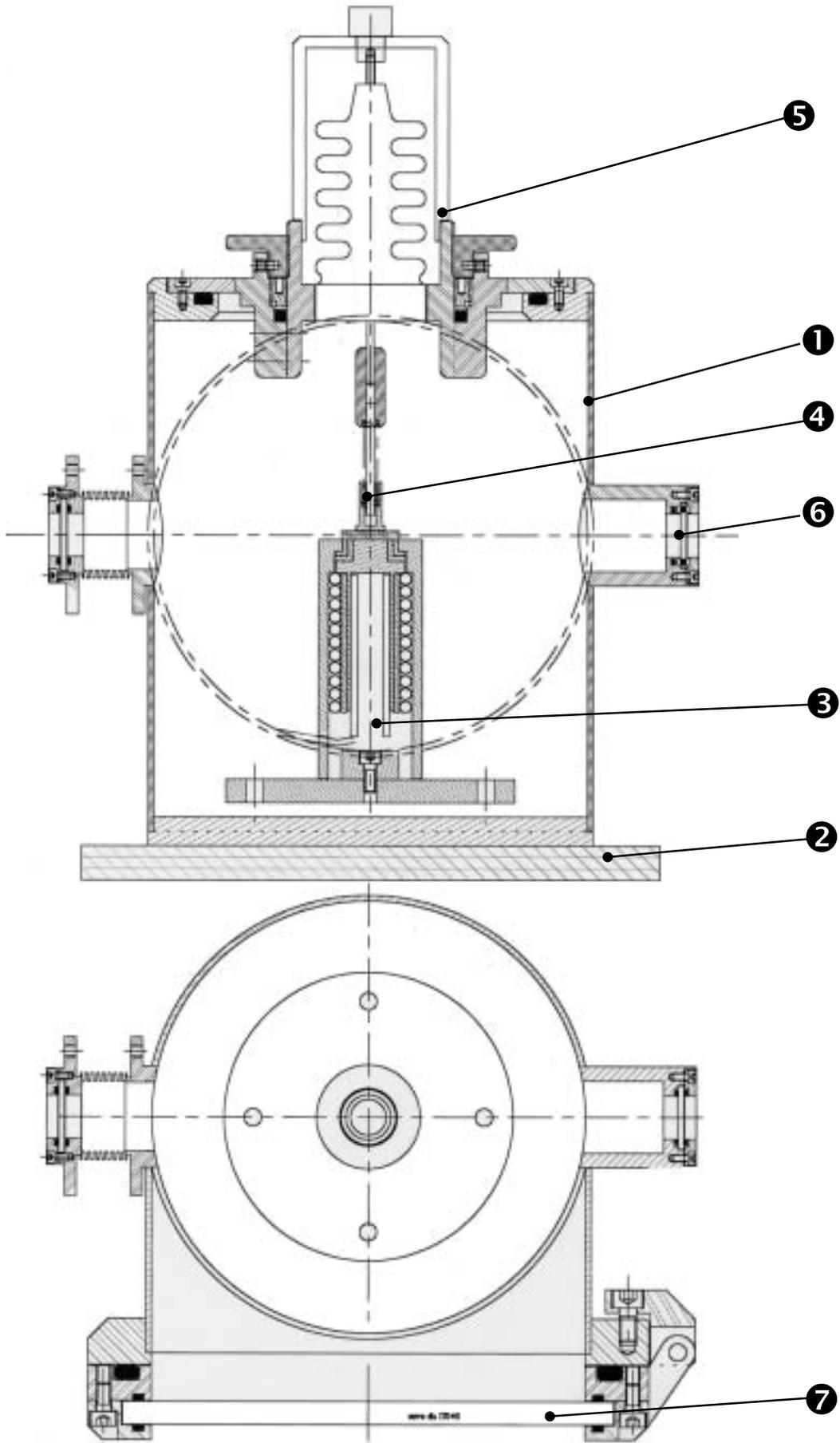


Figure 3 : coupe verticale (en haut) et transversale (en bas) du nouveau montage de poling – Echelle 1/2

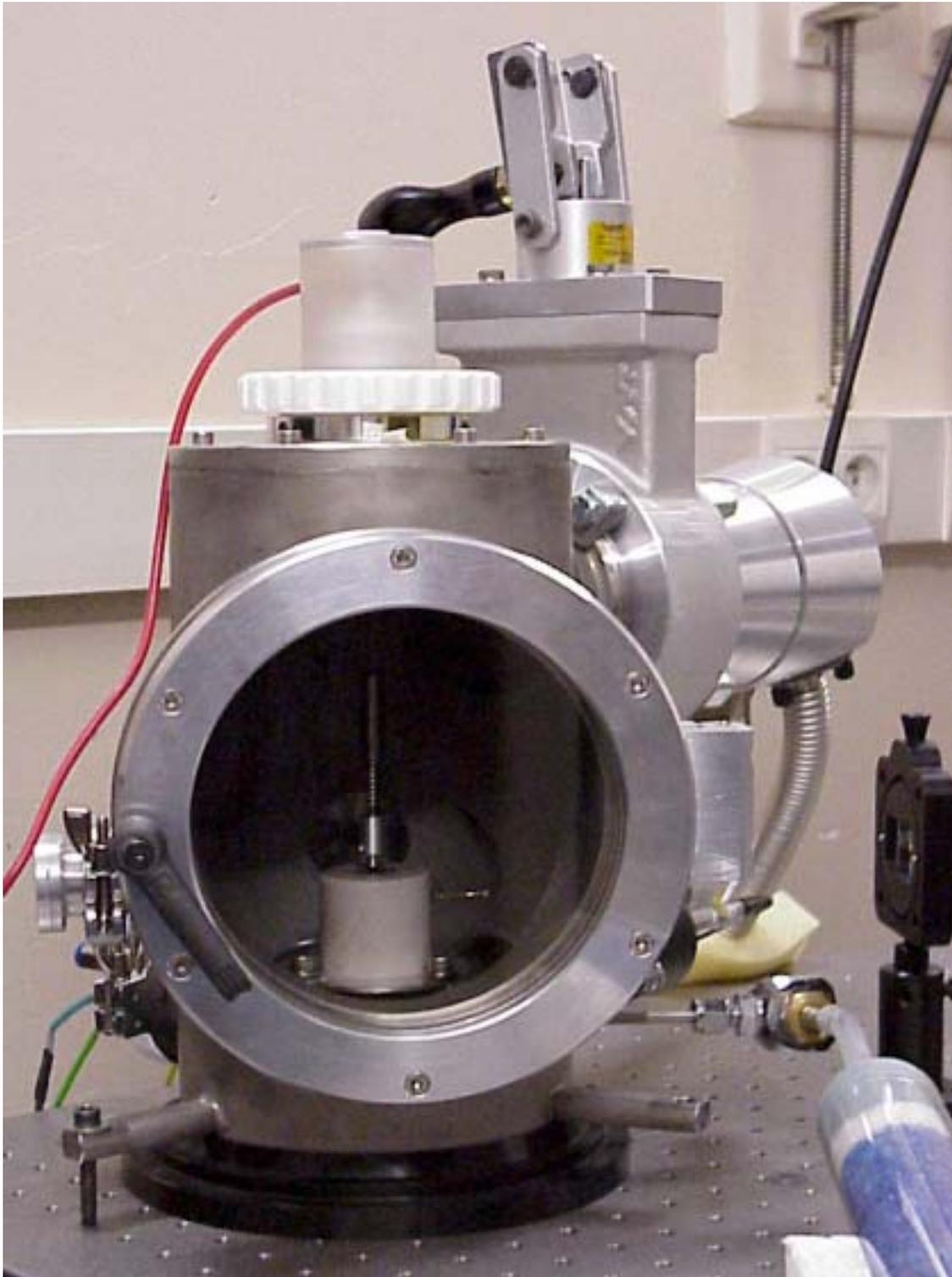


Figure 4 : photographie du nouveau montage de poling sur la table optique- Echelle ½

2-4 Description de la cathode

2-4-1 Description

L'embase est l'élément central de notre montage qui sert à la fois de support au matériau lors du traitement de poling, de four intégré et de cathode lors de la mesure de courant. Elle a été la pièce la plus difficile à réaliser.

Il a fallu tout d'abord sélectionner un matériau métallique pour servir de cathode. Nous recherchions un bon matériau à la fois bon conducteur électrique, bon conducteur thermique, inerte chimiquement et d'un coût relativement faible. Notre choix s'est porté sur deux matériaux (**tableau 1**) : Cuivre et Inconel 718 (alliage à base de nickel). Le cuivre était le matériau le plus intéressant, mais nous avons rencontré des problèmes d'oxydation à partir de 300°C. La tentative de passivation à l'aide d'une couche de platine déposée par voie électrochimique n'a rien donné. Nous nous sommes reportés sur l'inconel 718 qui a le principal avantage de rester stable, du point de vue chimique, jusqu'à 400°C. L'inconel est utilisé à la fois pour la cathode et pour l'électrode de garde.

Matériaux	Inconel 718	Cuivre
Masse volumique (g.cm ⁻³)	8,2	8,9
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K)	11	391
Conductivité électrique (10 ⁻⁶ Ω.m)	1,25	0,02
Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ °C)	15	17
Résistance à l'oxydation	++	--

Tableau 1 : quelques propriétés physiques de matériaux d'électrode à 25°C

Afin d'assurer une isolation électrique parfaite entre les différentes pièces métalliques, le choix s'est porté sur un isolant à base de stumatite. La stumatite est un silicate hydraté (pyrophyllite), qui a la propriété d'être usinable et permet la réalisation de pièces selon la géométrie désirée. Une fois la pièce cuite (traitement thermique jusqu'à 930°C qui assure la déshydratation et le frittage du matériau), le matériau présente des propriétés physiques remarquables et ceci, pour un coût relativement faible (**tableau 2**).

Matériaux	Stumatite	Macor [®]	Alumine frittée
Température maximale en utilisation (°C)	1150	980	1650
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,3	2,5	3,9
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K)	1,1	1,7	0,3
Conductivité électrique (10 ¹⁴ Ω.cm)	1	1	0,01
Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ °C)	3,2	9,3	7,2
Tension de claquage (kV.mm ⁻¹)	10	40	10
Porosité (%)	3	0	0
Usinabilité	++	++	--

Tableau 2 : quelques propriétés physiques de matériaux isolants à 25°C

Le chauffage est obtenu par un four type ‘doigt chauffant’ inclus dans la cathode métallique. Ce four a été créé au laboratoire. Il est constitué d’un double bobinage de Kanthal™ et alimenté par un générateur alternatif. La puissance moyenne est de 175W. Il permet d’atteindre une température d’environ 600°C au cœur de l’embase. Le chauffage de l’échantillon lors du traitement thermique est effectué par contact entre la cathode et l’échantillon. La température au niveau de l’échantillon est au maximum de 400°C. Un thermocouple incrusté dans la cathode assure la mesure de température.

Nous avons prévu la possibilité d’effectuer une trempe de l’échantillon à la fin du traitement de poling. Le refroidissement se fait à l’aide d’un enroulement métallique autour de la cathode. Il est alors possible de faire circuler un fluide (air) dans cet enroulement. Sous vide, la trempe est relativement lente, mais ce système est l’unique méthode que nous ayons trouvée efficace.

2-4-2 Schéma

Une photographie de la cathode est proposée sur la **figure 5**. Sur la **figure 6**, le détail de la cathode est le suivant :

- ① **Cathode.**
- ② **Stumatite.** Cette pièce permet l’isolation entre la cathode et l’anneau de garde.
- ③ **Electrode de garde.**
- ④ **Stumatite.**
- ⑤ **Refroidissement.**
- ⑥ **Stumatite.**
- ⑦ **Cathode.** La cathode a une forme tubulaire pour l’insertion du four et un chauffage efficace.
- ⑧ **Four.**
- ⑨ **Passage électrique.**
- ⑩ **Embase.**



Figure 5 : photographie de la cathode

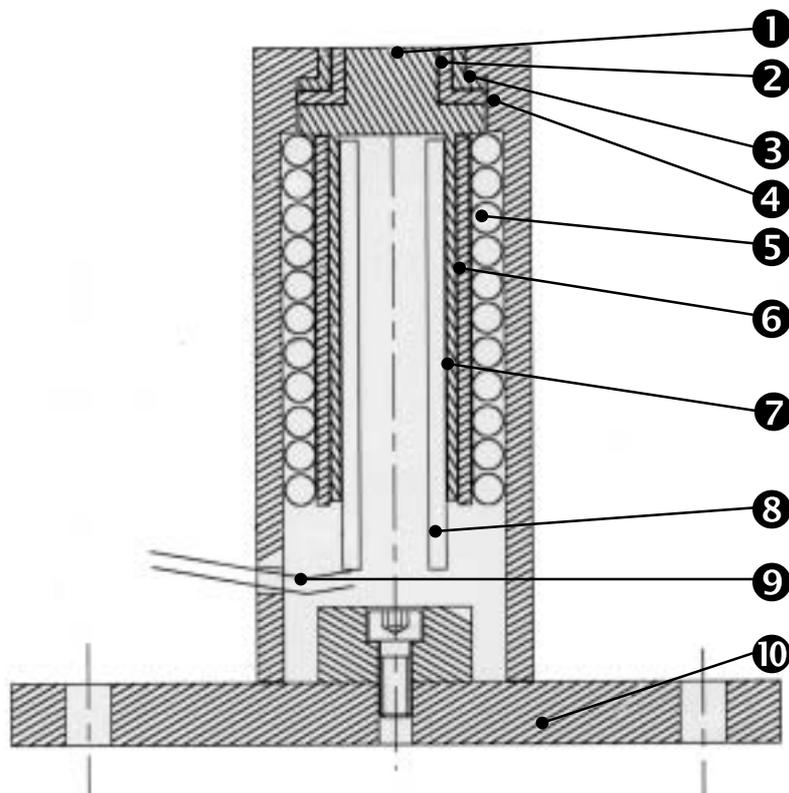


Figure 6 : détail de la cathode – Echelle 1

2-5 Mesure de courant

Lors de la polarisation de l'échantillon, un courant induit de faible intensité traverse l'échantillon. Ce courant a clairement été mis en évidence par Alley T.G. et *al*² dans des échantillons de silices pures. L'intensité du courant est de l'ordre de quelques $\frac{1}{10}$ de μA et la décroissance est de type exponentielle au cours du temps. Ce courant intrinsèque serait dû à des charges de type Na^+ ou même H^+ présentes sous formes d'impuretés dans le matériau. La mesure de ce courant, qui ne peut être réalisée que sous vide secondaire, nous semble essentielle pour le contrôle du processus de poling et apporte une information supplémentaire sur le temps nécessaire pour un poling efficace.

Pour la mesure de courant, nous avons choisi un picoampèremètre de marque Keithley™ qui donne des mesures fiables pour des intensités supérieures au nA. La sensibilité de cet appareil nous a conduit à prendre des précautions. D'une part il fallait s'assurer que le courant mesuré provenait du courant traversant l'échantillon et d'autre part, il fallait éviter d'endommager le picoampèremètre en appliquant à ses bornes une haute tension. Ainsi nous avons choisi d'adopter pour la géométrie de la cathode, une électrode centrale collectant le courant de polarisation et une électrode de garde évacuant à la fois le courant parasite de surface et l'accumulation de charges à l'anode lors d'éventuels claquages. Le schéma électrique équivalent est le suivant (**figure 7**) :

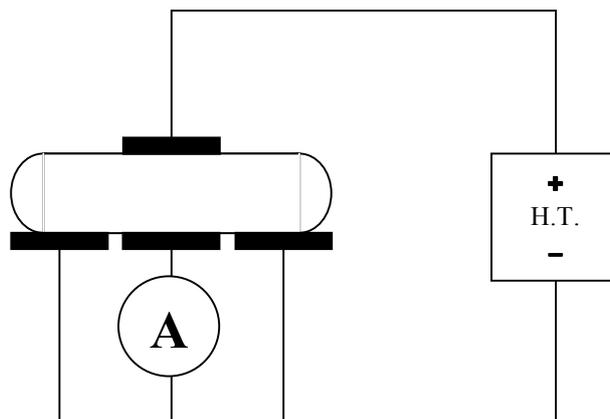


Figure 7 : schéma de principe du montage électrique effectif pour la mesure de courant

² Alley T.G. et *al*, *J. Non Cryst Solids*, **242** (1998), 165-176

2-6 Résultats

Après comparaison de l'efficacité entre l'ancienne et la nouvelle cellule de poling, nous avons choisi d'effectuer tous nos traitements de poling dans la nouvelle cellule. Néanmoins, l'ancienne cellule est conservée et sert de cellule d'appoint.

Les tests de mesure de courant ont révélé un bruit persistant de l'ordre de 10nA. Ce bruit proviendrait de l'élément chauffant. En effet, malgré le double bobinage de la résistance électrique, l'induction électrique de l'enroulement est suffisant pour perturber les mesures de courant. Ainsi, les mesures de courant lors du traitement de poling de la silice vitreuse n'ont pu être faites car l'intensité est de l'ordre du 1nA. Par contre dans le cas du verre tellurite (cf. **partie 5**), nous avons pu achever la mesure de courant.

Il est prévu de réaliser une nouvelle cellule de poling. Celle-ci reprendra en détail les éléments de celle qui a été réalisée au cours de cette thèse. Une attention particulière sera accordée à la réalisation de l'élément chauffant. En effet, il est prévu d'intégrer l'élément chauffant aux deux électrodes. De plus, il sera prévu une alimentation stabilisée de courant continu qui alimentera le double bobinage.



Figure 8 : vue d'ensemble du montage de poling sur la table optique ainsi que les appareils de contrôle (du bas vers le haut et de gauche à droite : alimentation haute tension, picoampèremètre, régulateur de température et jauge de vide secondaire)

PARTIE 3 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 Spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES, EXAFS)	49
<u>1-1 Principe théorique</u>	49
<u>1-2 Domaine du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures)</u>	50
<u>1-3 Domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures)</u>	50
<u>1-4 Extraction et traitement du signal EXAFS</u>	51
2 Spectroscopies Vibrationnelles	55
<u>2-1 Spectroscopie d'absorption infrarouge</u>	55
<u>2-1-1 Principe</u>	55
<u>2-1-2 Analyse des spectres infrarouge</u>	55
<u>2-1-3 Conditions expérimentales</u>	57
<u>2-2 Spectroscopie de diffusion Raman</u>	58
<u>2-2-1 Introduction</u>	58
<u>2-2-2 Conditions d'enregistrement</u>	59
<u>2-3 Spectroscopie d'impédance complexe</u>	60
<u>2-3-1 Introduction</u>	60
<u>2-3-2 Conditions d'enregistrement</u>	62
3 Mesure des propriétés optiques non linéaires	62
<u>3-1 Mesures des indices linéaires</u>	62
<u>3-1-1 Principe</u>	62
<u>3-1-2 Conditions d'enregistrement</u>	63
<u>3-2 Mesures des indices non linéaires</u>	64
<u>3-2-1 Principe théorique</u>	64
<u>3-2-2 Dispositif expérimental</u>	66
<u>3-3 Mesure de la GSH</u>	67
<u>3-3-1 Protocole de mesure des franges de Maker</u>	67
<u>3-3-2 Dispositif expérimental</u>	69

PARTIE 3 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 Spectroscopie d'absorption de rayons X (XANES, EXAFS) (Evelyne Fargin, L.U.R.E.)

La spectroscopie d'absorption X est un outil d'analyse sélectif parfaitement adapté pour l'étude de la structure locale dans les matériaux amorphes. La spectroscopie EXAFS (Extended – ray Absorption Fine Structures) permet de caractériser l'environnement de l'atome sondé en précisant sa nature, le nombre des premiers voisins et la distance les séparant de l'atome absorbeur.

1-1 Principe théorique

La spectroscopie d'absorption X repose sur l'effet photovoltaïque par absorption d'un photon X et excitation ou éjection d'un électron d'une couche profonde (K, L, ...) de l'atome absorbeur (**figure 1**).

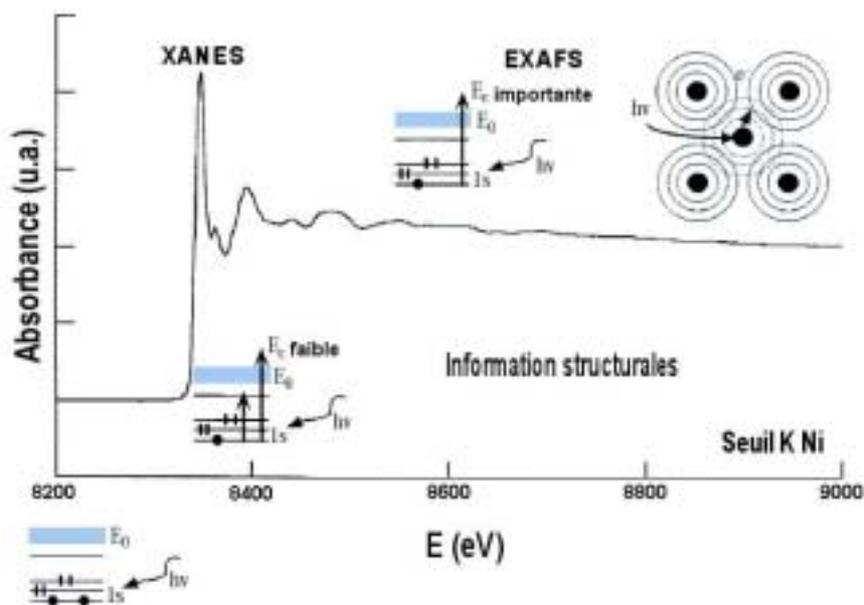


Figure 1 : exemple d'un spectre d'absorption de rayon X au voisinage du seuil K d'absorption du Ni

Une expérience d'absorption de rayons X en transmission consiste à mesurer l'intensité I du faisceau qui traverse un échantillon d'épaisseur x en fonction de l'énergie E des photons incidents. La loi de Beer-Lambert permet de relier l'intensité incidente I_0 et transmise I au coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ du matériau à l'énergie selon :

$$I=I_0e^{-\mu(E)x}$$

Le spectre d'absorption du rayonnement X représente la variation du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E ; $\mu(E)$ présente de fortes discontinuités à des énergies particulières, correspondant aux énergies de liaison des électrons du solide. Ces discontinuités appelées seuil d'absorption sont associées à l'excitation d'un électron depuis un niveau de cœur particulier vers un état vide.

1-2 Domaine du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures)

La partie du spectre située entre le seuil d'absorption et environ 50eV après le seuil d'absorption constitue le XANES (contenant le pré-seuil, le seuil et le post-seuil). L'absorption des rayons X au voisinage du seuil met en jeu des transitions électroniques depuis des niveaux d'énergie profonds vers des états vides du bas de la bande de conduction.

Dans le post seuil, le libre parcours moyen de l'électron dans cette gamme d'énergie est grand et il sera sensible à un environnement atomique dépassant les premiers voisins. De ce fait, un spectre d'absorption X près du seuil s'interprète en termes d'ordre à moyenne distance d'un matériau (3Å-15Å) et est caractérisé par des diffusions multiples de l'onde émise par l'atome sondé rétrodiffusée par l'ensemble de ces voisins.

1-3 Domaine de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures)

La région du spectre située au-delà des cinquante premiers eV constitue le domaine de l'EXAFS.

Les oscillations de $\mu(E)$ qui caractérisent cette région ne sont présentes que dans le cas où l'atome absorbeur est en phase condensée. Elles sont dues à l'interférence entre l'onde émise associée à l'électron qui a subi la transition électronique depuis un niveau de cœur vers un état vide

et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Dans cette gamme d'énergie (100-1000eV), les interférences sont correctement décrites en ne considérant que les diffusions simples avec les premiers atomes voisins en première approximation.

Dans l'approximation de la diffusion simple et de l'onde plane, la partie oscillante du coefficient d'absorption au seuil K est donnée par la relation suivante :

$$\chi_i(\mathbf{k}) = -S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} A_j(k) e^{(-2k^2\sigma_j^2)} e^{(-\frac{2R_j}{\lambda(k)})} \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k))$$

Le module du vecteur d'onde associé à l'onde électromagnétique du photoélectron est noté k (\AA^{-1}). L'indice j désigne les atomes rétrodiffuseurs identiques d'une même couche à la distance R_j de l'atome absorbeur et en nombre N_j . S_0 est un facteur d'échelle représentant le terme de réduction dû aux effets multiélectroniques. L'amplitude de rétrodiffusion de l'atome par un atome de type j est représenté par A_j et $\phi_{ij}(k)$ correspond au déphasage total introduit par les potentiels atomiques pour une rétrodiffusion par un atome de type j et la sortie et l'entrée de l'électron dans la sphère de potentiel de l'atome absorbeur.

$e^{(-2k^2\sigma_j^2)}$ est un terme d'amortissement introduisant la notion de désordre structural local. Le facteur de Debye-Waller σ_j atténuant le signal aux fortes valeurs de k caractérise la dispersion des distances R_j induite par le désordre statistique et par les vibrations thermiques.

$e^{(-\frac{2R_j}{\lambda(k)})}$ est un terme d'amortissement du signal sensible aux faibles valeurs de k provenant des pertes inélastiques dans le processus de diffusion. Le terme $\lambda_i(k)$ avec $\lambda_i(k) = \frac{k}{\Gamma_i(k)}$, décrit le libre parcours moyen du photoélectron, où $\Gamma_i(k)$ correspond à la constante du libre parcours moyen.

1-4 Extraction et traitement du signal EXAFS

L'exploitation des spectres EXAFS repose sur la technique de transformation de Fourier permettant d'accéder à la fonction de distribution radiale des atomes autour de l'atome central pris comme référence. Le nombre de voisins autour de l'atome absorbeur (noté N_j) ainsi que les distances interatomiques R_j et l'estimation du désordre σ sont ainsi accessibles si l'on connaît les

fonctions de déphasage $\phi_{ij}(k)$ entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée et les fonctions d'amplitude peuvent être extraites d'un spectre EXAFS expérimental de composés de référence ou de données théoriques répertoriées par Teo et Lee¹ ou Mac Kale².

Le signal EXAFS d'un spectre d'absorption X est donné par la fonction d'interférence χ , définie sur le domaine EXAFS par :

$$\chi(k) = \frac{(\mu - \mu_0)}{(\mu_0 - \mu_c)}$$

μ désigne le coefficient d'absorption expérimental, μ_0 le coefficient d'absorption atomique de l'atome absorbeur, c'est à dire l'absorption qu'aurait cet atome en l'absence de voisins et μ_c l'absorption du fond continu avant le seuil dû essentiellement à la diffusion des photons dans le matériau (diffusion Rayleigh et Compton). Le fond continu μ_c est évalué par une fonction linéaire du signal avant le seuil d'absorption et soustrait à l'ensemble du signal. L'absorption atomique de l'élément absorbant μ_0 est paramétrée par un polynôme de degré allant de 1 à 6, puis soustraite au signal d'absorption après le seuil. Ceci permet d'obtenir le signal EXAFS $\chi(k)$.

La chaîne de programme écrite par A. Michalowicz³ permet l'extraction informatique du signal EXAFS $\chi(k)$ selon cette méthode ainsi que son analyse (**figure 2**).

Le spectre $\chi(k)$ se présente comme la somme de sinusoïdes amorties. Afin de compenser la perte de signal due à cet amortissement aux grandes valeurs de k , le spectre est pondéré par un terme en k^n avec $n=1,2,3\dots$

Une fonction de distribution radiale décalée par rapport aux déphasages $\phi_{ij}(k)$ est ensuite obtenue par la transformée de Fourier (TF) du signal $k^n\chi(k)$ permettant le passage de l'espace des $k(\text{\AA}^{-1})$ à celui des distances $R(\text{\AA})$. Celle-ci est constituée de différents pics ou composantes correspondants aux différentes sphères de coordination de l'atome central. On considère que les pics sont bien résolus pour des écarts de distances au moins égaux à $0,2\text{\AA}$. Le filtrage de la couche désirée dans la transformée de Fourier consiste à sélectionner une ou plusieurs composantes du module de la TF. Ce filtrage est suivi d'une transformée de Fourier inverse du signal sélectionné (TF^{-1}).

¹ Teo B.K., *EXAFS : Basic Principles and Data Analysis*, Ed Springer-Verlag (1986) Berlin

² Mac Kale A.G. et al, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) pp841-846

³ Michalowicz A. Thèse Université Paris Val de Marne – 1990 – "Méthodes et programmes d'analyse des spectres EXAFS. Application à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques"

La fin de cette analyse consiste à simuler le signal EXAFS filtré pour une sphère de coordination donnée. Cette simulation permet la détermination et l'affinement des paramètres structuraux R_i , N_i , et σ_i^2 pour la sphère de coordination sélectionnée où le nombre de paramètres ajustables est limité à :

$$\frac{2\Delta R_{\text{fil}}\Delta k}{\pi}$$

avec ΔR_{fil} est la largeur du filtre (Å)

Δk est la largeur du spectre simulé

L'ajustement entre le signal théorique et expérimental est obtenu à l'aide d'un programme de moindres carrés. Le facteur d'accord est exprimé comme :

$$\rho = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}^2 (\chi_{\text{exp}}(\mathbf{k}) - \chi_{\text{cal}}(\mathbf{k}))^2}{\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k}^2 (\chi_{\text{exp}}(\mathbf{k}))}$$

La simulation conduit à une incertitude sur les distances estimées à 0,02Å. La précision sur le nombre de voisins est de 20 à 30% si l'on utilise une référence pour l'extraction des paramètres de phase et d'amplitude.

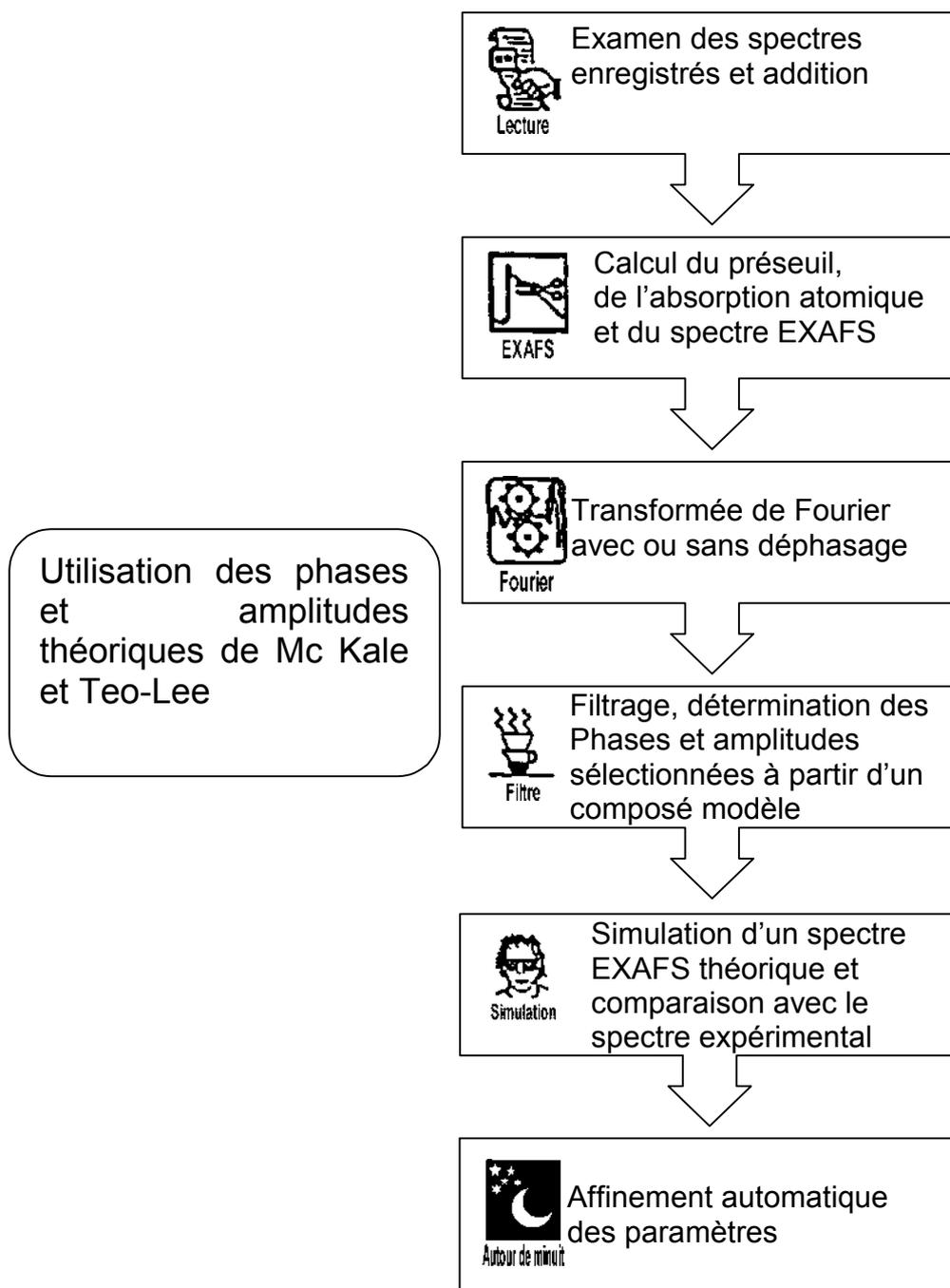


Figure 2 : résumé du principe de l'analyse EXAFS suivant la chaîne de programmes de Michalowicz A. (1998)

2 Spectroscopies Vibrationnelles

2-1 Spectroscopie d'absorption infrarouge (Thierry Buffeteau, L.P.C.M.)

2-1-1 Principe

L'étude par spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale des matériaux vitreux. Elle offre en effet un accès direct à une information moléculaire, les bandes d'absorption étant directement reliées à la constante de force de liaison entre noyaux atomiques.

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique par les modes de vibrations caractéristiques des groupements moléculaires du réseau vitreux. Cette modification du moment dipolaire électrique entraîne alors l'absorption des ondes électromagnétiques.

2-1-2 Analyse des spectres infrarouge

Dans le cas des matériaux désordonnés, l'analyse des spectres infrarouge ne peut s'appuyer sur la théorie des groupes applicable uniquement dans le cadre des molécules isolées ou de réseaux périodiques. L'interprétation qualitative courante de spectres infrarouge de matériaux vitreux se rapporte à la comparaison avec les spectres réalisés sur les phases cristallisées de compositions voisines.

Les bandes de vibration du verre sont ainsi généralement attribuées en fonction des unités structurales existant dans le cristal présentant les mêmes entités. En s'appuyant sur la similarité entre l'origine des modes vibrationnels dans les verres et les cristaux, le spectre IR d'un verre peut être reproduit de façon satisfaisante en utilisant les fréquences et les intensités des bandes des cristaux. Les spectres des verres et des cristaux voisins correspondants sont généralement similaires avec un élargissement systématique des bandes pour le système vitreux.

Habituellement, l'analyse en spectroscopie infrarouge s'effectue en transmission. Dans le cas des verres massifs, cela imposerait d'utiliser des épaisseurs de quelques microns étant donnée la forte absorption liée aux vibrations du réseau vitreux. Cette façon de procéder est inenvisageable pour l'étude de nos matériaux, c'est pourquoi nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge en réflexion spéculaire.

La transformée de Kramers-Krönig dans le cas d'un milieu diélectrique permet d'obtenir des informations sur les constantes optiques à partir du spectre de réflexion et de remonter aux véritables valeurs des fréquences et intensités des bandes d'absorption.

Le spectre de réflexion infrarouge du verre est une mesure directe de la réflectance $R(\omega)$ à chaque longueur d'onde. La réflectance est définie par l'expression suivante :

$$R(\omega) = \frac{I_{\text{éch}}(\omega)}{I_{\text{ref}}(\omega)}$$

où $I_{\text{éch}}$ et I_{ref} représentent respectivement l'intensité de l'onde réfléchie de l'échantillon étudié et d'une référence (lame d'or). La réflectance $R(\omega)$ est fonction à la fois de l'indice de réfraction et de l'indice d'absorption et ceci pour chaque fréquence considérée. La réflectance $R(\omega)$ obtenue expérimentalement est effectivement reliée à la fonction complexe $\varepsilon(\omega)$ par la relation de Fresnel en incidence normale⁴ :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad \text{et} \quad \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \tilde{n}(\omega) = n(\omega) - ik(\omega)$$

avec \tilde{n} l'indice complexe du milieu, n et k sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction à la fréquence considérée. L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ du matériau sont liés au coefficient de réflexion sous incidence normale par la relation :

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

Dans ces conditions, le déphasage δ entre l'onde incidente et réfléchie peut être calculé à partir des relations de Kramers-Kronig, si l'on connaît les valeurs de R sur un large domaine de fréquence :

⁴ Abelès F., *Optical Properties of Solids*, North Holland Publishing Company (1972) Amsterdam-London
56

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

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

A partir de la relation de Fresnel, nous avons :

$$r(v) = \frac{[n(v)-1]+ik(v)}{[n(v)+1]+ik(v)} = \sqrt{R(v)} \exp[i\delta(v)]$$

La détermination de $\delta(v)$ et la connaissance de $R(v)$ permettent de remonter simplement aux valeurs de $n(v)$ et $k(v)$:

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

L'analyse de Kramers-Kronig est primordiale pour l'étude vibrationnelle des matériaux massiques car leurs spectres de réflectance peuvent avoir des allures très différentes en fonction de la valeur des indices n et k . Cependant, il faut être conscient que cette approche peut avoir des résultats erronés car l'angle d'incidence d'observation n'est jamais normal (nous nous plaçons à angle fixe proche de 10°) et les spectres de réflectance sont enregistrés sur un domaine de fréquence limité alors que la relation du déphasage $\delta(v)$ nécessite une intégration de zéro à l'infini. L'expérience montre que si les bornes spectrales sont éloignées de toute bande d'absorption, la méthode de Kramers-Kronig donne de bons résultats (ce sera le cas pour nos matériaux). Les fréquences des modes de vibrations, prises en compte lors de la discussion, sont présentées en fonction de la partie imaginaire du coefficient diélectrique (absorbance : $v\text{Im}(\varepsilon)=v2nk$).

2-1-3 Conditions expérimentales

Le spectromètre infrarouge est un Nicolet™ 740 à transformée de Fourier équipé d'une source Global constituée d'un barreau en carbure de silicium. Ce dernier, chauffé à environ 1100°C , émet un faisceau infrarouge utilisable dans le domaine de 6000cm^{-1} à 400cm^{-1} . L'analyse spectrale est réalisée par un interféromètre de Michelson. Le compartiment de l'échantillon est maintenu sous air sec pour éviter les absorptions de la vapeur d'eau. Les spectres de réflexion spéculaire ont été

enregistrés avec un montage standard présentant un angle de 10° avec la normale de l'échantillon. La référence est obtenue à l'aide d'un miroir d'or dont la réflectance est proche de 100%. Le faisceau infrarouge est focalisé sur un détecteur DTGS pyroélectrique. Les spectres IR résultent d'une moyenne de 100 interférogrammes. Nous avons utilisé une résolution spectrale standard de 4cm^{-1} . Le schéma de principe du montage expérimental utilisé est présenté sur la **figure 3**.

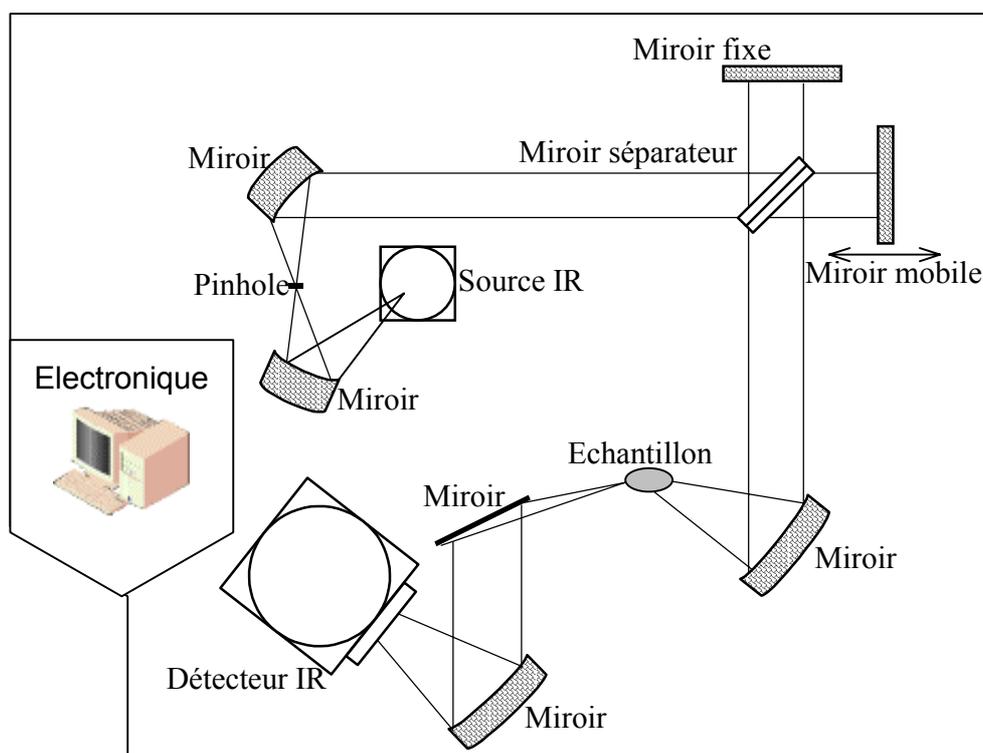


Figure 3 : schéma de principe du spectromètre FTIR Nicolet™ 740

2-2 Spectroscopie de diffusion Raman (Michel Couzi, Jean Luc Bruneel, L.P.C.M.)

2-2-1 Introduction

Dans une expérience de diffusion Raman, l'échantillon est irradié par un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence ν_0 généralement située dans le visible et produite par un laser. L'énergie des photons incidents $h\nu_0$ est donc nettement supérieure à celles des vibrations moléculaires et cristallines, qui sont situées dans l'infrarouge. D'autre part, lorsque l'échantillon est transparent dans le visible, comme c'est le cas des verres étudiés, cette énergie incidente reste inférieure à celle des premiers niveaux électroniques excités. Il n'y a donc pas d'absorption et seuls

les processus de diffusion ordinaire peuvent intervenir. Cette diffusion se fait dans toutes les directions de l'espace et la lumière diffusée est habituellement détectée dans une direction perpendiculaire ou à 180° (rétrodiffusion) de la lumière incidente.

Lorsque la collision entre le photon incident d'énergie $h\nu_0$ avec une molécule est élastique, l'énergie du photon diffusé est inchangée. Ce processus le plus probable est celui de la diffusion Rayleigh de même fréquence que le rayonnement incident avec un retour du système à son état initial. La diffusion Raman est un événement de probabilité plus faible correspondant à une diffusion avec un changement de fréquence. Le système ne revenant pas strictement à son état initial, il y a alors ré-émission d'une lumière à des fréquences $\bar{\nu}_{rs} = \bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_v$ (Raman Stokes) et $\bar{\nu}_{as} = \bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_v$ (Raman anti-Stokes), les fréquences ν_v correspondant aux transitions entre niveaux d'énergie de vibration pouvant par ailleurs être observées en infrarouge.

La spectroscopie Raman est donc tout à fait complémentaire de la spectroscopie infrarouge, dans la mesure où elle fait intervenir les modifications du tenseur de polarisabilité électrique par les modes de vibration.

2-2-2 Conditions d'enregistrement

Nous avons utilisé un montage de microscopie Raman en mode confocal pour enregistrer nos spectres Raman. Les spécificités spatiales d'un tel montage n'ont pas ici été exploitées (résolution latérale et en profondeur).

Les expériences Raman ont été réalisées avec un spectromètre Dilor™ LabRam™ 1D. Nous avons utilisé deux types de sources excitatrices (un laser à argon ionisé Spectra Physics™ Modèle 2030 à 514,5nm et un laser He-Ne Spectra Physics™ Modèle 2010 à 632,8nm). Le faisceau laser incident est dans un premier temps réfléchi par un filtre Nocht holographique). Ce faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope (100×). La lumière Raman rétrodiffusée est collectée par ce même objectif et transmise sélectivement à travers le filtre de Nocht vers le détecteur CCD (**figure 4**). Les spectres ont été enregistrés en lumière polarisée (hh et hv) de 70 à 1500cm⁻¹ avec une résolution de 2 à 3cm⁻¹. Les spectres présentés correspondent aux spectres Raman réduits⁵ comparables aux spectres obtenus en spectroscopie infrarouge en réflexion spéculaire.

⁵ Galeener F.L. et al, *Phys. Rev. B*, **27** n°2 (1983) pp1052-1078

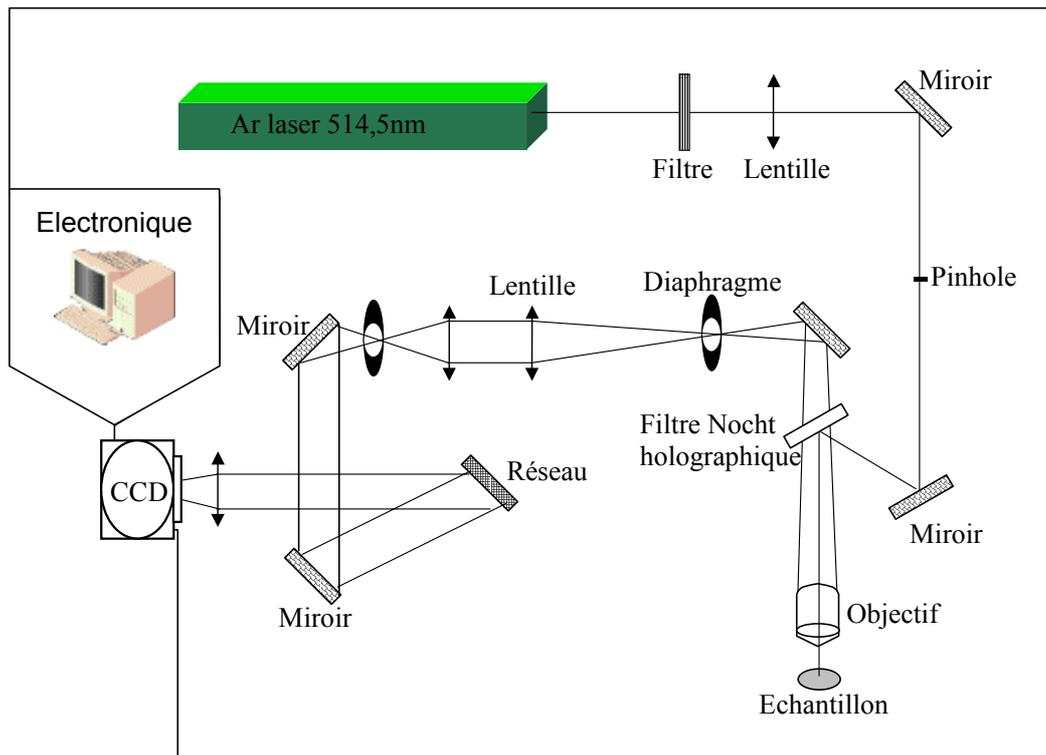


Figure 4 : schéma de principe du spectromètre Raman LabRam™ 1D

2-3 Spectroscopie d'impédance complexe (Gilbert Martinelli, Ph.L.A.M. et Mario Maglione, I.C.M.C.B.)

2-3-1 Introduction⁶

Les mesures diélectriques dans les verres d'oxyde ont pour but de mettre en évidence les différents dipôles (macroscopiques et microscopiques) mis en jeu lorsque le verre est soumis à un traitement de poling. La **figure 5** présente les temps de relaxation relatifs à chacun des dipôles. Les dipôles macroscopiques résultent d'un déplacement de charges dans le matériau et les fréquences de relaxation sont de l'ordre de 10^{-2} à 100Hz. Les dipôles microscopiques résultent de la réorientation d'entités polaires et les fréquences de relaxation sont de l'ordre de 10^6 à 10^9 Hz. Ce sont principalement ces gammes de fréquences qui seront étudiées pour nos matériaux.

⁶ Coelho R., *Physics of Dielectrics for the Engineer*, Fundamental Studies in Engineering (1978)

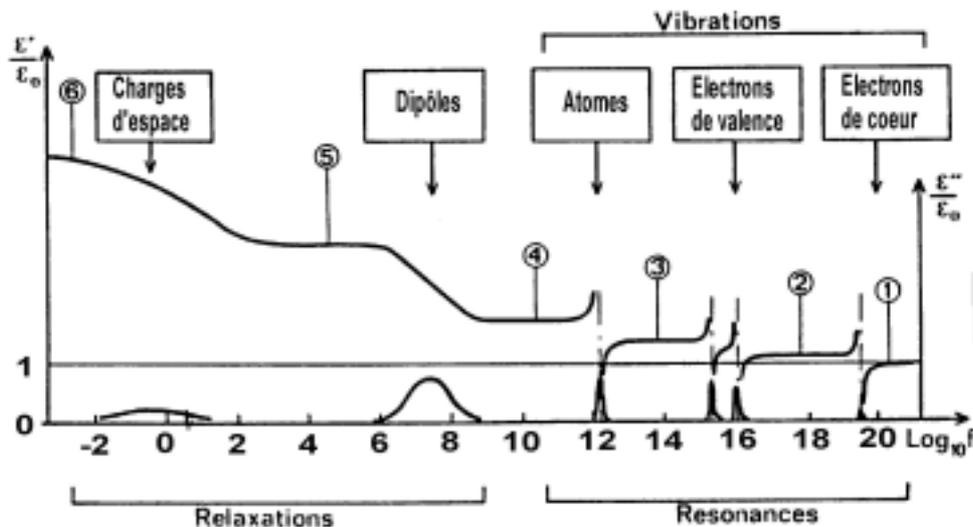


Figure 5 : permittivités réelles et imaginaires selon le type d'interaction entre le champ électrique et le matériau en fonction de la fréquence

La fonction appropriée pour analyser la relaxation diélectrique est le module complexe \tilde{M} qui est par définition l'inverse de la permittivité complexe $\tilde{\epsilon}$. Les fonctions électriques complexes, impédance complexe \tilde{Z} , admittance complexe \tilde{Y} et permittivité complexe $\tilde{\epsilon}$ sont reliées par les relations :

$$\tilde{Z} = Z' - jZ'', \quad \tilde{Y} = Y' + jY'', \quad \tilde{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad \text{et} \quad \tilde{M} = M' + jM''$$

et

$$\tilde{Y} = \frac{1}{\tilde{Z}} = j(\omega C_0) \tilde{\epsilon} = j(\omega C_0) \frac{1}{\tilde{M}}$$

où $C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{e}$ représente la capacité à vide de l'échantillon de surface S et d'épaisseur e , $j = \sqrt{-1}$ et $\omega = 2\pi f$ la fréquence angulaire.

La permittivité complexe $\tilde{\epsilon}$ s'exprime alors :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} - j\frac{\sigma}{\omega}$$

où les parties réelles et imaginaires sont :

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma}{\omega}$$

où ω est la pulsation

ε_{∞} est la permittivité électrique correspondant à la fréquence infinie

ε_s est la permittivité électrique correspondant à la fréquence de relaxation

σ est la conductivité

Le formalisme du module complexe présente l'avantage par rapport à celui de l'impédance complexe de réduire les effets de joints de grains, de polarisation d'électrodes ou autres effets interfaciaux dans les électrolytes solides.

2-3-2 Conditions d'enregistrement

Les mesures diélectriques ont été menées sur un échantillon vitreux ($\varnothing=20\text{mm}$) sur lequel une couche d'or conductrice a été déposée sur les deux faces. Pour les gammes de fréquence de 10^{-3} à 10^5Hz , nous avons utilisé un Solartron 1260TM. Pour les gammes de fréquence de 10^4 à 10^9Hz , nous avons utilisé un pont d'impédance HP4192TM.

3 Mesure des propriétés optiques non linéaires

3-1 Mesures des indices linéaires (Vincent Rodriguez, L.P.C.M.)

3-1-1 Principe

Il est important de déterminer le maximum de paramètres généraux avant de débiter la simulation du signal de seconde harmonique mesuré sur nos matériaux. La mesure des indices linéaires moyens à ω et à 2ω est primordiale car elle met en évidence la dispersion des indices et permet d'estimer la longueur de cohérence du matériau non linéaire.

La mesure des indices est basée sur la mesure de l'angle de Brewster à ω et à 2ω . Elle se fait directement sur le banc de mesure du signal de seconde harmonique. Nous accédons aux indices en simulant l'intensité réfléchie mesurée par l'équation :

$$R_p = \left(\frac{n_i \cos\theta - \sqrt{1 - \left(\frac{\sin\theta}{n_i}\right)^2}}{n_i \cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{\sin\theta}{n_i}\right)^2}} \right)^2 \text{ avec } i=\omega \text{ et/ou } 2\omega$$

3-1-2 Conditions d'enregistrement

La mesure des franges de Maker est faite à l'aide d'un laser Nd : YAG en mode Q switch pulsé ($f=80\text{Hz}$, $\tau=200\text{ns}$) à $1,064\mu\text{m}$ Spectra Physics™ 3800S (**figure 6**).

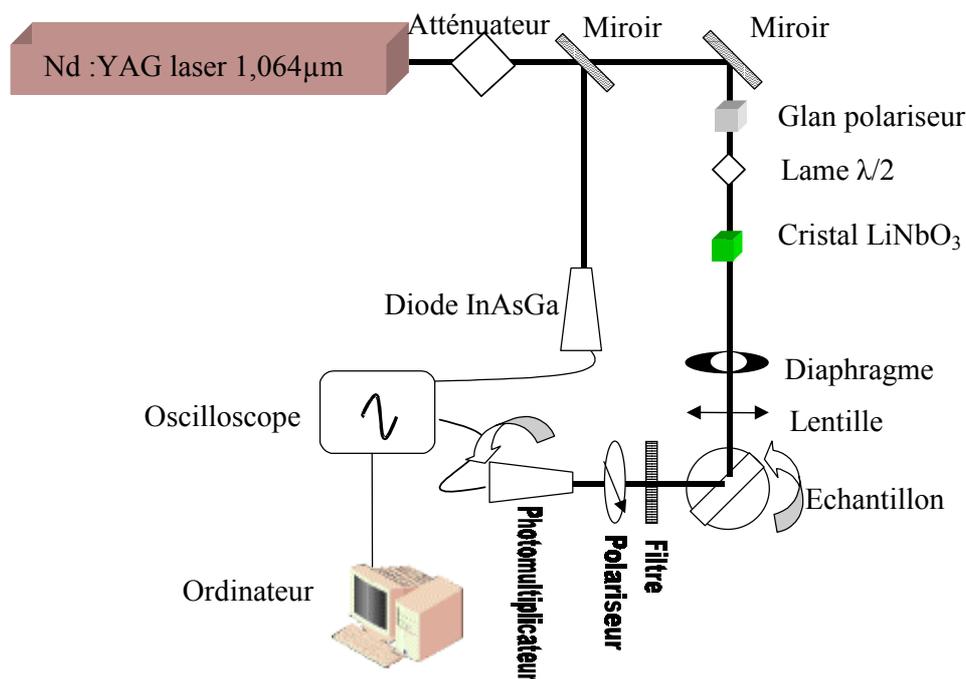


Figure 6 : schéma de principe du montage de mesure des indices basé sur la mesure de l'angle de Brewster

Le faisceau sonde (diamètre du spot $\approx 100\mu\text{m}$) est polarisé horizontalement (polarisation p dans le plan d'incidence), à l'aide d'un polariseur au début du montage. Le faisceau incident fait un angle $\pm\theta$ par rapport à la normale de la face du verre. Le signal réfléchi est détecté par un

photomultiplicateur Hamamatsu™ placé sur un platine de rotation (montage θ - 2θ). Un polariseur détecte la lumière réfléchiée en polarisation horizontale p. Les mesures en réflexion à 532nm se font par doublage de fréquence de l'onde fondamentale à travers un cristal de LiNbO₃ orienté selon l'accord de phase. Toute lumière parasite de pulsation autre que ω (ou 2ω) est éliminée à l'aide d'un filtre interférentiel ($\lambda=1,064\mu\text{m}$ et $\lambda/2=532\text{nm}$), en amont et en aval du montage. L'acquisition du signal se fait par l'intermédiaire d'un oscilloscope Tektronix™ 512TDS. Le pilotage des moteurs et l'interface graphique sont finalement gérées par un ordinateur.

3-2 Mesures des indices non linéaires (Stéphane Santran, C.P.M.O.H.)

3-2-1 Principe théorique

Cette partie est largement inspirée des travaux de Santran S.⁷ qui a développé au cours de sa thèse une technique originale de mesure de la susceptibilité diélectrique d'ordre 3.

Il existe différentes méthodes relatives à la mesure de l'indice non linéaire d'un matériau qui reposent sur des techniques interférométriques (Effet Kerr, interférométrie Mach Zehnder). Le protocole développé est fondé selon une configuration pompe-sonde colinéaire. Il permet de mesurer de manière absolue et précise l'indice de réfraction non linéaire d'un matériau. L'expérience repose sur l'étude de la variation d'intensité du faisceau sonde en fonction du retard avec le faisceau pompe. L'intensité (déphasage) mesurée est directement corrélée aux interférences entre le faisceau pompe et le faisceau sonde. Or les faisceaux sonde et pompe sont colinéaires mais polarisés orthogonalement. Ces interférences ne peuvent se produire que via les termes croisés du tenseur de susceptibilité d'ordre trois $\chi_{xxyy}^{(3)}$ du matériau. L'intensité du faisceau s'exprime en fonction du retard pompe-sonde u par :

$$I_s \propto I_s^0 \left\{ 1 - \frac{3k_0^2 P_m T}{4\sqrt{2} c \epsilon_0} G(u) \left[2\beta + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \sin(2\omega_0 u - \phi) \right] F(w_0, k_0, l) \right\}$$

où P_m est la puissance moyenne du laser et T le taux de répétition

La susceptibilité non linéaire d'ordre trois est définie par $\chi^{(3)} = \alpha - i\beta$

$G(u)$ exprime la dépendance temporelle du signal en fonction du retard pompe-sonde u

$F(w_0, k_0, l) = \arctan\left[\frac{l}{k_0 n_0 w_0^2}\right]$ est la fonction spatiale qui dépend de la longueur de

l'échantillon l , de la taille du col du faisceau w_0 et du vecteur d'onde k_0

$\phi = \arctan\left[-\frac{\beta}{\alpha}\right]$ est la phase des franges non linéaires

A partir de l'expression de l'intensité du faisceau sonde, on peut tirer deux quantités sans dimension correspondant à l'amplitude des franges non linéaires et à l'amplitude de l'absorption non linéaire. Connaissant les paramètres du laser et les mesures des variations de l'intensité du faisceau sonde v_1 et v_2 avec :

$$v_1 = \frac{3k_0^2 P_m T}{4\sqrt{2} c \epsilon_0} G(u=0) \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} F(w_0, k_0, l)$$

$$v_2 = \frac{3k_0^2 P_m T}{4\sqrt{2} c \epsilon_0} G(u=0) \beta F(w_0, k_0, l)$$

Nous pouvons déduire les valeurs réelle et imaginaire de la susceptibilité non linéaire.

La configuration du montage expérimental permet d'accéder à la composante $\chi_{xxyy}^{(3)}$.

L'indice non linéaire n_2 est relié à la composante $\chi_{xxyy}^{(3)}$ par la relation :

$$n_2 = \frac{3\chi_{xxyy}^{(3)}}{2n^2 c \epsilon_0}$$

En fonction des techniques utilisées pour la mesure de l'indice non linéaire, la littérature peut également présenter la composante $\chi_{xxxx}^{(3)}$; Ainsi en tenant compte des conditions de symétrie de Kleinman nous pouvons écrire :

⁷ Santran S., Thèse Université de Bordeaux – 2000 – "Caractérisation non linéaire de composants optiques d'une

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = 3 \chi_{xyyy}^{(3)}$$

Ainsi l'indice non linéaire généralement présenté n_{2xxxx} est défini suivant la relation :

$$n_{2xxxx} = 3n_{2xyyy}$$

Les résultats présentés sont relatifs à l'indice n_{2xyyy} (id $\chi_{xyyy}^{(3)}$) et nous ramènerons, dans la mesure du possible et afin d'effectuer les comparaisons, les résultats publiés à cette configuration. L'indice non linéaire n_2 s'exprime en $10^{-19} \text{m}^2/\text{W}^2$ et la susceptibilité non linéaire $\chi_{xyyy}^{(3)}$ en $10^{-21} \text{m}^2/\text{V}^2$. Compte tenu des erreurs expérimentales (calibration de l'appareil de mesure, erreurs de mesure et erreurs de réglages) les résultats sont donnés à 10% près.

3-2-2 Dispositif expérimental

Les faisceaux pompe et sonde proviennent tous les deux d'un même laser titane saphir de marque MiraTM de la société COHERENTTM, accordable de 740 à 950nm en mode pulsé (100 à 200fs) à une cadence de 76MHz et délivrant une puissance moyenne 300mW à 2W. Ce laser est pompé par un laser solide Nd(YVO₄) (1,064μm continu) de type MillenniaTM de la société Spectra-PhysicsTM doublé (0,532μm) et pompé par diodes et délivrant une puissance maximale de l'ordre de 10W. La configuration pompe-sonde nécessite d'avoir des faisceaux orthogonalement polarisés pour pouvoir les distinguer. Pour cela une lame retard demi-onde est disposée à l'entrée de l'expérience pour incliner légèrement la direction de polarisation rectiligne du faisceau laser par rapport aux lignes neutres du premier cube séparateur (**figure 7**). Ce cube séparateur polarisant vient ensuite séparer le faisceau en deux ondes polarisées orthogonalement (le faisceau pompe est polarisé horizontalement, le faisceau sonde est polarisé verticalement). Les deux faisceaux sont ensuite mélangés de manière colinéaire et focalisés dans l'échantillon. Le retard optique entre les deux impulsions échoit à l'un des faisceaux. Le faisceau pompe est ensuite rejeté à l'aide d'un polariseur de Glan pour ne pas perturber le signal détecté qui dépend de l'intensité du faisceau sonde et du retard entre les deux faisceaux.

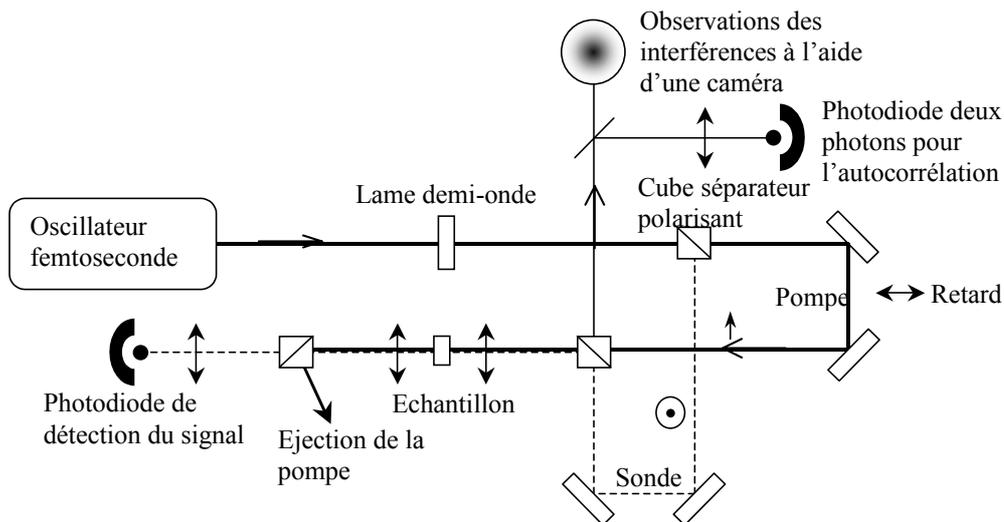


Figure 7 : schéma de principe du montage de la technique pompe – sonde colinéaire à 800nm

3-3 Mesure de la GSH (Vincent Rodriguez, L.P.C.M.)

3-3-1 Protocole de mesure des franges de Maker

Suivant notre protocole de mesure des franges de Maker, nous utilisons des ondes polarisées linéairement p (polarisation parallèle au plan d’incidence) et s (polarisation perpendiculaire au plan d’incidence) (**figure 8**).

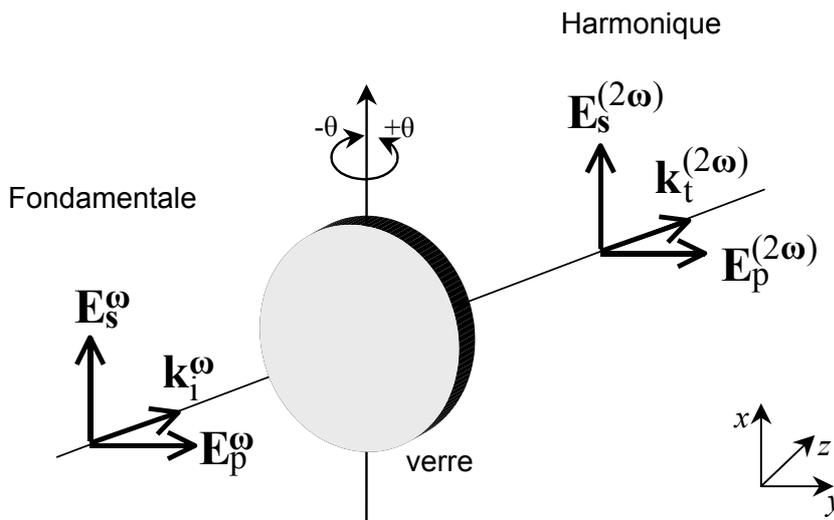


Figure 8 : protocole de mesure des franges de Maker en lumière polarisée

Pour chaque polarisation s et p de l'onde à ω , nous mesurons le signal à 2ω pour les mêmes polarisations s et p. Les polarisations s et p sont respectivement choisies parallèles à l'axe (Ox) et au plan (yOz), les ondes se propageant dans la direction (Oz). Dans le repère (x, y, z), les champs E_s (polarisation perpendiculaire) et de E_p (polarisation parallèle) s'expriment en fonction des composantes E_x, E_y, E_z du champ $E^i(\omega)$ incident :

$$\mathbf{E}_s^i(\omega) \begin{vmatrix} E_x^i(\omega)L_{xx}(\omega) \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{E}_p^i(\omega) \begin{vmatrix} 0 \\ E_y^i(\omega)L_{yy}(\omega) \\ E_z^i(\omega)L_{zz}(\omega) \end{vmatrix} \quad (1)$$

où les coefficients $L_{ij}(\omega)$ sont les coefficients de Fresnel en transmission à travers l'échantillon.

La direction de poling est fixée selon la direction de propagation (axe (Oz) pour un angle d'incidence $\theta=0$), l'axe de rotation étant pris selon l'axe (Ox). La symétrie du milieu appartient au groupe ponctuel $C_{\infty v}$. L'expression de la polarisation à 2ω s'exprime alors en fonction du tenseur \mathbf{d} :

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2\omega)} \\ P_y^{(2\omega)} \\ P_z^{(2\omega)} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ E_y(\omega)E_z(\omega)+E_z(\omega)E_y(\omega) \\ E_x(\omega)E_z(\omega)+E_z(\omega)E_x(\omega) \\ E_x(\omega)E_y(\omega)+E_y(\omega)E_x(\omega) \end{pmatrix} \quad (2)$$

En tenant compte des relations (1) et (2), les composantes du champ harmonique généré transmis $E^t(2\omega)$ sont :

$$\begin{aligned} E_x^t(2\omega) &\propto 2d_{31}L_{xx}(\omega)L_{zz}(\omega)E_x^i(\omega)E_z^i(\omega) \\ E_y^t(2\omega) &\propto 2d_{31}L_{yy}(\omega)L_{zz}(\omega)E_y^i(\omega)E_z^i(\omega) \\ E_z^t(2\omega) &\propto d_{33}\left(L_{zz}(\omega)E_z^i(\omega)\right)^2 + d_{31}\left[\left(L_{yy}(\omega)E_y^i(\omega)\right)^2 + \left(L_{xx}(\omega)E_x^i(\omega)\right)^2\right] \end{aligned} \quad (3)$$

A partir des composantes définies en (3), les expressions des composantes parallèles et perpendiculaires à 2ω sont :

$$\mathbf{E}_s^t(2\omega) \begin{vmatrix} E_x^t(2\omega)L_{xx}(2\omega) \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \quad \text{et} \quad \mathbf{E}_p^t(2\omega) \begin{vmatrix} 0 \\ E_y^i(2\omega)L_{yy}(2\omega) \\ E_z^i(2\omega)L_{zz}(2\omega) \end{vmatrix} \quad (4)$$

Finalement, à partir des relations (3) et (4) nous pouvons déduire les composantes du champ à 2ω transmis qui sont non nulles :

$$\begin{aligned} I_{ss}(2\omega) &\propto (E_{ss}^t(2\omega))^2 \propto 0 \\ I_{ps}(2\omega) &\propto (E_{ps}^t(2\omega))^2 \propto 0 \\ I_{pp}(2\omega) &\propto (E_{pp}^t(2\omega))^2 \propto [Ud_{33} + Vd_{31}] [E_p^i(\omega)]^2 \\ I_{sp}(2\omega) &\propto (E_{sp}^t(2\omega))^2 \propto [Wd_{31}] [E_s^i(\omega)]^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Les expressions des coefficients U, V, et W font intervenir les indices du verre, les angles d'incidences des différentes ondes et les facteurs d'interférence. La relation (5) montre que la composante perpendiculaire de l'onde harmonique transmise est toujours nulle dans l'hypothèse d'une symétrie axiale adoptée par les verres polés. Expérimentalement, nous ne détectons un signal de GSH que pour les configurations pp et sp.

3-3-2 Dispositif expérimental

La mesure des franges de Maker est faite à l'aide d'un laser Nd : YAG en mode Q switch pulsé ($f=80\text{Hz}$, $\tau=200\text{ns}$) à $1,064\mu\text{m}$ Spectra Physics™ 3800S (**figures 9**). Le faisceau sonde (diamètre du spot $\approx 100\mu\text{m}$) peut être polarisé verticalement (polarisation s) ou polarisé horizontalement (polarisation p) au plan d'incidence, à l'aide d'une lame demi-onde du montage. Toute lumière parasite de pulsation autre que l'onde fondamentale est éliminée à l'aide d'un filtre coloré passe bas. Le faisceau incident fait un angle $\pm\theta$ par rapport à la normale de la face du verre. Après la traversée de l'échantillon, l'onde de pulsation ω est éliminée à l'aide d'un filtre réfléchissant à $1,064\mu\text{m}$ et d'un filtre interférentiel ($\lambda/2=532\text{nm} \pm 4\text{nm}$), l'onde générée de pulsation 2ω est ensuite détectée par un photomultiplicateur Hamamatsu™. La synchronisation du signal à

2ω selon les polarisations s ou p, en transmission et en réflexion se fait par l'intermédiaire d'un oscilloscope Tektronix™ 512TDS. Le pilotage des moteurs et l'interface graphique sont finalement gérées par un ordinateur.

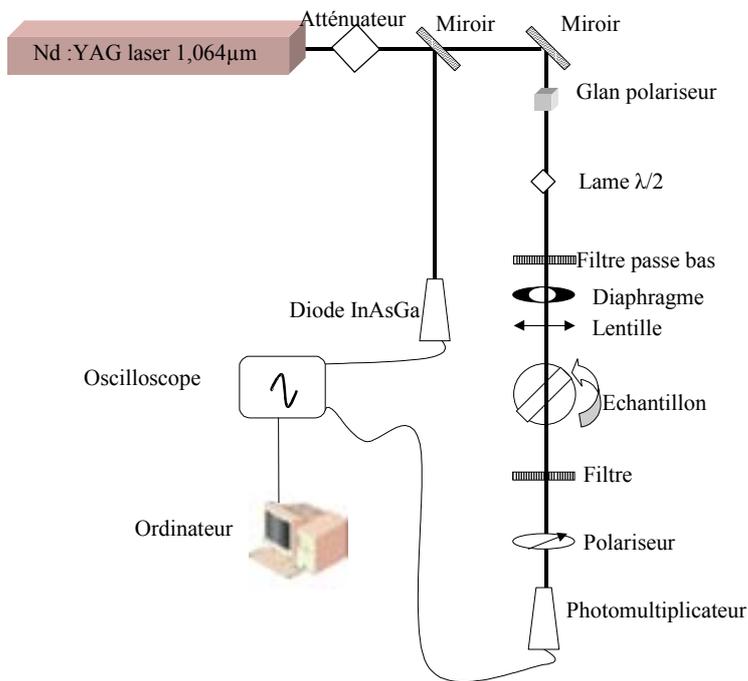
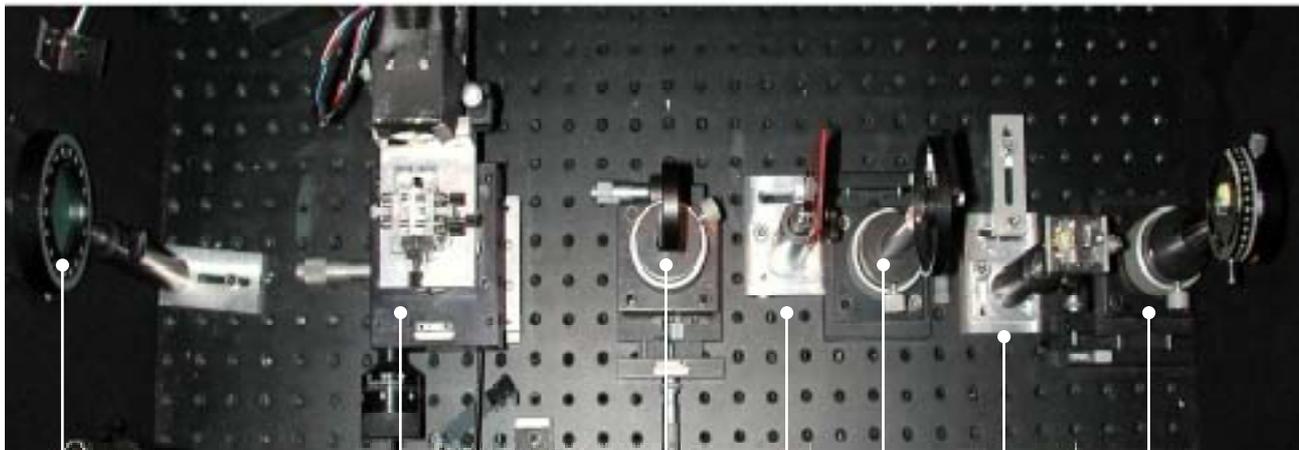


Figure 9a : montage expérimental de mesure des franges de Maker



Polariseur et filtre
interférentiel à
532nm

Platine de rotation
et échantillon

Lentille

Diaphragme

Lame demi-onde

Filtre coloré passe Cristal LiNbO₃
bas

Figure 9b : photographie du montage expérimental de mesure des franges de Maker

PARTIE 4 : DESCRIPTION DU MODELE GENERAL D'ANALYSE DES FRANGES DE MAKER

1 Introduction	73
2 Hypothèses	74
3 Ecriture matricielle des équations de propagations d'une onde plane libre dans une strate optiquement linéaire	75
<u>3-1 Rappel sur le formalisme utilisé</u>	75
<u>3-2 Equation de propagation générale</u>	77
<u>3-3 Vecteur champ généralisé dans un système stratifié planaire</u>	78
<u>3-4 Matrice de propagation Δ : état propre de polarisation</u>	79
<u>3-5 Matrice caractéristique d'une strate</u>	80
<u>3-6 Condition de continuité aux interfaces</u>	81
4 Résolution de l'équation inhomogène de propagation d'une onde dans une strate optiquement non linéaire	84
<u>4-1 Polarisation non linéaire</u>	84
<u>4-2 Equation de propagation non linéaire</u>	85
<u>4-3 Résolution de l'équation inhomogène</u>	87
5 Application du modèle généralisé aux matériaux étudiés	89
<u>5-1 Traitement informatique</u>	89
<u>5-2 Calibration des coefficients non linéaires d'ordre 2</u>	90
<u>5-2-1 Calibration par rapport au quartz cristallin</u>	90
<u>5-2-2 Calibration de la puissance</u>	91
6 Application aux verres polés : mesure du coefficient non linéaire d_{33} pour des verres polés	92
<u>6-1 Rappel</u>	92
<u>6-2 Première approche analytique de l'équation de propagation non linéaire</u>	93

<u>6-3 Longueur de cohérence</u>	94
<u>6-4 Incertitude sur L et d</u>	95
<u>6-5 Techniques des lentilles hémicylindriques</u>	98

PARTIE 4 : DESCRIPTION DU MODELE GENERAL D'ANALYSE DES FRANGES DE MAKER

1 Introduction

Les premières caractérisations de matériaux non linéaires par génération de second harmonique (GSH) ont été menées sur des matériaux avec accord de phase (LiNbO_3). En effet pour de tels matériaux, et pour une orientation très rigoureuse du cristal, la GSH est suffisamment intense pour pouvoir accéder à la mesure des coefficients optiques non linéaires $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$. Ainsi, Bloembergen et al¹ et Kleinman D.A.² ont été les premiers à développer un modèle appliqué à la mesure de ces coefficients en utilisant cette technique. Il existe une autre technique applicable à tous types de matériaux actifs en optique non linéaire du second ordre. Cette technique repose sur l'analyse des franges de Maker³. Elle consiste à mesurer l'intensité de GSH transmise en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental avec l'interface plane du matériau étudié. Jerphagnon J. et al⁴ ont proposé une première quantification de coefficients non linéaires à l'aide de cette technique appliquée aux cristaux non linéaires classiques (quartz et KDP).

Afin d'étendre cette technique à l'ensemble des matériaux actifs (cristaux, polymères), il convient de traiter le problème d'un point de vue plus général. Ainsi, Herman W.N. et al⁵ ont proposé un modèle analytique tenant compte de tous les paramètres relatifs au matériau étudié (anisotropie, absorption, matériau multistrat). Braun M. et al⁶ ont proposé un modèle basé sur la résolution matricielle des équations de propagations dans un milieu optiquement non linéaire biaxe.

Le modèle original utilisé lors de cette thèse s'inscrit dans une étude générale de matériaux actifs en optique non linéaire et en génération de second harmonique (cristaux et polymères) et a été développé par Rodriguez V.⁷ (L.P.C.M. – UMR 5803 – Université Bordeaux I)

Cette partie a pour but de présenter le mode de calcul et de simulation des franges de Maker appliqués aux verres polés. Dans un premier temps, nous rappelons le formalisme utilisé, puis nous détaillons le mode opératoire de la calibration et enfin nous traitons le cas particulier des verres polés.

¹ Bloembergen N. et al, *Phys Rev.* **128 n°2** (1962) pp606-622

² Kleinman D.A., *Phys. Rev.* **128 n°4** (1962) pp1761-1775

³ Maker P.D. et al, *Phys. Rev. Lett.*, **8 n°1** (1962) pp21-22

⁴ Jerphagnon J. et al, *J. Appl. Phys.* **41 n°4** (1970) pp1667-1681

⁵ Herman W.N. et al, *J. Opt. Soc. Am. B*, **12 n°3** (1995) pp416-427

⁶ Braun M. et al, *J. Opt. Soc. Am. B*, **15 n°12** (1998) pp2877-2884

⁷ Rodriguez V. et al, *J. Opt. Soc. Am. B*, soumis

2 Hypothèses

Le système étudié est défini sous forme de strates parallèles entre elles selon le plan (x, y) , et perpendiculaires à la direction z (**figure 1**). Les strates sont homogènes, non magnétiques, non optiquement actives, anisotropes et biréfringentes. Nous traitons le cas d'ondes planes et monochromatiques et hors de toute résonance (ce cas sera vérifié par nos échantillons). Nous considérons également que l'atténuation du faisceau de pompe est négligeable lors de la GSH, ainsi, les équations de propagations à ω et 2ω sont découplées. Finalement, le problème se limite à l'étude de la propagation des ondes fondamentale et de second harmonique dans les strates et à la résolution de l'équation inhomogène de propagation non linéaire. Techniquement, la durée totale des impulsions du laser de pompe utilisé est suffisamment longue ($\approx 200\text{ns}$), c'est à dire que nous nous plaçons en régime stationnaire. L'écriture utilisée s'inspire du formalisme matriciel développé par Berreman D.W. et al⁸, et repris par Lecourt B.⁹ dans le cadre de l'étude par ellipsométrie généralisée de strates optiquement linéaires.

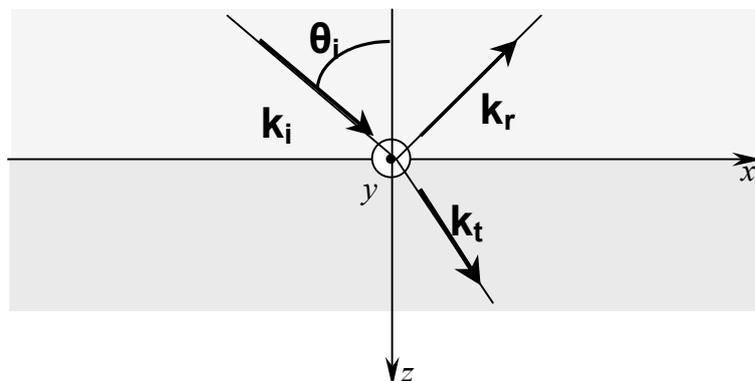


Figure 1 : propagation du vecteur d'onde \mathbf{k} à travers deux strates

⁸ Berreman D.W., *J. Opt. Soc. Am.*, **62 n°4** (1972) pp502-510

⁹ Lecourt B., Thèse Université de Bordeaux – 1998 – "*Ellipsométrie spectroscopique conventionnelle et généralisée de films moléculaires ultraminces*"

3 Ecriture matricielle des équations de propagations d'une onde plane libre dans une strate optiquement linéaire

3-1 Rappel sur le formalisme utilisé

Soient \mathbf{E} et \mathbf{B} , les vecteurs champ associés à une onde électromagnétique se propageant dans un milieu infini, linéaire et homogène. Soient \mathbf{P} et \mathbf{M} , les vecteurs polarisation induite et aimantation induite qui caractérisent la réponse linéaire du milieu à l'excitation de ce champ. Les équations de Maxwell reliant les vecteurs \mathbf{E} , \mathbf{P} , \mathbf{B} et \mathbf{M} s'écrivent dans le système CGS :

$$\text{rot}\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1a)$$

$$\text{rot}\mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1b)$$

où \mathbf{D} et \mathbf{H} sont définis par :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} \quad \text{et} \quad \mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - 4\pi \mathbf{M} \quad (2)$$

En l'absence d'effet non linéaire, la réponse du milieu homogène peut être représentée par des relations tensorielles reliant les vecteurs champ \mathbf{E} , \mathbf{D} , \mathbf{H} et \mathbf{B} , appelées relations constitutives de la matière. La permittivité diélectrique du milieu $[\varepsilon]$ est un tenseur de rang 3×3 reliant les champs \mathbf{E} et \mathbf{D} (par l'intermédiaire de \mathbf{P}) selon l'équation :

$$\mathbf{D} = [\varepsilon] \mathbf{E} \quad (3a)$$

La permittivité magnétique $[\mu]$ est un tenseur 3×3 reliant les champs \mathbf{B} et \mathbf{H} (par l'intermédiaire de \mathbf{M}) selon l'équation (cas des milieux non magnétiques) :

$$\mathbf{B}=[\mu]\mathbf{H} \text{ et } [\mu]=\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3b)$$

Lorsqu'elles sont exprimées en coordonnées cartésiennes dans un repère (x, y, z) , les équations de Maxwell (1) et les relations constitutives de la matière (2&3) peuvent être exprimées sous forme matricielle. Ainsi, les équations de Maxwell deviennent :

$$\mathbf{OG}=\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{C}}{\partial t} \quad (4a)$$

et les relations constitutives de la matière deviennent :

$$\mathbf{C}=\mathbf{MG} \quad (4b)$$

Les vecteurs \mathbf{G} et \mathbf{C} sont constitués des composantes x, y et z des champs $\mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{H}$ et \mathbf{B} selon les expressions :

$$\mathbf{G}=\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \\ H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \text{ et } \mathbf{C}=\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \\ B_x \\ B_y \\ B_z \end{bmatrix} \quad (5a)$$

Dans ces équations, la matrice \mathbf{O} regroupe les deux opérateurs rotationnel selon l'expression :

$$\mathbf{O}=\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & 0 & -\frac{\partial}{\partial x} \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial z} & -\frac{\partial}{\partial y} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\partial}{\partial z} & 0 & \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial}{\partial y} & -\frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5b)$$

La matrice \mathbf{M} regroupe les tenseurs de $[\varepsilon]$ et $[\mu]$ selon l'expression :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} [\varepsilon] & 0 \\ 0 & [\mu] \end{bmatrix} \quad (5c)$$

3-2 Equation de propagation générale

L'équation de propagation de l'onde électromagnétique peut alors s'écrire à partir de (4) :

$$\mathbf{O}\mathbf{G}_i^{\ell\omega} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{M}\mathbf{G}_i^{\ell\omega} \quad (6a)$$

Les vecteurs $\mathbf{G}_i^{\ell\omega}$ solutions de cette équation et correspondant à des ondes planes et monochromatiques de pulsation $\ell\omega$ et de vecteur d'onde $\mathbf{k}_i^{\ell\omega}$ s'écrivent sous la forme complexe (avec $\ell=1$ pour l'onde fondamentale, $\ell=2$ pour l'onde de second harmonique et l'indice i correspondant à la strate i) :

$$\mathbf{G}_i^{\ell\omega} = \mathbf{G}_{i,0}^{\ell\omega} e^{j(\ell\omega t - \mathbf{k}_i^{\ell\omega} \cdot \mathbf{r})} \quad (6b)$$

où $\mathbf{G}_{i,0}^{\ell\omega}$ et $\mathbf{k}_i^{\ell\omega}$ sont des vecteurs complexes indépendants de la position \mathbf{r} dans le milieu homogène et du temps t . La partie réelle correspond à la propagation de l'onde et à la partie imaginaire, son atténuation. Le vecteur $\mathbf{G}_{i,0}^{\ell\omega}$ caractérise l'intensité et l'état de polarisation du champ en $t=0$ et $\mathbf{r}=\mathbf{0}$. Comme la matrice \mathbf{M} est indépendante du temps, nous pouvons alors réécrire l'équation de propagation sous la forme simplifiée :

$$\mathbf{O}\mathbf{G}_i^{\ell\omega} = j\mathbf{k}_i^{\ell\omega} \mathbf{M}\mathbf{G}_i^{\ell\omega} \quad (7)$$

où la norme du vecteur d'onde $\mathbf{k}_i^{\ell\omega}$ dans la strate i est $k_i^{\ell\omega} = \frac{\ell\omega}{c} n_i^{\ell\omega}$.

3-3 Vecteur champ généralisé dans un système stratifié planaire

L'équation de propagation (7) est équivalente à un système de 6 équations à 6 inconnues relatives aux composantes des vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{H} . Le système 6×6 se simplifie en un système de 4×4 équations indépendantes. Le vecteur champ généralisé $\Psi_i^{\ell\omega}$ est défini par :

$$\Psi_i^{\ell\omega} = \begin{pmatrix} E_{i,x}^{\ell\omega} \\ H_{i,y}^{\ell\omega} \\ E_{i,y}^{\ell\omega} \\ -H_{i,x}^{\ell\omega} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Le vecteur d'onde généralisé associé est :

$$\mathbf{K}_i \begin{cases} k_{i,x}^{\ell\omega} = k_{i,x}^{\ell\omega} \xi^{\ell\omega} \\ 0 \\ k_{i,z}^{\ell\omega} = k_{i,z}^{\ell\omega} \zeta^{\ell\omega} \end{cases} \text{ avec } k_i^{\ell\omega} = \frac{\ell\omega}{c}, \xi^{\ell\omega} = n_i^{\ell\omega} \sin\phi_i^{\ell\omega} \text{ et } \zeta^{\ell\omega} = n_i^{\ell\omega} \cos\phi_i^{\ell\omega} \text{ (figure 2)}$$

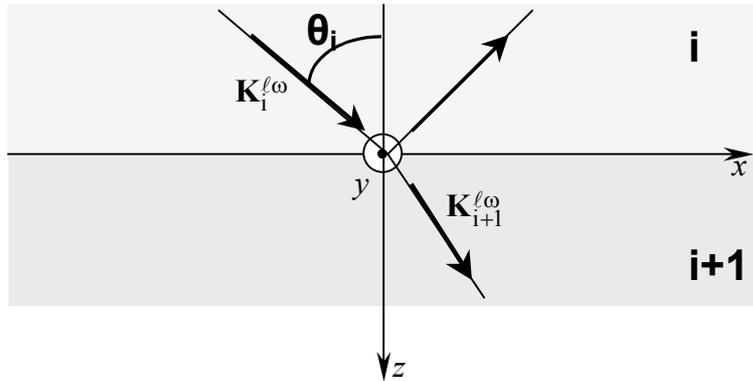


Figure 2 : propagation du vecteur d'onde généralisé de la strate i à la strate i+1

Le passage entre le vecteur $\mathbf{G}_i^{\ell\omega}$ et le vecteur champ généralisé $\Psi_i^{\ell\omega}$ se fait à travers la matrice $\mathbf{N}_{G\Psi}$:

$$\mathbf{G}_i^{\ell\omega} = \mathbf{N}_{G\Psi} \Psi_i^{\ell\omega} \quad (9)$$

3-4 Matrice de propagation Δ : état propre de polarisation

L'équation de propagation (7) peut alors être réécrite en fonction des seules composantes E_x , E_y , H_x et H_y sous la forme :

$$d\boldsymbol{\Psi}_i^{\ell\omega}(z) = -j\mathbf{K}_i^{\ell\omega}\Delta_i^{\ell\omega}\boldsymbol{\Psi}_i^{\ell\omega}(z)dz \quad (10)$$

Cette équation est l'équation de propagation réduite du milieu caractérisé par la matrice 4×4 de propagation $\Delta_i^{\ell\omega}$. Le vecteur champ généralisé $\boldsymbol{\Psi}_i^{\ell\omega}$ contient l'information sur la pulsation, le vecteur d'onde, l'intensité et l'état de polarisation de l'onde. Pour une onde plane il s'écrit :

$$\boldsymbol{\Psi}_i^{\ell\omega} = \boldsymbol{\Psi}_{i,0}^{\ell\omega} e^{j(\ell\omega t - \mathbf{K}_i^{\ell\omega} \cdot \mathbf{r})} \quad (11)$$

L'équation aux vecteurs propres $\boldsymbol{\Psi}_i^{\ell\omega}$ de $\Delta_i^{\ell\omega}$ s'écrit finalement :

$$[\Delta_i^{\ell\omega} - q_\gamma \mathbf{I}] \boldsymbol{\Psi}_{i,\gamma}^{\ell\omega} = \mathbf{0} \quad (12)$$

Les valeurs propres associées q_γ sont les solutions de l'équation polynomiale du 4^{ème} degré :

$$\det[\Delta_i^{\ell\omega} - q_\gamma \mathbf{I}] = 0 \quad (13)$$

Les 4 termes ($\boldsymbol{\Psi}_{i,1}^{\ell\omega}, \boldsymbol{\Psi}_{i,2}^{\ell\omega}, \boldsymbol{\Psi}_{i,3}^{\ell\omega}, \boldsymbol{\Psi}_{i,4}^{\ell\omega}$) correspondent aux solutions physiques et définissent les vecteurs d'onde et les états de polarisation des ondes planes qui se propagent sans altération dans le milieu. Plus précisément, les deux termes ($\boldsymbol{\Psi}_{i,1}^{\ell\omega}, \boldsymbol{\Psi}_{i,2}^{\ell\omega}$) correspondent aux deux états propres des ondes qui se propagent dans le sens des z positifs (transmission) tandis que les deux termes ($\boldsymbol{\Psi}_{i,3}^{\ell\omega}, \boldsymbol{\Psi}_{i,4}^{\ell\omega}$) correspondent aux deux états propres qui se propagent dans le sens des z négatifs (réflexion). Les vecteurs propres impair et pair sont orthogonaux entre eux et sont associés aux états propres des ondes ordinaires et extraordinaires.

3-5 Matrice caractéristique d'une strate

Pour une strate homogène i d'épaisseur d_i , l'équation d'onde (10) est directement intégrable et conduit à la relation :

$$\Psi_i^{\ell\omega}(z_i + d_i) = \mathbf{L}_i^{\ell\omega}(d_i) \Psi_i^{\ell\omega}(d_i) \quad (14)$$

dans laquelle

$$\mathbf{L}_i^{\ell\omega}(d_i) = \exp(-jk_{i,z}^{\ell\omega} d_i \Delta_i^{\ell\omega}) \quad (15)$$

$\mathbf{L}_i^{\ell\omega}(d_i)$ est la matrice caractéristique d'une strate. Elle relie les vecteurs champ généralisés $\Psi_i^{\ell\omega}(d_i)$ et $\Psi_i^{\ell\omega}(z_i + d_i)$ aux deux plans interfaciaux délimitant cette strate. Le calcul des vecteurs d'onde se simplifie en se plaçant dans la base des vecteurs propres $\Psi_{i,\gamma}^{\ell\omega}$ de $\Delta_i^{\ell\omega}$ où $\Delta_i^{\ell\omega}$ est diagonale avec ses éléments propres égaux aux valeurs propres q_γ :

$$\mathbf{L}_i^{\ell\omega} = \begin{bmatrix} \exp(-jk_{i,z}^{\ell\omega} d_i q_1) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \exp(-jk_{i,z}^{\ell\omega} d_i q_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \exp(-jk_{i,z}^{\ell\omega} d_i q_3) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \exp(-jk_{i,z}^{\ell\omega} d_i q_4) \end{bmatrix} \quad (16)$$

Sous cette forme, la matrice $\mathbf{L}_i^{\ell\omega}$ caractérise le déphasage total de l'onde propre $\Psi_{i,\gamma}^{\ell\omega}$ lors de sa propagation dans la strate. L'expression de la matrice $\mathbf{L}_i^{\ell\omega}$ dans la base $(\mathbf{E}_x, \mathbf{H}_y, \mathbf{E}_y, -\mathbf{H}_x)$ s'obtient en effectuant le changement de base inverse :

$$\mathbf{L}_i^{\ell\omega} = \Psi_{i,\gamma}^{\ell\omega} \mathbf{L}_i^{\ell\omega} \Psi_{i,\gamma}^{\ell\omega -1} \quad (17)$$

La solution complète de propagation linéaire de la lumière caractéristique d'une strate i est une matrice 4×4 $\Psi_i^{\ell\omega}$ correspondant à la superposition des quatre vecteurs propres $\psi_{i,\gamma}^{\ell\omega}$ ($\gamma=1$ à 4) et elle s'écrit :

$$\Psi_i^{\ell\omega} = \mathbf{Q}_i^{\ell\omega} \mathbf{Z}_i^{\ell\omega} \quad (18)$$

où la matrice colonne 1×4 $\mathbf{Q}_{i,\gamma}^{\ell\omega}$ est constituée sur la base des vecteurs propres $\psi_{i,\gamma}^{\ell\omega}$:

$$\mathbf{Q}_i^{\ell\omega} \left| \begin{array}{c} \psi_{i,1}^{\ell\omega} \\ \psi_{i,2}^{\ell\omega} \\ \psi_{i,3}^{\ell\omega} \\ \psi_{i,4}^{\ell\omega} \end{array} \right. \quad (19)$$

et la matrice ligne 4×1 $\mathbf{Z}_i^{\ell\omega}$ contient les amplitudes de chacun des vecteurs propres généralisés.

3-6 Condition de continuité aux interfaces

Soient $\mathbf{L}_i^{\ell\omega}(d_i)$ avec ($i=1 \dots n$) les matrices caractéristiques des différentes strates d'épaisseurs d_i constituant l'échantillon (**figure 3**). Notons $+\Psi_{i-1}^{\ell\omega}$ et $-\Psi_i^{\ell\omega}$ les solutions caractéristiques d'une strate de part et d'autre de l'interface entre les milieux $i-1$ et i :

$$\Psi_i^{\ell\omega}(z_i) = -\Psi_i^{\ell\omega} = -\mathbf{Q}_i^{\ell\omega} \mathbf{Z}_i^{\ell\omega} \quad \text{et} \quad \Psi_i^{\ell\omega}(z_i + d_i) = +\Psi_i^{\ell\omega} = +\mathbf{Q}_i^{\ell\omega} \mathbf{Z}_i^{\ell\omega} \quad (20)$$

Pour une interface donnée, les conditions de continuité sur les composantes tangentielles E_x , E_y , H_x et H_y conduisent à l'égalité des solutions caractéristiques d'une strate de part et d'autre de l'interface entre les strates $i-1$ et i :

$$\begin{array}{ccc} \text{Strate } i-1 & \text{Strate } i & \text{Strate } i+1 \\ +\mathbf{Q}_{i-1}^{\ell\omega} \mathbf{Z}_{i-1}^{\ell\omega} & = & -\mathbf{Q}_i^{\ell\omega} \mathbf{Z}_i^{\ell\omega} \\ & & +\mathbf{Q}_i^{\ell\omega} \mathbf{Z}_i^{\ell\omega} = & -\mathbf{Q}_{i+1}^{\ell\omega} \mathbf{Z}_{i+1}^{\ell\omega} \end{array} \quad (21)$$

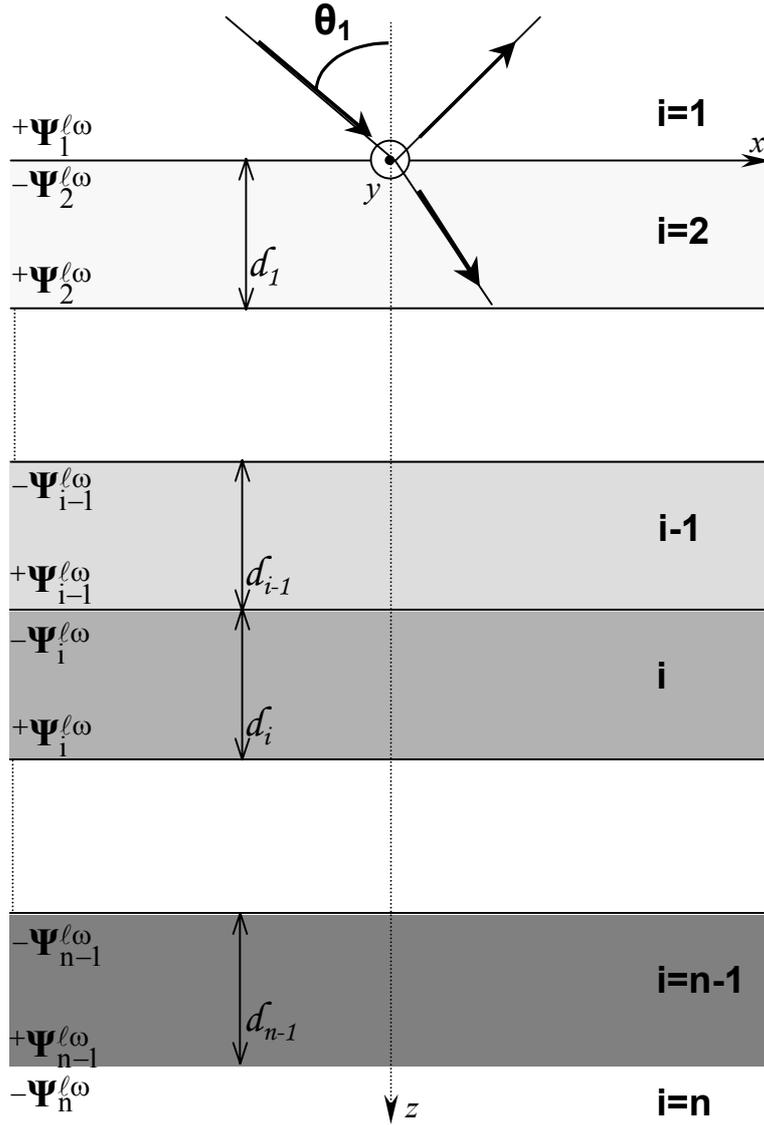


Figure 3 : condition de continuité entre les différentes strates

Les inconnues du problème sont les amplitudes $Z_i^{l\omega}$. La résolution consiste à s'attacher plus particulièrement aux interfaces incidentes ($i=1$) et émergentes ($i=n$). Ces strates sont des strates isotropes (air). A partir de (18), nous pouvons écrire, en termes de vecteurs de Jones $E_{i,\gamma}^{l\omega}$, pour les deux strates $i=1$ et $i=n$:

$$\Psi_i^{l\omega} = Q_i^{l\omega} Z_i^{l\omega} = \begin{pmatrix} \cos\theta_i^{l\omega} & 0 & -\cos\theta_i^{l\omega} & 0 \\ n_i^{l\omega} & 0 & n_i^{l\omega} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & n_i^{l\omega} \cos\theta_i^{l\omega} & 0 & -n_i^{l\omega} \cos\theta_i^{l\omega} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{i,1}^{l\omega} \\ E_{i,2}^{l\omega} \\ E_{i,3}^{l\omega} \\ E_{i,4}^{l\omega} \end{pmatrix} \quad (22)$$

Pour la strate $i=1$, les inconnues sont les amplitudes des ondes réfléchies ($\gamma=3$ et 4) fondamentales et harmoniques ($\ell=1$ et 2). A partir de (22), nous pouvons écrire les solutions ${}^r\Psi_1^{\ell\omega}$ sous forme réduite :

$${}^r\Psi_1^{\ell\omega} = {}^r\mathbf{Q}_1^{\ell\omega} {}^r\mathbf{Z}_1^{\ell\omega} = \begin{pmatrix} -\cos\theta_1^{\ell\omega} & 0 \\ n_1^{\ell\omega} & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & -n_1^{\ell\omega}\cos\theta_1^{\ell\omega} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{1,3}^{\ell\omega} \\ E_{1,4}^{\ell\omega} \end{pmatrix} \quad (23)$$

Pour la strate $i=n$, les inconnues sont les amplitudes des ondes transmises ($\gamma=1$ et 2) fondamentales et harmoniques ($\ell=1$ et 2). De même, nous pouvons écrire les solutions ${}^t\Psi_1^{\ell\omega}$ sous forme réduite :

$${}^t\Psi_1^{\ell\omega} = {}^t\mathbf{Q}_1^{\ell\omega} {}^t\mathbf{Z}_1^{\ell\omega} = \begin{pmatrix} \cos\theta_1^{\ell\omega} & 0 \\ n_1^{\ell\omega} & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & n_1^{\ell\omega}\cos\theta_1^{\ell\omega} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{1,1}^{\ell\omega} \\ E_{1,2}^{\ell\omega} \end{pmatrix} \quad (24)$$

La généralisation des conditions aux limites de la strate 1 à la strate n peut s'écrire sous la forme matricielle :

$$\mathbf{M}^{\ell\omega} \mathbf{Z}^{\ell\omega} = \mathbf{\Omega}^{\ell\omega} \quad (25)$$

où $\mathbf{M}^{\ell\omega}$ est une matrice bande $4(n+1) \times 4(n+1)$:

$$\mathbf{M}^{\ell\omega} = \begin{pmatrix} (1) & (2) & \dots & (i-1) & (i) & (i+1) & \dots & (n-1) & (n) \\ +{}^r\mathbf{Q}_1^{\ell\omega} & -\mathbf{Q}_2^{\ell\omega} & 0 & & & & & & \\ 0 & +{}^r\mathbf{Q}_2^{\ell\omega} & . & & & & & & \\ & & \dots & & & & & & \\ & & & +{}^r\mathbf{Q}_{i-1}^{\ell\omega} & -\mathbf{Q}_i^{\ell\omega} & & & & \\ & & & 0 & +{}^r\mathbf{Q}_i^{\ell\omega} & -\mathbf{Q}_{i+1}^{\ell\omega} & 0 & & \\ 0 & & & & & & & \dots & \\ & & & & & & & -\mathbf{Q}_{n-1}^{\ell\omega} & \\ & & & & & & & +{}^r\mathbf{Q}_{n-1}^{\ell\omega} & -{}^t\mathbf{Q}_n^{\ell\omega} \end{pmatrix} \quad (26)$$

$\mathbf{Z}^{\ell\omega}$ sont les vecteurs amplitudes inconnus :

$$\mathbf{Z}^{\ell\omega} = \begin{pmatrix} r\mathbf{Z}_1^{\ell\omega} \\ \mathbf{Z}_2^{\ell\omega} \\ \vdots \\ \mathbf{Z}_{i-1}^{\ell\omega} \\ \mathbf{Z}_i^{\ell\omega} \\ \mathbf{Z}_{i+1}^{\ell\omega} \\ \vdots \\ \mathbf{Z}_{n-1}^{\ell\omega} \\ t\mathbf{Z}_n^{\ell\omega} \end{pmatrix} \quad (27)$$

et $\mathbf{\Omega}^{\ell\omega}$ est le vecteur source généralisé contenant les amplitudes et les phases de l'onde incidente fondamentale linéaire ${}^i\Psi_1^\omega$ et de l'onde forcée de second harmonique ${}^b\Psi^{2\omega}$ (voir paragraphe suivant).

La résolution de l'équation (25) pour l'onde fondamentale se fait en calculant $(\mathbf{M}^\omega)^{-1}$ car les composantes de \mathbf{M}^ω sont toutes connues. Les amplitudes \mathbf{Z}_i^ω s'obtiennent finalement en résolvant :

$$\mathbf{Z}^{\ell\omega} = (\mathbf{M}^{\ell\omega})^{-1} \mathbf{\Omega}^{\ell\omega} \text{ avec } \ell=1 \quad (28)$$

Dans le cas de l'onde de second harmonique, il faut d'abord déterminer les termes sources $\mathbf{\Omega}^{2\omega}$ pour en définitive déterminer les amplitudes $\mathbf{Z}^{2\omega}$.

4 Résolution de l'équation inhomogène de propagation d'une onde dans une strate optiquement non linéaire

4-1 Polarisation non linéaire

La polarisation non linéaire quadratique induite dans une strate i optiquement non linéaire s'écrit :

$$\mathbf{P}(2\omega) = \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \mathbf{E}(\omega) \times \mathbf{E}(\omega) \quad (29)$$

En tenant compte du principe de symétrie de Kleinman¹⁰, nous pouvons expliciter la relation (29) :

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ E_y(\omega)E_z(\omega) + E_z(\omega)E_y(\omega) \\ E_x(\omega)E_z(\omega) + E_z(\omega)E_x(\omega) \\ E_x(\omega)E_y(\omega) + E_y(\omega)E_x(\omega) \end{pmatrix} \quad (30)$$

où \mathbf{d} est le tenseur des coefficients non linéaires d_{ij} . Ces coefficients non linéaires sont directement reliés aux susceptibilités diélectriques d'ordre deux par la relation (convention II)¹¹ :

$$d_{ij} = \frac{1}{2} \chi_{ij} \quad (31)$$

4-2 Equation de propagation non linéaire

L'équation d'onde régissant la propagation d'une onde plane monochromatique dans une strate diélectrique peut être établie à partir des équations de Maxwell et des équations constitutives du milieu :

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{2\omega} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 4\pi \mathbf{P}^{(2)} \quad (32)$$

La solution particulière, dite solution de l'onde forcée (bound wave) (**figure 4**), prend la forme :

$$\mathbf{E}_b = \mathbf{E}_b^0 e^{i[2\omega t - (\mathbf{k}_{i,j}^o z + \mathbf{k}_{i,k}^o z)]} \quad (33)$$

¹⁰ Boyd W., *Nonlinear Optics*, Academic Press (1992)

avec, \mathbf{E}_b vecteur amplitude du champ électrique et où j et k sont parmi les quatre solutions de $\Psi_{i,j}^\omega$.

La norme du vecteur d'onde \mathbf{k}_b est $k_b = |\mathbf{k}_{i,j}^\omega + \mathbf{k}_{i,k}^\omega| = \frac{\omega}{c}(n_{i,j}^\omega + n_{i,k}^\omega)$

L'écriture matricielle donne :

$$\mathbf{N}_b \mathbf{E}_b = \mathbf{P}^{(2)} \quad (34a)$$

et

$$\mathbf{N}_b = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{c}{2\omega} \right)^2 \begin{bmatrix} (k_{b,y}^{(2\omega)})^2 + (k_{b,z}^{(2\omega)})^2 - \varepsilon_{xx}^{(2\omega)} & -k_{b,x}^{(2\omega)} k_{b,y}^{(2\omega)} - \varepsilon_{xy}^{(2\omega)} & -k_{b,x}^{(2\omega)} k_{b,z}^{(2\omega)} - \varepsilon_{xz}^{(2\omega)} \\ -k_{b,x}^{(2\omega)} k_{b,y}^{(2\omega)} - \varepsilon_{xy}^{(2\omega)} & (k_{b,x}^{(2\omega)})^2 + (k_{b,z}^{(2\omega)})^2 - \varepsilon_{yy}^{(2\omega)} & k_{b,y}^{(2\omega)} k_{b,z}^{(2\omega)} - \varepsilon_{yz}^{(2\omega)} \\ k_{b,x}^{(2\omega)} k_{b,z}^{(2\omega)} - \varepsilon_{xz}^{(2\omega)} & -k_{b,y}^{(2\omega)} k_{b,z}^{(2\omega)} - \varepsilon_{zy}^{(2\omega)} & (k_{b,x}^{(2\omega)})^2 + (k_{b,y}^{(2\omega)})^2 - \varepsilon_{zz}^{(2\omega)} \end{bmatrix} \quad (34b)$$

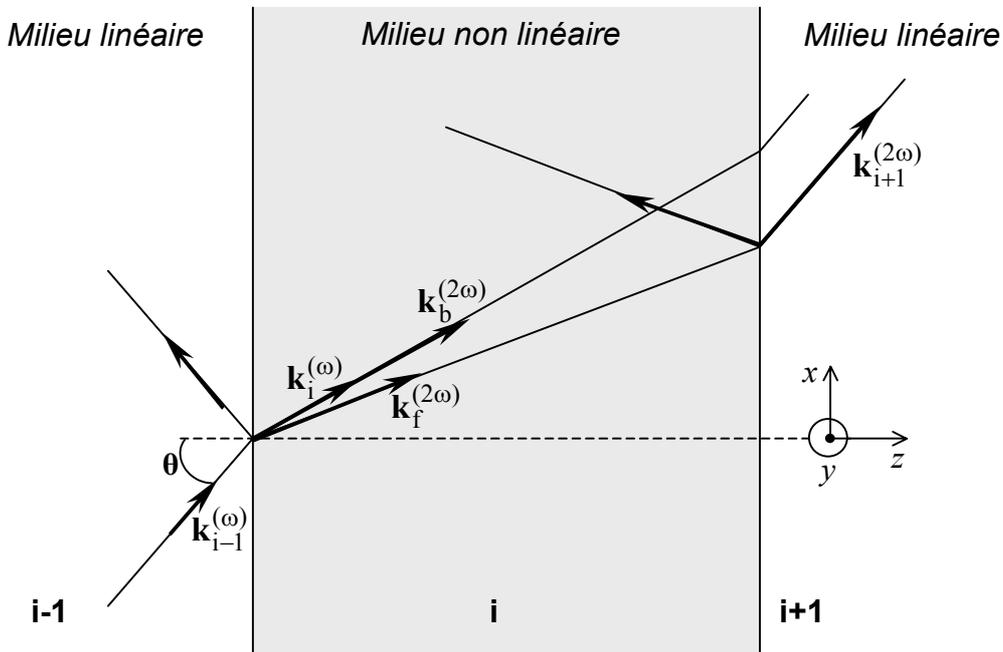


Figure 4 : propagation des vecteurs d'onde libre et forcée dans la strate non linéaire

¹¹ Kuzykand M.G., Dirk C.W., *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, Dekkered M., New York (1998) pp8-25

4-3 Résolution de l'équation inhomogène

Les éléments de la matrice \mathbf{N}_b sont fonction des combinaisons des termes sources obtenus dans le cas du milieu linéaire. Ces termes sources sont les composantes électriques des vecteurs propres ψ_ℓ , définis précédemment (que nous notons 1=to, 2=te, 3=ro, et 4=re correspondant aux ondes transmises et réfléchies et aux composantes ordinaires et extraordinaires). L'ensemble des combinaisons est au nombre de 16 et ces combinaisons sont :

$$\begin{array}{l}
 \text{to} \\
 \text{te} \\
 \text{ro} \\
 \text{re}
 \end{array}
 \left\| \begin{array}{cccc}
 \text{to} & \text{te} & \text{ro} & \text{re} \\
 \hline
 \text{to} \times \text{to} & \text{to} \times \text{te} & \text{to} \times \text{ro} & \text{to} \times \text{re} \\
 \text{te} \times \text{to} & \text{te} \times \text{te} & \text{te} \times \text{ro} & \text{te} \times \text{re} \\
 \text{ro} \times \text{to} & \text{ro} \times \text{te} & \text{ro} \times \text{ro} & \text{ro} \times \text{re} \\
 \text{re} \times \text{to} & \text{re} \times \text{te} & \text{re} \times \text{ro} & \text{re} \times \text{re}
 \end{array} \right\| \quad (35)$$

Les 16 éléments de la matrice \mathbf{N}_b sont alors tous connus. En fait, nous ne considérons que 8 termes (les combinaisons $t_i \times t_i$) parmi les 16 relatifs à l'analyse du signal de second harmonique en transmission. Les directions des polarisations ainsi que les amplitudes non linéaires des champs \mathbf{E}_b sont déterminées par la résolution de l'équation :

$$\mathbf{E}_b = [\mathbf{N}_b]^{-1} \mathbf{P}^{(2)} \quad (36)$$

Les composantes magnétiques se déduisent de la relation

$$\mathbf{H}_b = \frac{c}{2\omega\mu_0} \mathbf{k}_b \times \mathbf{E}_b \quad (37)$$

Il est alors possible d'écrire un vecteur champ généralisé relatif à chaque composante de l'onde forcée :

$${}^b\Psi_i^{(2\omega)} = \begin{pmatrix} bE_{i,x}^{(2\omega)} \\ bH_{i,y}^{(2\omega)} \\ bE_{i,y}^{(2\omega)} \\ -bH_{i,x}^{(2\omega)} \end{pmatrix} \quad (38)$$

Ces vecteurs généralisés servent à constituer la solution complète pour la strate optiquement non linéaire i :

$${}^b\Psi_i^{2\omega} = \sum_{b=1}^8 {}^b\Psi_i^{2\omega} \quad (39)$$

La construction des termes sources $\Omega^{2\omega}$ se fait, pour une strate i , à partir des solutions ${}^b\Psi_i^{2\omega}(z_i) = -{}^b\Psi_i^{2\omega}$ et ${}^b\Psi_i^{2\omega}(z_i + d_i) = +{}^b\Psi_i^{2\omega}$ qui ne diffèrent que par la phase :

$$\Omega^{(2\omega)} = \begin{bmatrix} -{}^b\Psi_2^{(2\omega)} \\ +{}^b\Psi_2^{(2\omega)} - {}^b\Psi_3^{(2\omega)} \\ \vdots \\ +{}^b\Psi_{i-1}^{(2\omega)} - {}^b\Psi_i^{(2\omega)} \\ +{}^b\Psi_i^{(2\omega)} - {}^b\Psi_{i+1}^{(2\omega)} \\ \vdots \\ {}^b\Psi_{n-2}^{(2\omega)} - {}^b\Psi_{n-1}^{(2\omega)} \\ {}^b\Psi_{n-1}^{(2\omega)} \end{bmatrix} \quad (40)$$

Comme précédemment, la résolution de l'équation (28) pour l'onde de second harmonique permet de déterminer les amplitudes $Z_i^{2\omega}$ et finalement ${}^t\Psi_n^{2\omega}$ pour l'analyse en transmission du signal de second harmonique lors de l'analyse des franges de Maker.

5 Application du modèle généralisé aux matériaux étudiés

5-1 Traitement informatique

L'exploitation des données expérimentales se fait à travers l'ajustement de l'intensité mesurée en GSH en fonction de l'angle d'incidence θ et la simulation de cette même intensité à travers le code de calcul basé sur le modèle défini précédemment. Deux facteurs de qualité qui permettent de quantifier l'accord entre les franges de Maker observées et calculées :

- Le facteur de profil

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{cal}}|}{\sum_i y_i^{\text{obs}}}$$

- Le facteur de profil pondéré

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{cal}}|^2}{\sum_i w_i |y_i^{\text{obs}}|^2}}$$

L'indexation est faite pour chaque angle mesuré. Le but est de minimiser les facteurs R_p et R_{wp} .

Dans le cadre du code écrit en Fortran 77, le traitement informatique se fait par simulation Monte Carlo appliquée aux différentes variables. Ces variables sont généralement : les épaisseurs des strates (linéaire et non linéaires), l'orientation du milieu, l'absorption, les coefficients non linéaires, les indices optiques. Les conditions expérimentales et surtout les paramètres de la source laser (longueur d'onde, puissance incidente, diamètre du faisceau, état de polarisation) sont parfaitement connus et permettent de définir les conditions d'origine nécessaires à l'ajustement des données expérimentales. L'exploitation des données expérimentales se fait lors de la simulation simultanée d'une série d'expérience à l'aide de codes d'affinement contraints permettant de sélectionner les solutions physiques.

5-2 Calibration des coefficients non linéaires d'ordre 2

5-2-1 Calibration par rapport au quartz cristallin

La méthode de caractérisation du signal de second harmonique par les franges de Maker est une méthode relative de détermination des coefficients non linéaires d'ordre deux d_{ij} . Ainsi, l'aspect métrologique de cette technique est conditionné par la qualité de la calibration du banc optique où il est nécessaire de connaître l'intensité des ondes fondamentale et harmonique. Nous avons porté une grande attention à cette calibration qui engage la qualité des résultats obtenus. Notre protocole expérimental est basé sur une analyse complète (en fonction des quatre configurations de polarisation, cf. **partie 3**) des franges de Maker d'une lame de quartz (**figures 5**). Les principaux paramètres de la lame de quartz utilisée comme référence sont reportés dans le **tableau 1**.

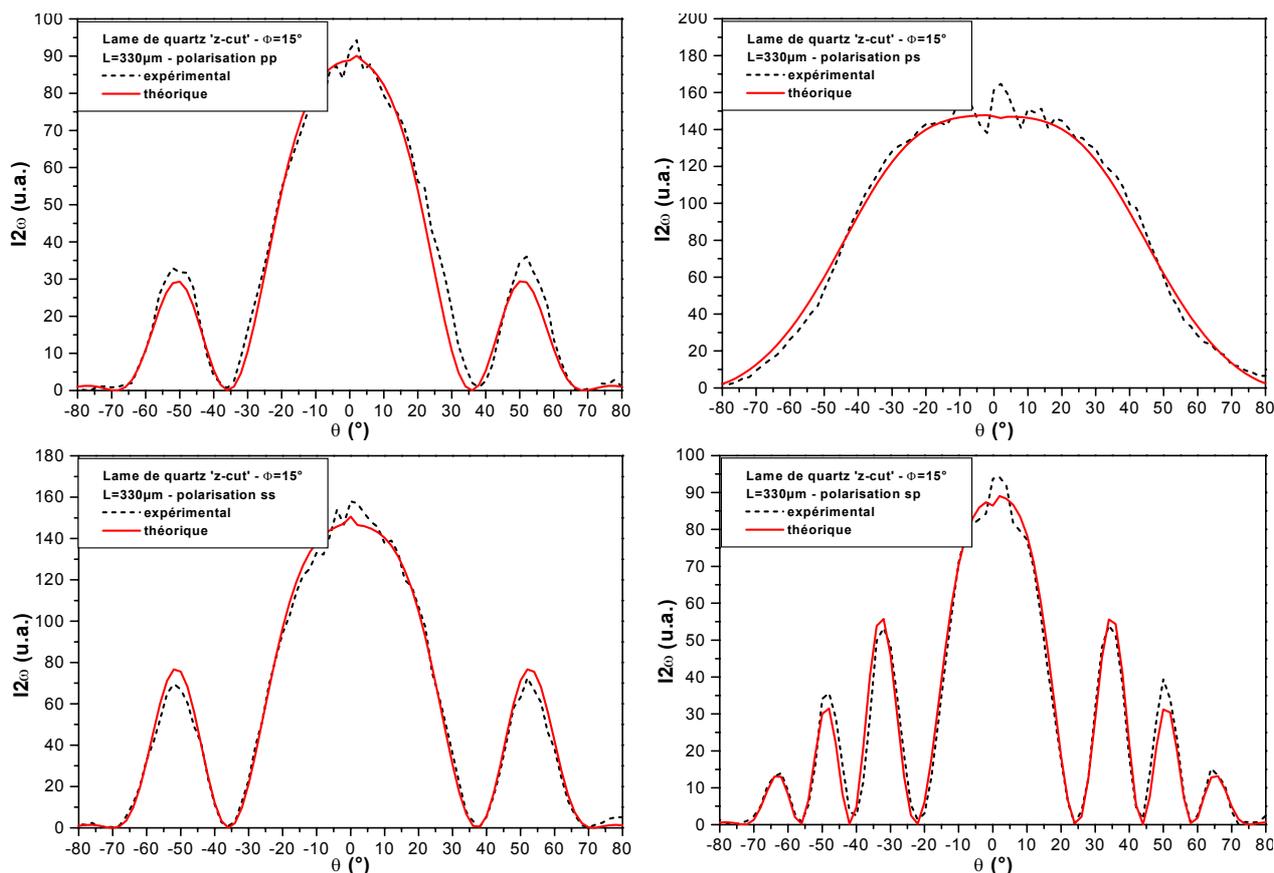


Figure 5 : ajustement simultané des franges de Maker d'une lame de quartz « z-cut » de $330\mu\text{m}$ d'épaisseur (Φ correspond à l'angle entre l'axe de rotation et l'axe cristallographique b)

Quartz coupe [001] Groupe ponctuel : 32 Épaisseur de la lame : 330±1µm Φ=15° d ₁₁ =0,30pm/V ; d ₁₄ ≈0	Résultats expérimentaux	Littérature ¹²
	n _o ^ω =1,53405±5.10 ⁻⁵	1,53414±1.10 ⁻⁵
	n _e ^ω =1,54295±5.10 ⁻⁵	1,54287±1.10 ⁻⁵
	n _o ^(2ω) =1,54680±5.10 ⁻⁵	1,54680±1.10 ⁻⁵
	n _e ^(2ω) =1,55600±5.10 ⁻⁵	1,55597±1.10 ⁻⁵

Tableau 1 : données issues de l'ajustement d'une lame de quartz en franges de Maker

5-2-2 Calibration de la puissance

La modification, du point de vue de la GSH, induite dans les verres polés reste limitée. Ainsi, il s'est avéré nécessaire d'utiliser des gammes de puissance du faisceau de pompe plus importantes que celles employées lors de l'analyse du quartz pour obtenir une intensité en GSH comparable. Il est alors important d'effectuer une calibration rigoureuse en fonction de la puissance du faisceau laser à ω : cette calibration de la puissance se fait à partir d'une des quatre configurations de polarisation de la lame de quartz « z-cut » (épaisseur 500µm ; incident s – transmis p) et pour différentes puissances du faisceau laser à ω (figure 6). L'extrapolation pour les gammes de puissances des verres polés se fait par une loi de type parabolique I_{2ω}∝(I_ω)². Ainsi, la base de cette calibration est fondée sur la limite asymptotique de la dépendance quadratique aux fortes puissances du signal de GSH en fonction de l'intensité du faisceau à ω. La courbe de validation de cette dépendance du signal de GSH est reportée sur la figure 7.

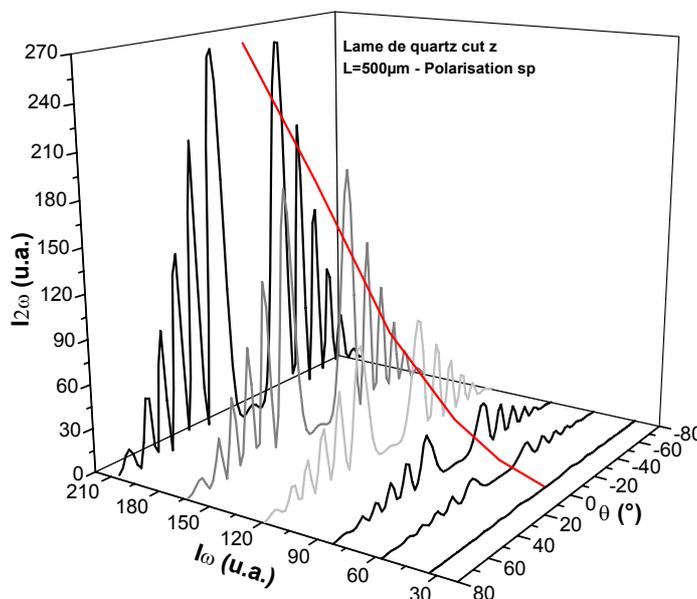


Figure 6 : franges de Maker d'une lame de quartz « z-cut » et de 500µm d'épaisseur pour différentes valeurs de puissance du faisceau à ω.

¹² Dmitriev V.G., *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer (1997)

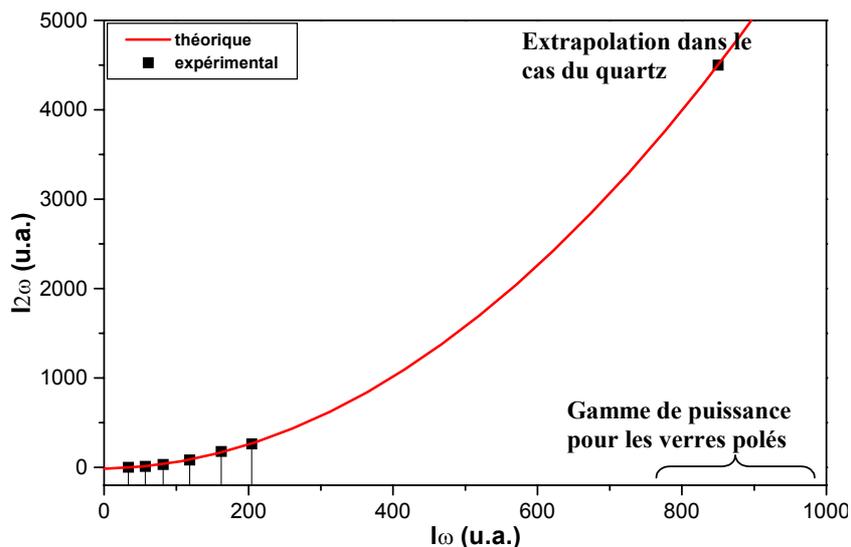


Figure 7 : ajustement de la variation du signal de GSH en fonction de la puissance du faisceau à ω pour une lame de quartz « z-cut »

6 Application aux verres polés : mesure du coefficient non linéaire d_{33} pour des verres polés

6-1 Rappel

Dans le cas des verres polés, nous savons que la zone active en génération de second harmonique se situe près de l'anode sur une épaisseur L de quelques μm (cf. partie 1). Ainsi, nous considérons l'échantillon polé comme équivalent à deux strates (figure 8) :

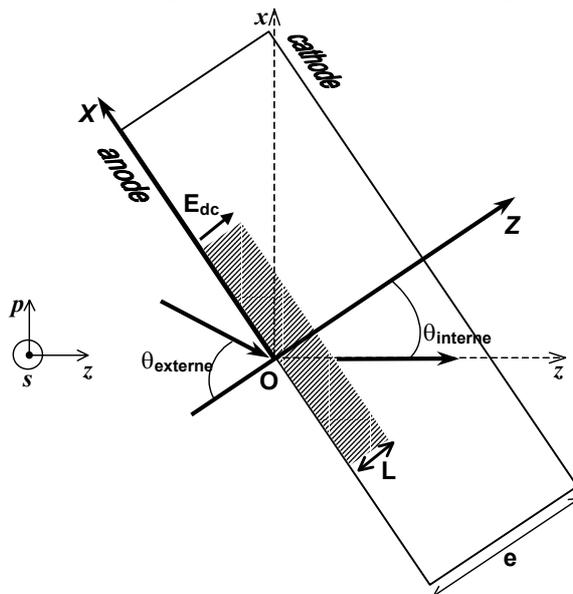


Figure 8 : schéma en coupe d'un verre polé ; mise en évidence de la zone non linéaire du côté de l'anode

$$I_{2\omega} = T(\theta) \frac{8\pi^2}{n_{2\omega} n_{\omega}^2 \lambda^2 c \epsilon_0} I_{\omega}^2 d_{\text{eff}}^2 L^2 \left\{ \frac{\sin\left(\frac{\Delta k L}{2}\right)}{\frac{\Delta k L}{2}} \right\}^2 \quad (43)$$

avec I_{ω} est l'intensité de l'onde fondamentale par unité de surface

n_{ω} et $n_{2\omega}$ sont les indices optiques du matériau aux longueurs d'onde λ et $\frac{\lambda}{2}$

ϵ_0 est la permittivité du vide

$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$ est le module de la différence des vecteurs d'onde qui dépend de θ

L est la longueur non linéaire sondée dans le matériau

d_{eff} est le projecteur des coefficients non linéaires d'ordre deux

$T(\theta)$ facteur de transmission

L'expression (43) permet de mettre en évidence les paramètres importants qui interviennent lors de la simulation des franges de Maker. Il est nécessaire de limiter au maximum le nombre de ces paramètres ajustables. Ainsi, nous nous limiterons à ne simuler que les paramètres L et d . Les autres paramètres seront supposés connus. Par conséquent, il est fondamental de déterminer avec précision les indices optiques et la dispersion de nos matériaux.

6-3 Longueur de cohérence

La longueur de cohérence L_c dans un matériau non linéaire optiquement, est la longueur de propagation pour laquelle l'intensité de l'onde de seconde harmonique obtenue est maximale. Elle est définie par la relation :

$$\frac{\Delta k L_c}{2} = \frac{\pi}{2} \quad (44a)$$

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (44b)$$

Ainsi, dans une expérience de mesure de franges de Maker, l'épaisseur traversée dans le matériau varie en fonction de l'angle. Donc, en première approximation, les franges de Maker

correspondent à la succession de longueurs de cohérence parcourues, c'est à dire qu'à chaque entier impair de L_c , l'intensité est maximale, et à chaque entier pair, l'intensité est nulle (figure 9). De manière générale, la longueur de cohérence des matériaux optiquement non linéaires varie de quelques μm à quelques dizaines de μm (tableau 2).

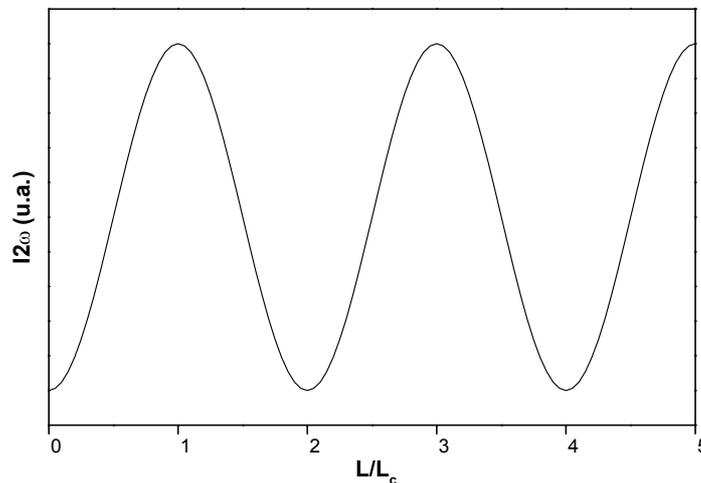


Figure 9 : variation du signal de GSH en fonction du rapport L/L_c

Cristaux	n_ω (à $1,064\mu\text{m}$)	$n_{2\omega}$ (à $0,532\mu\text{m}$)	L_c (μm)
SiO_2 (Quartz)	1,5340	1,5470	20,4
BaB_2O_4 (BBO)	1,5516	1,6341	3,2
KTiOPO_4 (KTP)	1,7688	1,8149	5,8
KH_2PO_4 (KDP)	1,4837	1,4999	16,5
LiB_3O_5 (LBO)	1,5735	1,5879	18,4
LiNbO_3 (LNO)	2,2100	2,2830	3,6

Tableau 2 : longueurs de cohérences de cristaux usuels¹²

6-4 Incertitude sur L et d

L'application de la technique des franges de Maker aux verres polés nécessite certaines précautions. En effet, dans le cas de la silice, l'épaisseur de la zone non linéaire dans les verres de silice polée est inférieure à $20\mu\text{m}$ ¹³ et la longueur de cohérence est de $L_c=24,5\mu\text{m}$. Or dans une expérience de mesure de franges de Maker, il s'avère assez difficile dans ce cas de pouvoir observer des franges (figure 10). Ainsi tant qu'au moins une différence de trajet optique de $2L_c$ n'a pas été parcourue dans le matériau entre $\theta=0$ et $\theta=80^\circ$, l'observation de franges n'est pas possible. Comme

¹³ Myers R.A. et al, *Opt. Lett.*, **16 n°22** (1991) pp1732-1734

le montre la **figures 10**, entre $L=1$ et $30\mu\text{m}$, l'aspect des franges reste sensiblement le même, seule l'intensité du signal de second harmonique varie. A partir de $L>30\mu\text{m}$, nous observons clairement une frange complète.

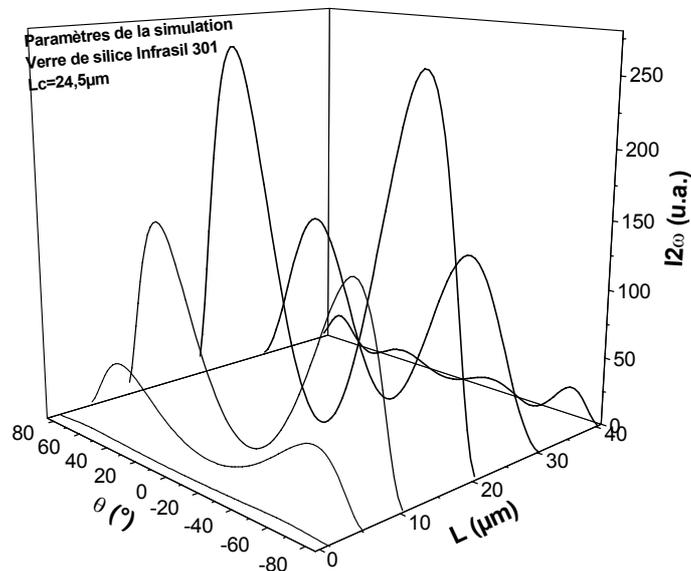


Figure 10 : simulation de l'évolution du signal de GSH en fonction de L (d_{33} constant)

Une autre difficulté à résoudre pour l'observation de franges est le problème de la différence d'indice entre l'air et le milieu étudié avec typiquement $n \geq 1,45$. Ainsi un angle externe de 80° ne correspond qu'à un angle interne de 43° (loi Snell-Descartes) ce qui limite l'épaisseur de la zone sondée (**figure 11**). De plus l'étude des franges de Maker s'effectue avec une lumière incidente polarisée. Or la transmission de la lumière polarisée varie en fonction de l'angle entre le faisceau incident et la face de l'échantillon. Ainsi, pour les grands angles, la lumière transmise diminue pour finalement s'annuler. Par conséquent, les franges de Maker sont le produit entre la GSH ($I_{2\omega}$) et le facteur de transmission $T(\theta)$ (**figure 12**). Il semble donc assez facile de faire des erreurs d'interprétation et de quantification des coefficients non linéaires lors de la mesure des franges de Maker.

Pour illustrer ce cas précis, nous avons choisis d'effectuer une simulation de franges de Maker en gardant d constant et en faisant varier l'épaisseur non linéaire L de telle façon que la position du maximum d'intensité reste constant (**figure 13**). Nous constatons alors que l'allure des franges reste semblable et que seules l'intensité et la largeur à mi-hauteur varient. Finalement, il subsiste une indétermination à la fois sur L et sur d . Il est important d'effectuer des mesures indépendantes en parallèle pour lever l'indétermination^{14,15}.

¹⁴ Margulis W. et al, *Nature*, **378** (1995) pp699-701

¹⁵ Alley T.G. et al, *Opt. Lett.*, **23** n°15 (1998) pp1170-1172

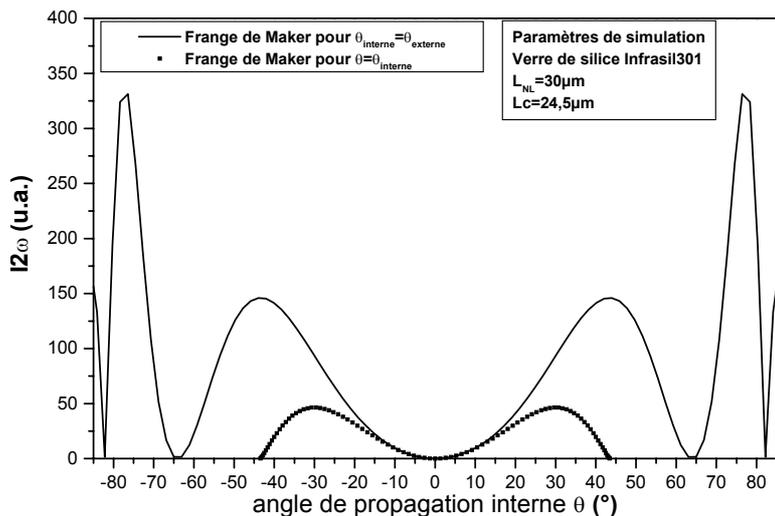


Figure 11 : simulation de franges de Maker de la silice polée en fonction de l'angle θ (en pointillé $\theta_{\text{externe}} \in [-80^\circ, +80^\circ]$ correspond à $\theta_{\text{interne}} \in [-45^\circ, +45^\circ]$ et en trait plein $\theta = \theta_{\text{interne}} = \theta_{\text{externe}}$)

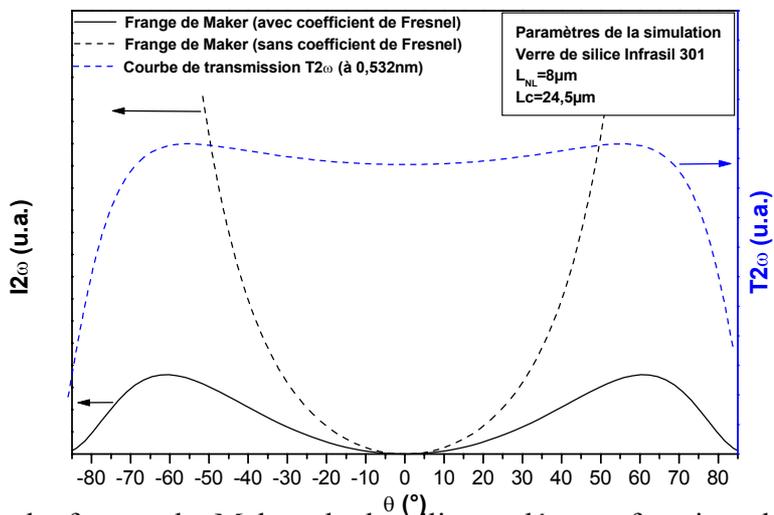


Figure 12 : simulation de frange de Maker de la silice polée en fonction de la courbe de transmission à 2ω

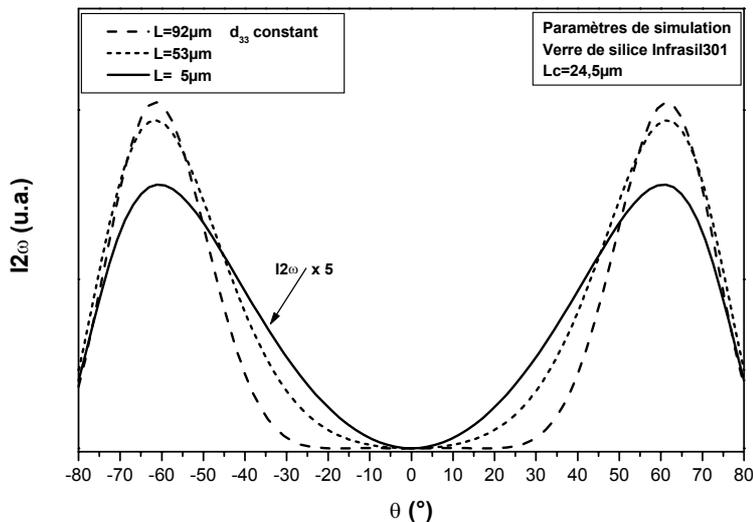


Figure 13 : simulation de franges de Maker de la silice polée pour $\theta(I2\omega = \text{max})$ est constant sans lentilles hémicylindriques

6-5 Techniques des lentilles hémicylindriques

Une façon de limiter l'indétermination consiste à utiliser la technique de l'accord d'indice optique en ajoutant deux lentilles hémicylindriques contre l'échantillon étudié (figures 14). Ce principe a déjà été utilisé avec succès^{16,17} bien que son emploi ne soit pas généralisé. La géométrie des lentilles modifie peu la trajectoire de la lumière incidente et l'accord d'indice (indice des lentilles et indice de l'huile de paraffine d'accord) diminue la différence angulaire entre le milieu extérieur et le verre (loi Snell-Descarte). De ce fait, le trajet optique non linéaire sondé est plus grand. Sur la figure 15, nous avons repris le cas précédent en utilisant la technique des lentilles hémicylindriques. Pour des zones non linéaires d'épaisseur supérieure à la longueur de cohérence, nous observons les franges de Maker. L'indétermination sur L est levée et l'évaluation des coefficients non linéaires est fiable.

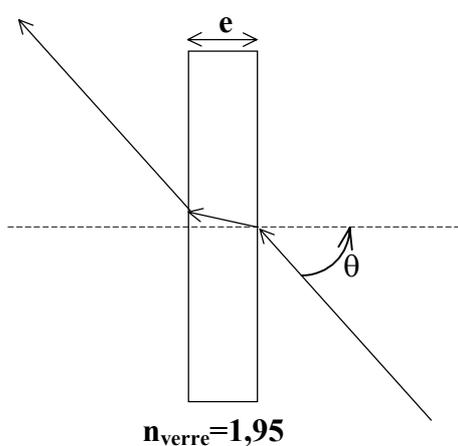


Figure 14a : Configuration sans lentilles hémicylindriques

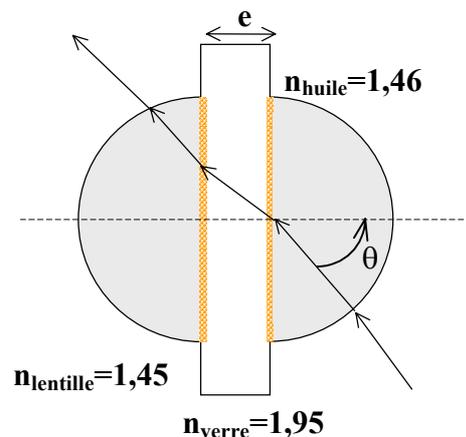


Figure 14b : Configuration avec lentilles hémicylindriques

¹⁶ Pureur D. et al, *Opt. Lett.*, **23** (8) (1998) pp588-590

¹⁷ Quiquempois Y., Thèse Université de Lille – 1999 – "Création et caractérisation d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans les verres massifs et dans les fibres optiques à base de silice"

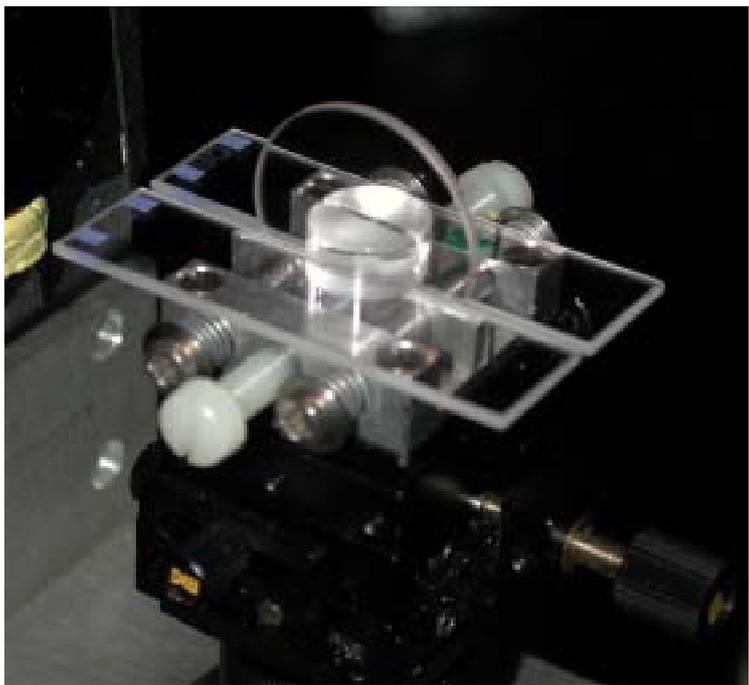


Figure 14c : photographie des lentilles hémicylindriques de silice accolées à un verre de silice Infrasil lors de la mesure des franges de Maker

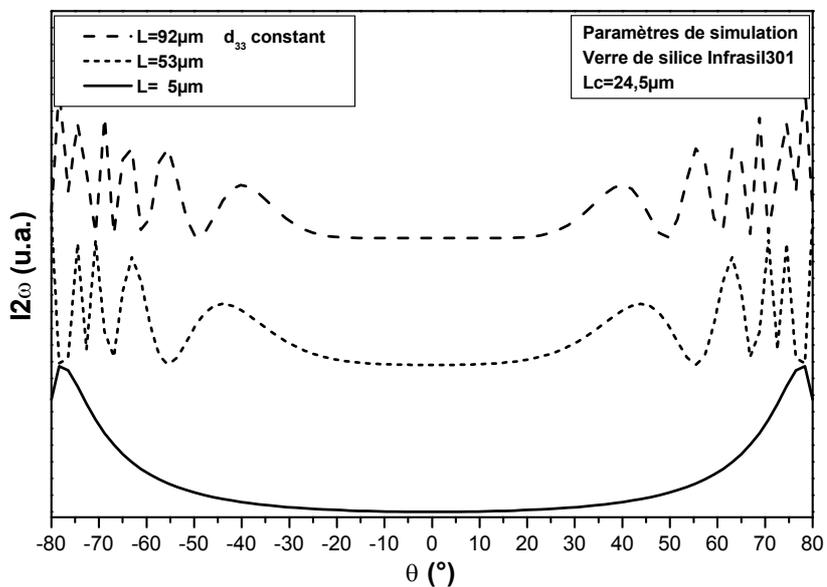


Figure 15 : simulation de frange de Maker de la silice polée pour $\theta(I_{2\omega}=\max)$ constant avec lentilles hémicylindriques

**PARTIE 5 : SYSTEMES VITREUX
ETUDIES POUR LA GSH**

Modèle : la silice vitreuse

<u>1-1 Introduction</u>	105
<u>1-2 Structure</u>	105
<u>1-3 Spectroscopie Proche UV – Vis – Moyen IR</u>	107
<u>1-3-1 Résultats</u>	107
<u>1-3-2 Discussion</u>	107
<u>1-4 Propriétés optiques linéaires et non linéaires</u>	108
<u>1-4-1 Indices de réfraction linéaire et non linéaire</u>	108
<u>1-4-2 Génération de second harmonique</u>	109
a) <i>Rappel</i>	109
b) <i>Le traitement de poling</i>	110
c) <i>Résultats et discussion</i>	110

PARTIE 5 : SYSTEMES VITREUX ETUDIES POUR LA GSH

1 Modèle : la silice vitreuse

1-1 Introduction

La silice vitreuse est un matériau remarquable qui possède une série de propriétés physiques optimales : Coefficient de dilatation extrêmement faible, élasticité et résistance aux chocs thermiques excellentes, températures de transformation et de ramollissement élevées, faible conductibilité thermique, faible pertes diélectriques, bonne transmission optique depuis l’U.V. jusqu’au proche IR. Elle est largement employée en microélectronique et optronique. Les principales propriétés physiques sont rappelées dans le **tableau 1**.

Ce matériau est le plus étudié dans la littérature pour la GSH par traitement de poling du verre. Afin de valider les protocoles expérimentaux et de comparer à la fois les résultats obtenus en GSH à ceux de la littérature et ceux obtenus pour nos matériaux, nous avons choisi la silice vitreuse comme matériau de référence. Ainsi, nous présentons dans cette partie un rappel des principales propriétés physico-chimiques de la silice et une étude en GSH sur deux types de silice vitreuse : silice Infrasil 301™ et Suprasil I™ commercialisées par la société Heraeus™.

	ρ (g.cm ⁻³)	T _g (°C)	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Rigidité électrique (kV.cm ⁻¹)
Silice vitreuse	2,201	1730	10 ⁻¹⁸ à 20°C 10 ⁻¹⁰ à 400°C	400 à 20°C 40 à 500°C

Tableau 1 : rappel de données physiques remarquables pour la silice vitreuse

1-2 Structure

Nous ne faisons qu’un rappel succinct de la structure afin d’expliquer l’origine de la GSH dans la silice vitreuse. La silice vitreuse est obtenue par fusion de quartz cristallin naturel ou par la fusion de silice synthétique obtenue par des procédés de type sol-gel. Ainsi en fonction du type de matériau utilisé pour la fusion, il est possible de moduler certaines propriétés physiques du matériau (propriété optique entre autres).

La structure du réseau de la silice est formée par des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ réguliers ($d_{\text{Si-O}}=1,61\text{Å}$; $d_{\text{O-O}}=2,63\text{Å}$; $\text{O-Si-O}\approx 109,7^\circ$)¹ connectés entre eux par leurs sommets. L'agencement de ces tétraèdres est globalement désordonné formant des anneaux constitués de chaînes de 3 à 6 tétraèdres $[\text{SiO}_4]_n^2$ (**figure 1**). La présence en faible quantité d'oxydes modificateurs (Na^+ , Ca^{2+}) change localement la structure et contribue à la rupture du réseau et à la formation d'atomes d'oxygènes non pontants associés aux cations.

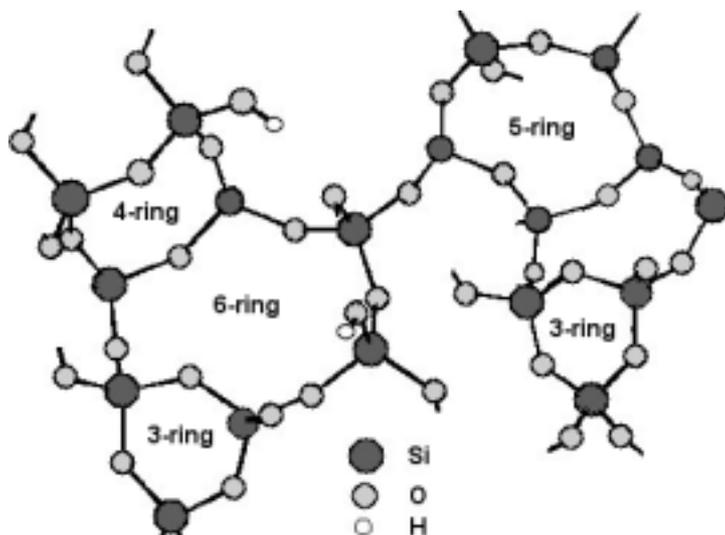


Figure 1 : représentation schématique des chaînes de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ connectées et formant des anneaux

D'autres défauts sont susceptibles d'exister et sont directement corrélés au mode de synthèse du matériau. Les principaux défauts sont :

- Les lacunes d'oxygène associées à des ruptures de liaison $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ($\equiv\text{Si}^\bullet$, $\equiv\text{Si}^+$ et $\equiv\text{Si-O}^-$). Ce dernier défaut peut être associé à la présence d'impuretés ioniques du type Na^+ .
- La présence de groupements hydroxyles $\equiv\text{Si-OH}$ dont la concentration dépend fortement du mode de synthèse employé.

Les défauts présentés, et la liste n'est pas exhaustive, sont à l'origine des mécanismes conduisant à la génération de second harmonique (cf. **partie 1**). Les cations de type Na^+ sont

¹ Wright A.C., *J. of Non Cryst. Solids*, **179** (1994), pp84-90

² Galeener F.L., *The physics and Technology of Amorphous SiO₂*, Plenum NY (1988)

susceptibles de participer à la migration et les oxygènes non pontants peuvent se réorienter lors du traitement de poling. La présence de ces défauts peut être mise en évidence par une simple analyse spectroscopique UV-visible-MIR.

1-3 Spectroscopie Proche UV – Vis – Moyen IR

1-3-1 Résultats

Les spectres de transmission sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV – Vis – NearIR CARY 5G de marque Varian. Les spectres ont été mesurés en transmission de 1600nm à 200nm. Les résultats sont reportés sur la **figure 2**. Les spectres d'absorption dans le moyen IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge Nicolet 740 à transformée de Fourier dans le domaine 2000-4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les résultats sont reportés sur la **figure 2**. Tous les spectres ont été normalisés et ramenés à une épaisseur d'échantillon de 1mm.

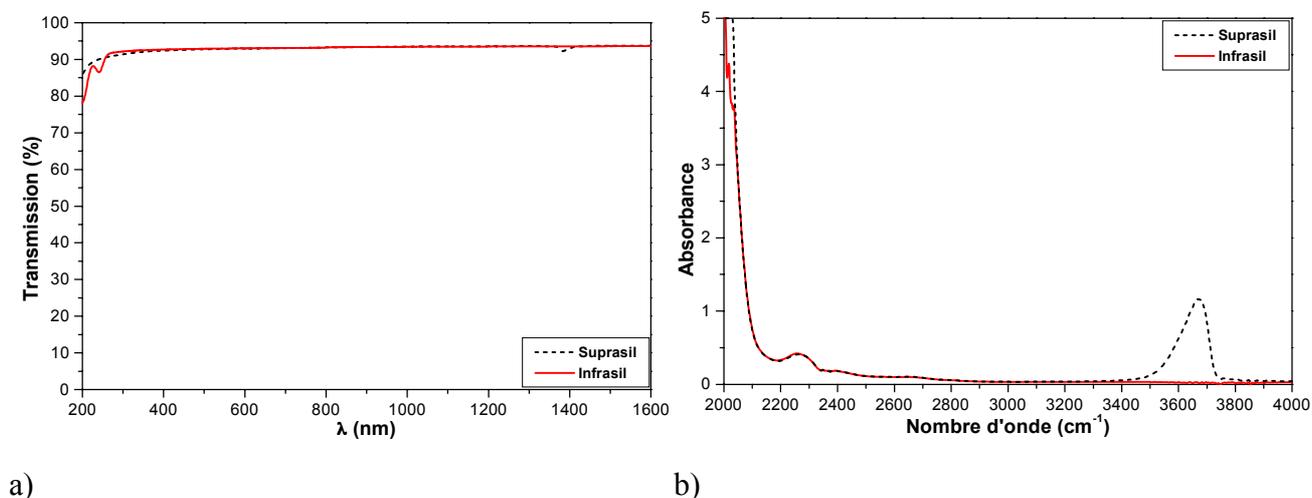


Figure 2 : spectres de transmission (UV-Vis-PIR) (a) et d'absorption (MIR) (b) des silices Suprasil et Infrasil

1-3-2 Discussion

Les verres de silice transmettent sur un large domaine de longueurs d'onde, du proche IR jusqu'à l'U.V. moyen. Le pourcentage maximum de transmission de l'ordre de 90% est globalement identique pour les 2 types de verre. Il correspond à un indice optique moyen de 1,45.

Dans le cas du spectre UV-Visible-Proche IR (**figure 2**), le verre Suprasil présente une petite

bande d'absorption vers 1360nm correspondant à l'harmonique de la vibration –O-H. Cette bande est absente dans le cas du verre Infrasil. Par contre le verre Infrasil présente une longueur d'onde de coupure à plus basse énergie vers 185nm avec une bande d'absorption centrée sur 243nm, relative à des impuretés de type ions de transitions qui sont présents à des taux inférieurs à 20ppb, alors que la coupure intervient vers 155nm pour le Suprasil.

Dans le cas du spectre Moyen IR (**figure 2**), le verre Suprasil présente une bande d'absorption importante à 3675cm^{-1} relative à la vibration de la liaison –O-H³. Cette bande est absente pour le verre Infrasil. Il est possible d'estimer la quantité de groupements hydroxyles présents dans l'échantillon à environ 1000ppm⁴ (**tableau 2**). La bande centrée vers 2260cm^{-1} est l'harmonique de la vibration d'élongation de la liaison Si-O reportée vers 1125cm^{-1} ^{5,6}. Par contre la concentration des ions Na⁺ n'ayant pu être mesurée, nous donnerons les valeurs publiées par la société **Heræus**. Ainsi est-il intéressant de remarquer que nous avons à notre disposition deux types de matériaux dont les propriétés physico-chimiques sont relativement identiques mais dont les concentrations en défauts sont différentes.

Silices vitreuses	[Na ⁺] ppm	[OH] ppm
Suprasil	0,05	1000
Infrasil	1	5

Tableau 2 : concentrations en impuretés des silices Suprasil et Infrasil (données Catalogue **Heræus**TM)

1-4 Propriétés optiques linéaires et non linéaires

1-4-1 Indices de réfraction linéaire et non linéaire

Les indices de réfraction des silices ont été mesurés par la technique de l'angle de Brewster. Les résultats expérimentaux et de simulation pour la silice Infrasil sont reportés sur les **figures 3**. Les valeurs des indices linéaires obtenus sont identiques à ceux publiés dans la littérature et témoignent de la qualité des mesures effectuées par cette technique (**tableau 3**).

³ Walrafen G.E. et al, *J. Chem. Phys.*, **69** (1978), pp493-495

⁴ Shelby J.E. et al, *Com of Am. Ceram. Soc.*, **64 n°4** (1982), C59

⁵ Simon I., *Modern Aspects of Vitreous States*, Ed J.D. Mackenzie Butterworth, London, (1960)

⁶ Bell R.T. et al, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **1** (1968), 299

Les mesures des indices non linéaires sont issues de la thèse de Santran S.⁷ (tableau 3). La disparité des résultats obtenus pour les différentes silices montre l'importance de l'histoire thermique du matériau. Ainsi, il a démontré que la variation de l'indice non linéaire pouvait atteindre 30%, d'un échantillon à l'autre, pour des lots différents. La pureté des matériaux utilisés lors de la synthèse ainsi que la technique d'élaboration influencent fortement les valeurs des indices non linéaires.

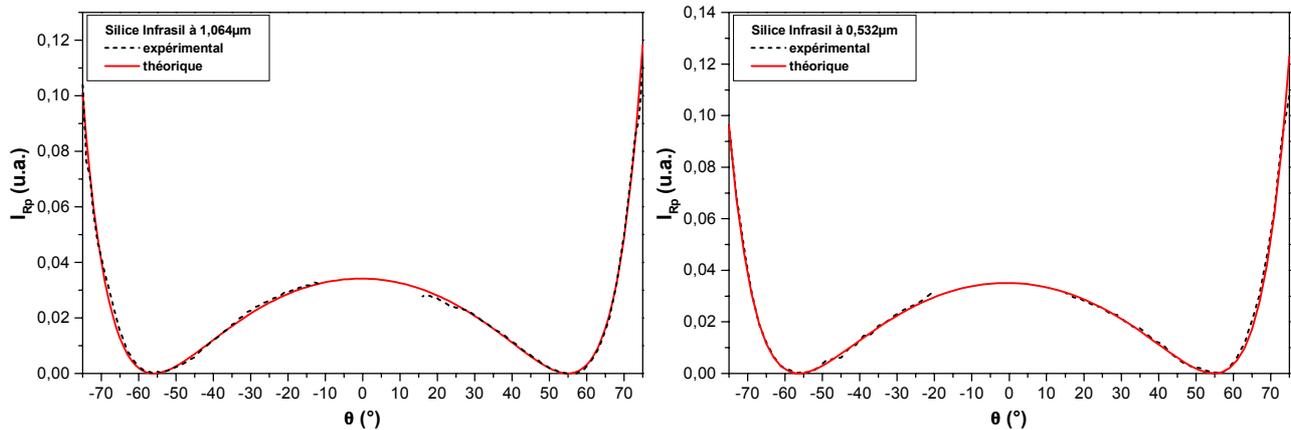


Figure 3 : variation de l'intensité réfléchi en fonction de l'angle θ d'incidence à 1,064 μm et 0,532 μm (configuration pp) pour la silice Infrasil

Silices vitreuses	n_ω (à 1,064 μm) $\pm 0,002$	$n_{2\omega}$ (à 0,532 μm) $\pm 0,002$	Lc (μm)	n_2 (à 0,800 μm) ($10^{-19} \text{m}^2/\text{W}^2$) $\pm 10\%$	$\chi^{(3)}$ (à 0,800 μm) ($10^{-21} \text{m}^2/\text{V}^2$) $\pm 10\%$
Suprasil	1,449	1,461	24,5	0,33	0,15
Infrasil	1,450	1,462	24,5	0,31	0,11

Tableau 3 : indices linéaires et non linéaires des silices Suprasil et Infrasil

1-4-2 Génération de second harmonique

a) Rappel

Ce paragraphe présente les résultats d'études précédentes sur les paramètres importants du traitement de poling :

⁷ Santran S., Thèse Université de Bordeaux – 2000 – "Caractérisation non linéaire de composants optiques d'une chaîne laser de forte puissance"

- Influence de la tension : Takebe H. et al⁸ ont montré que le signal de second harmonique est proportionnel au carré de la tension appliquée. La tension appliquée est limitée par la tension de claquage de l'air et/ou du matériau polé.
- Influence temps – température : Qiu M. et al¹¹ ont montré qu'il existait une plage de température pour laquelle le poling est efficace. L'épaisseur de la zone polée augmente avec la température et/ou avec le temps de poling. En contre partie, le signal de second harmonique décroît.
- Influence de la concentration en groupement $[\text{OH}]^-$ et en ion Na^+ : Hiroaki I. et al⁹ ont montré que l'introduction d'eau et de Na^+ augmentait le signal de second harmonique.
- Poling à l'air ou sous vide : Pruneri V. et al¹⁰ ont montré que le signal de second harmonique est plus fort lorsque le poling est réalisé à l'air.

b) Le traitement de poling

Le traitement de poling suit un protocole identique pour les deux types de silice. Nous avons utilisé une anode de silicium dopée n et sur la cathode était appliqué un verre sodocalcique. Le poling est appliqué sous air (1bar) pour trois températures 300°C, 325°C et 350°C afin de vérifier l'évolution du signal de GSH en fonction de la température. La tension appliquée est limitée à 4kV/mm. Le poling n'a été appliqué que sur des échantillons vierges de tout poling. Nous avons donc polé trois échantillons de silice Suprasil et trois échantillons de silice Infrasil, échantillons issus d'un même bloc de verre à l'origine pour chaque type de silice.

c) Résultats et discussion

Les résultats relatifs aux simulations des franges de Maker expérimentales sont reportés dans les **tableaux 4** et **5**. Les franges de Maker ainsi que les simulations sont présentées sur les **figures 4** et **5**, pour l'Infrasil et le Suprasil respectivement.

L'épaisseur de la zone non linéaire est environ deux fois plus large pour l'Infrasil que pour le Suprasil. Ainsi, compte tenu des indices optiques, nous pouvons observer deux franges nettes

⁸ Takebe H. et al, *Opt. Lett.*, **21** n°7 (1995) pp468-468

⁹ Hiroaki I. et al, *J. Appl. Phys.*, **84** n°10 (1998) pp5415-5418

¹⁰ Pruneri V. et al, *Appl. Phys. Lett.*, **74** n°17 (1999) pp2423-2425

dans le cas de l'Infrasil. C'est, à notre connaissance, la première fois que des franges sont observées dans le cas de la silice. L'obtention de ces franges permet de lever l'indétermination sur les valeurs des coefficients non linéaires. Cette différence d'épaisseur de la zone de déplétion peut s'interpréter par la présence d'ions H^+ dans la silice Suprasil. Il a été montré que lors du poling, les cations (Na^+ et H^+) migrent de l'anode vers la cathode et surtout que la mobilité du cation Na^+ est quatre ordres de grandeur supérieure à celle du cation H^+ ¹¹ dans la silice. Ainsi, la cinétique de diffusion est limitée par l'espèce la plus lente. Donc, pour des conditions de poling identiques (temps, température et tension), le déplacement des cations est plus grand dans le cas de la silice Infrasil que dans la silice Suprasil.

L'épaisseur de la zone non linéaire augmente lorsque que la température augmente. Cette évolution est à corréler, dans le cas du modèle de la migration de charges, à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges activée par la température, qui tend à créer une zone de déplétion plus large¹². Ainsi, lorsque l'épaisseur de la zone non linéaire augmente, le champ intrinsèque induit diminue et la valeur du coefficient non linéaire d_{33} , via la susceptibilité d'ordre trois du matériau, diminue.

Les coefficients non linéaires d_{33} sont différents pour chaque type de silice : Les valeurs de d_{33} sont relativement plus fortes pour la silice Infrasil. Nous pouvons interpréter cette observation par la différence de concentration en impuretés cationiques (Na^+). Par contre, la différence de concentration en entités $[OH]^-$ ne semble pas avoir d'influence dans la GSH. Ainsi, l'origine de la GSH semble plus liée à la migration de charges qu'à la réorientation d'entités hyperpolarisables. Or théoriquement¹³, nous pouvons nous attendre, d'après ce modèle, à $d_{33} \approx 0,1 \text{ pm/V}$. La différence peut s'interpréter par une surestimation, dans le modèle, du champ statique interne induit car nous n'avons pas pu mettre en évidence de variation de la susceptibilité d'ordre 3 après le traitement de poling. La variation du $\chi^{(3)}$ a été mesurée à l'aide d'une technique basée sur l'imagerie en génération de troisième harmonique développée par Canioni L. et al¹⁴.

Les valeurs de d_{33} ont tendance à diminuer avec la température de poling. Cette évolution est en accord avec la plupart des résultats publiés^{15,16}. Par contre, nous obtenons des résultats qui demeurent un ordre de grandeur plus faible que les résultats publiés par ces mêmes auteurs pour un traitement de poling analogue. Cette différence peut s'interpréter, soit par une différence de provenance du matériau étudié, soit par une différence de calibration lors du traitement des franges

¹¹ Alley T.G. et al, *J. Non Cryst. Solids*, **242** (1998) pp165-176

¹² Qiu M. al, *Opt. Com.*, **189** (2001) pp161-166

¹³ cf **Partie 1**

¹⁴ Canioni L. et al, *Opt. Lett.*, **26 n°8** (2001) pp515-517

¹⁵ Myers R.A. et al, *Opt. Lett.*, **16 n°22** (1991) pp1732-1734

¹⁶ Mukherjee N. et al, *J. Opt. Soc. Am.*, **11 n°4** (1994) pp665-669

de Maker. Néanmoins, les valeurs des coefficients non linéaires d_{33} sont proches de ceux publiés par Quiquempois Y. et al¹⁷ dans une étude récente.

Enfin, le rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ reste globalement constant et de l'ordre de $\frac{1}{3}$. Ce rapport conforte le

modèle basé sur la migration de charges au dépend de celui qui met en avant l'orientation d'entités polaires hyperpolarisables.

Infrasil	300°C	325°C	350°C
Temps (min)	60	60	60
Tension (kV)	4	4	4
L (µm) (±10%)	24	25	32
d_{33} (à 1,064µm) (pm/V) (±0,01)	0,05	0,04	0,03
$\frac{d_{31}}{d_{33}}$ (±10%)	0,32	0,31	0,30
$\chi^{(3)}$ (à 0,800µm) ($10^{-21}m^2/V^2$) (±10%)	0,11	0,11	0,11

Tableau 4 : résultats des simulations des franges de Maker en fonction de la température pour l’Infrasil

Suprasil	300°C	325°C	350°C
Temps (min)	60	60	60
Tension (kV)	4	4	4
L (µm) (±10%)	10	14	16
d_{33} (à 1,064µm) (pm/V) (±0,01)	0,03	0,02	0,01
$\frac{d_{31}}{d_{33}}$ (±10%)	0,31	0,30	0,28
$\chi^{(3)}$ (à 0,800µm) ($10^{-21}m^2/V^2$) (±10%)	0,15	0,15	0,15

Tableau 5 : résultats des simulations des franges de Maker en fonction de la température pour le Suprasil

Les valeurs des coefficients non linéaires obtenues nous servent de référence par la suite lors de l'étude de nos systèmes vitreux.

¹⁷ Quiquempois Y. et al, *Opt. Com.*, **176** (2000) pp479-487

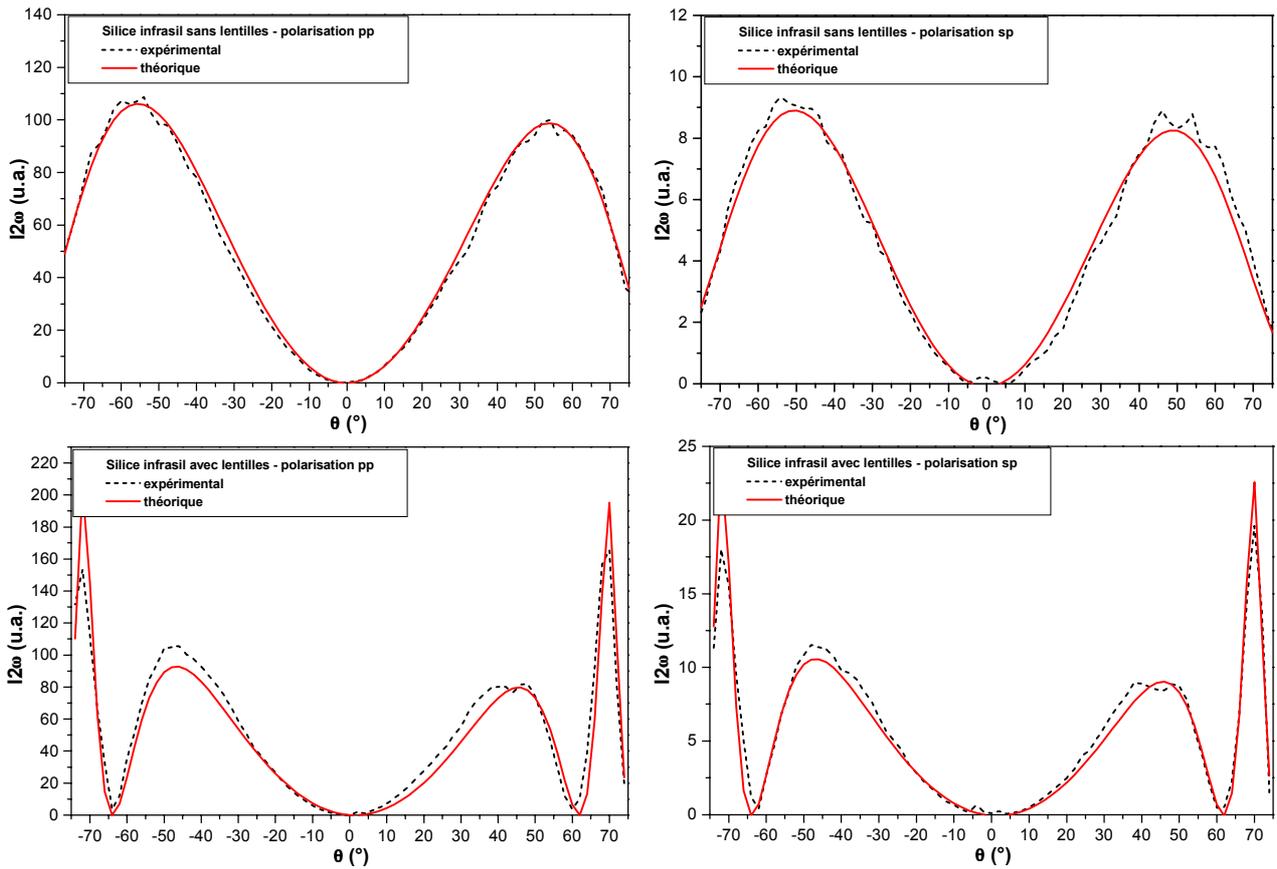


Figure 4a : franges de Maker de la silice Infrasil ($T=300^{\circ}\text{C}$, $U=4\text{kV}$, $t=1\text{h}$)

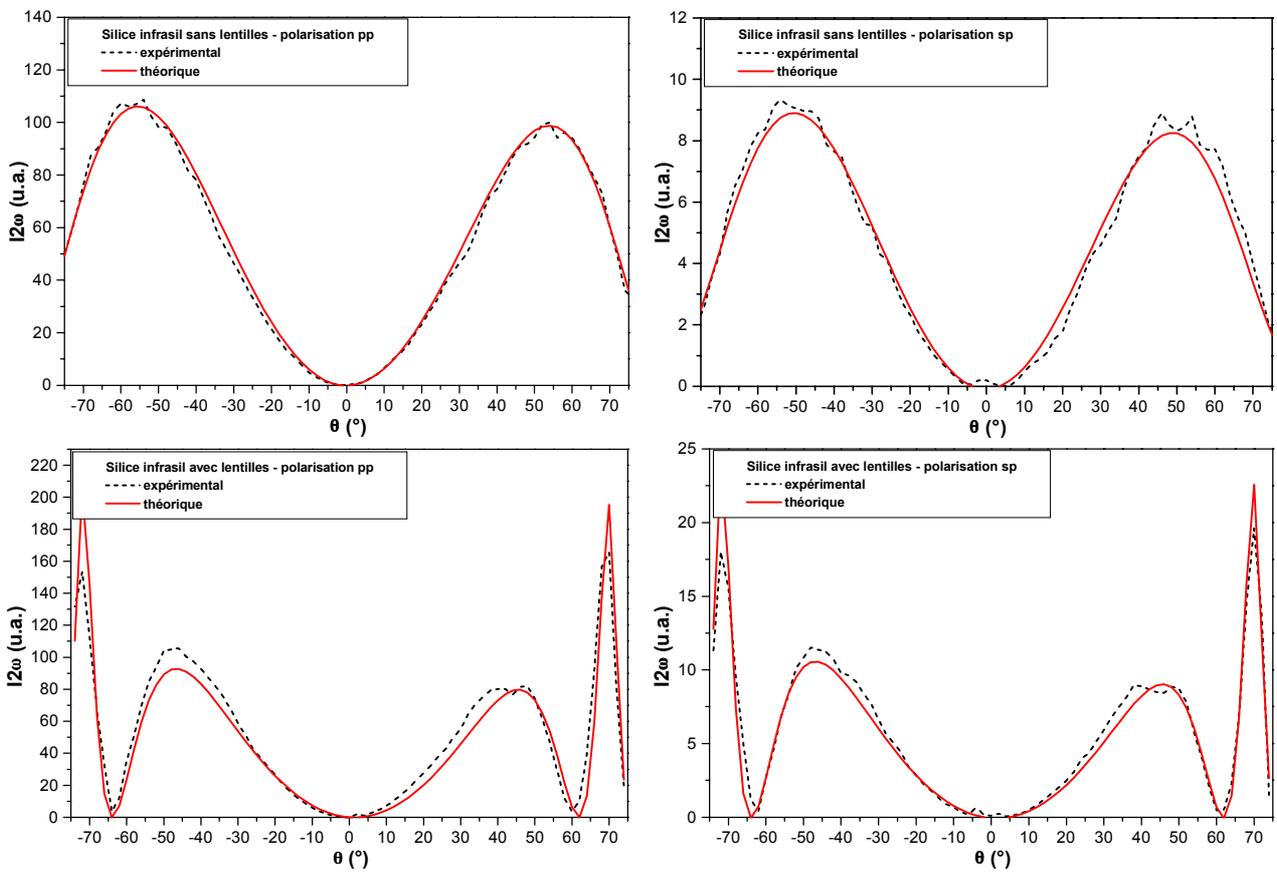


Figure 4b : franges de Maker de la silice Infrasil ($T=325^{\circ}\text{C}$, $U=4\text{kV}$, $t=1\text{h}$)

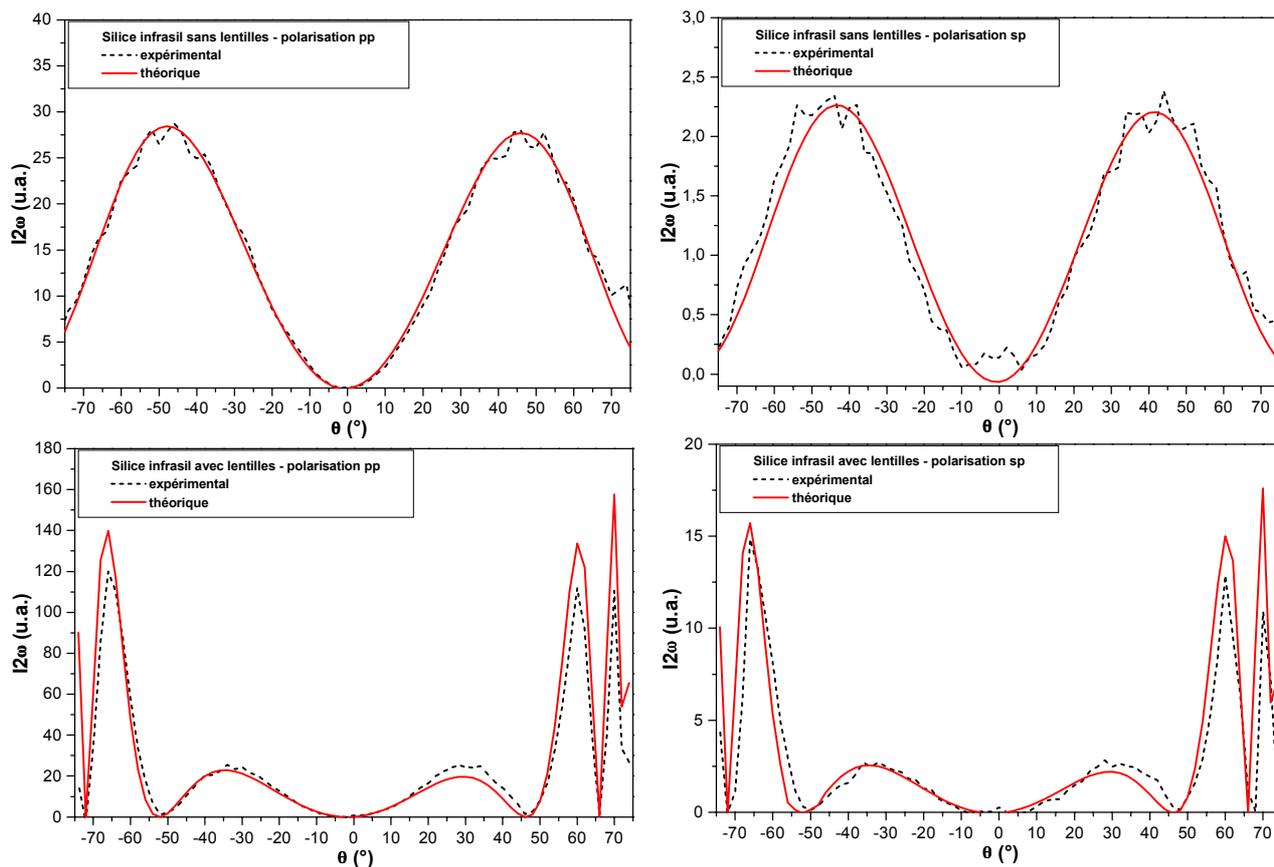


Figure 4c : franges de Maker de la silice Infrasil (T=350°C, U=4kV, t=1h)

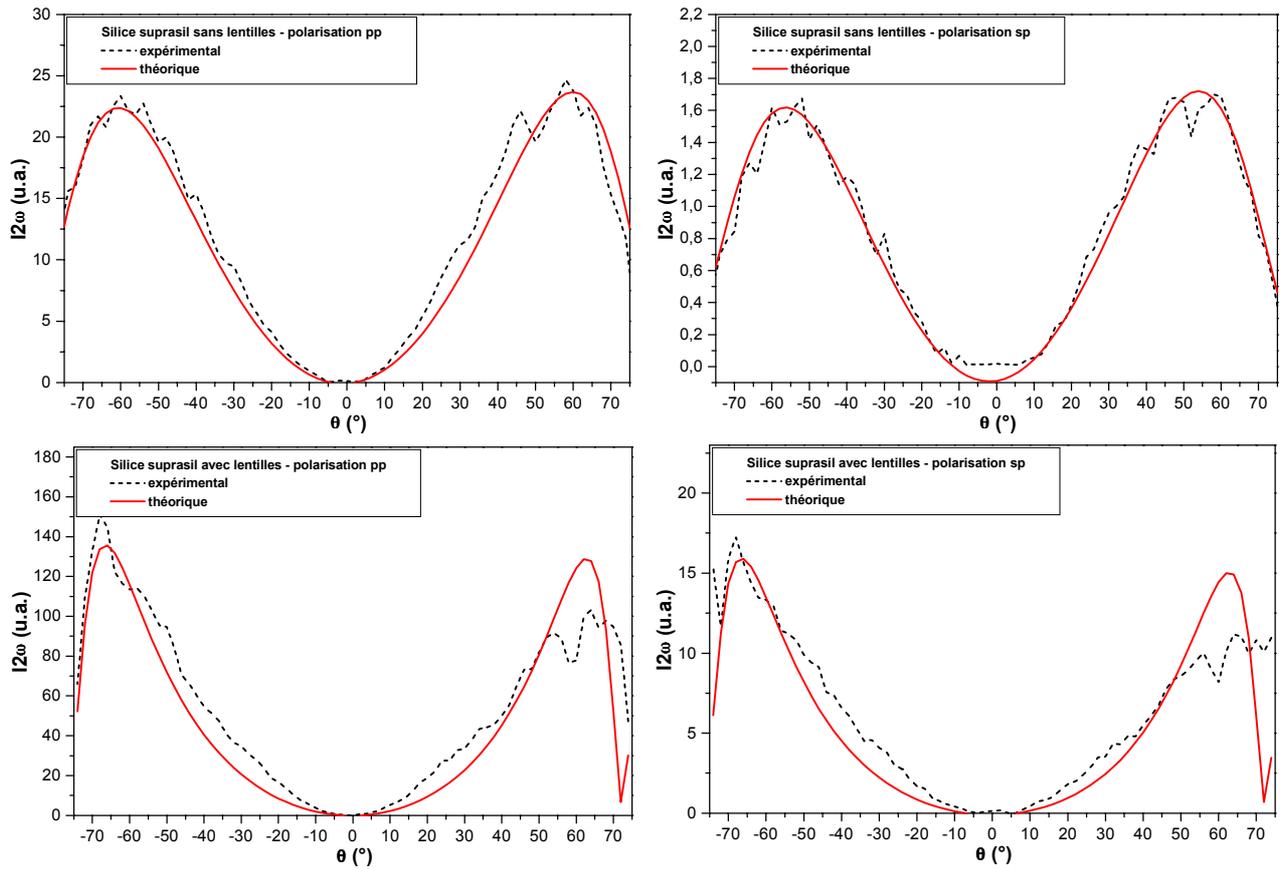


Figure 5a : franges de Maker de la silice Suprasil ($T=300^{\circ}\text{C}$, $U=4\text{kV}$, $t=1\text{h}$)

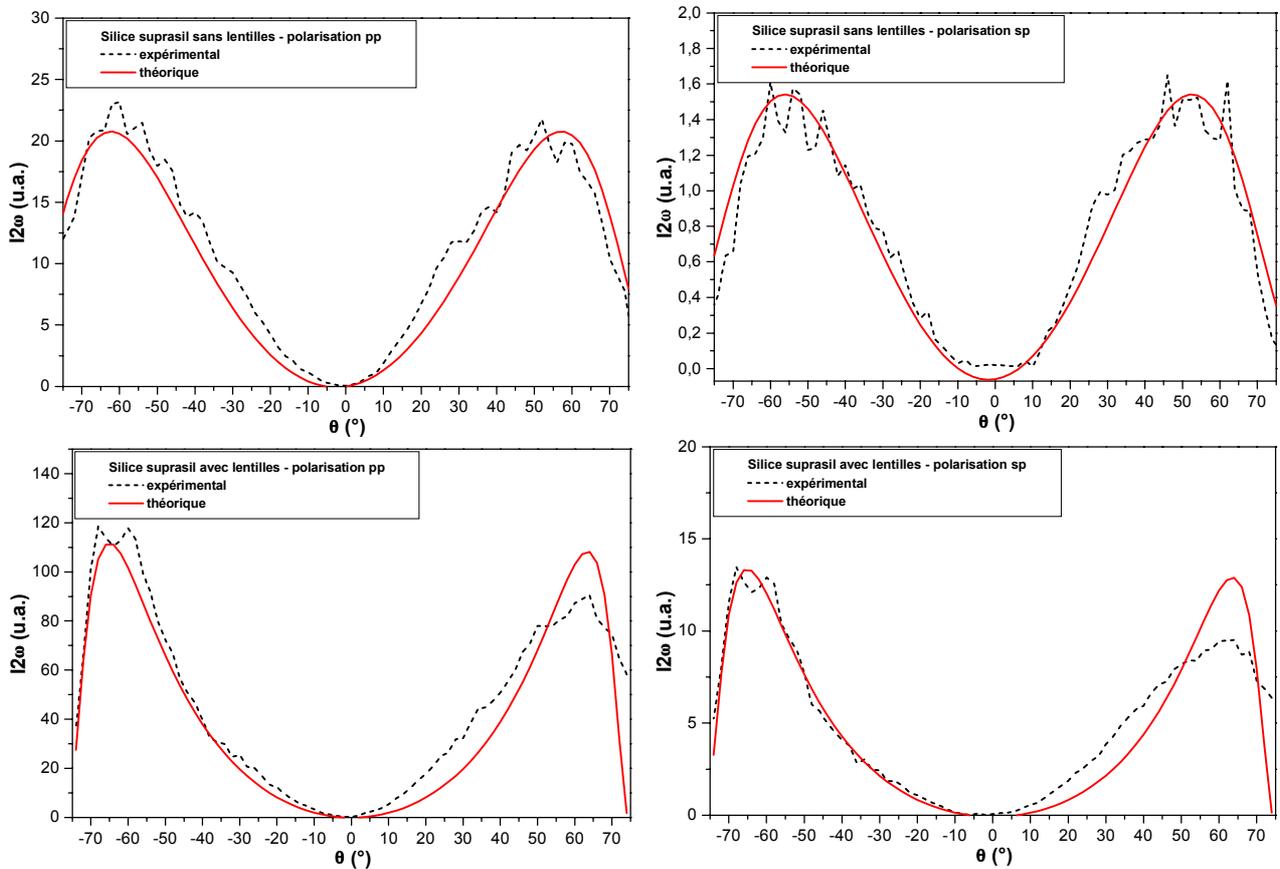


Figure 5b : franges de Maker de la silice Suprasil ($T=325^{\circ}\text{C}$, $U=4\text{kV}$, $t=1\text{h}$)

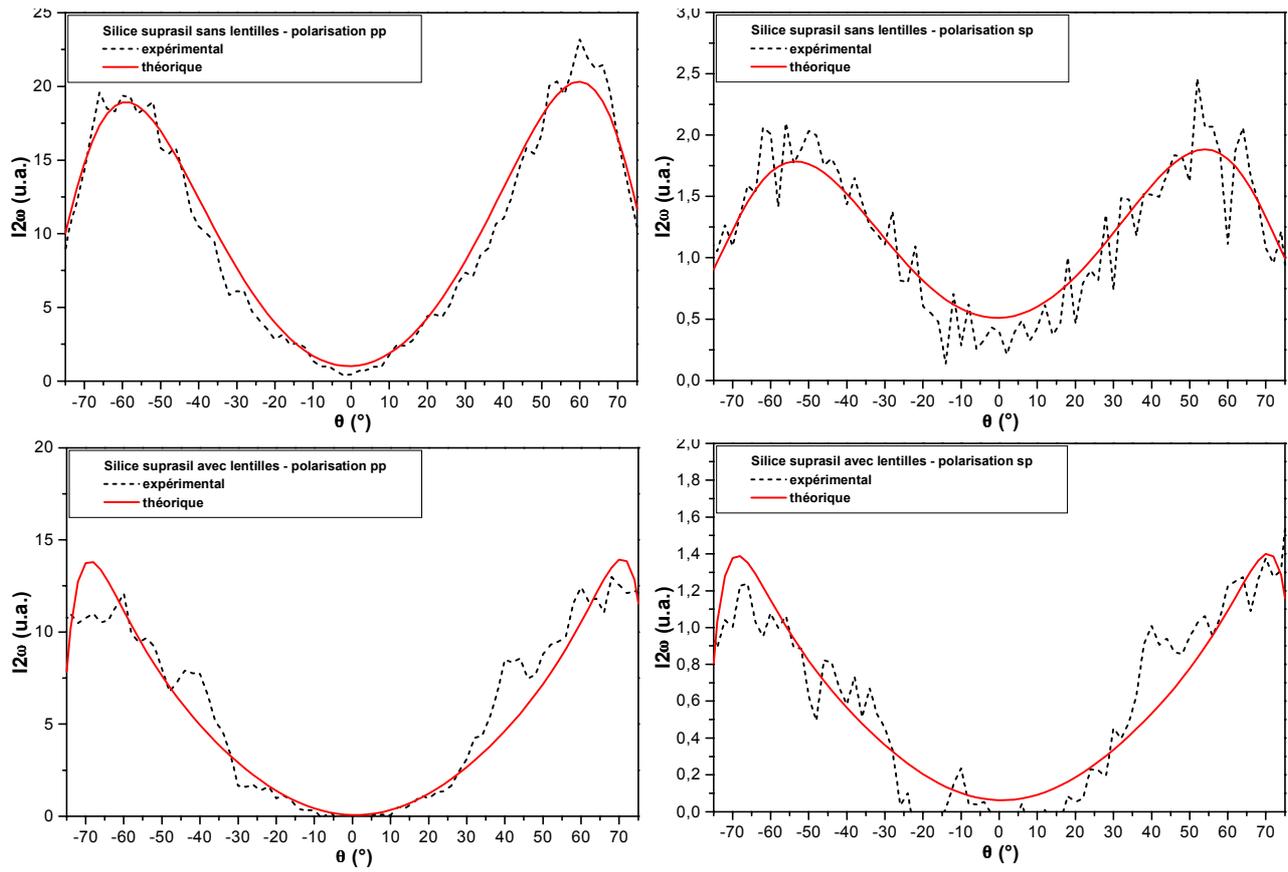


Figure 5c : franges de Maker de la silice Suprasil ($T=350^{\circ}\text{C}$, $U=4\text{kV}$, $t=1\text{h}$)

Verres borophosphate de calcium et de niobium

<u>2-1 Introduction</u>	119
<u>2-2 Synthèse et caractérisations</u>	119
<u>2-2-1 Synthèse</u>	119
<u>2-2-2 Dosage</u>	120
<u>2-2-3 Densité</u>	121
<u>2-2-4 ATD</u>	121
<u>2-2-5 Résultats et discussions</u>	121
<u>2-3 Caractérisation structurale</u>	122
<u>2-3-1 Introduction</u>	122
<u>2-3-2 Rappels bibliographiques</u>	123
a) <i>Composés phosphates</i>	123
b) <i>Composés à base d'oxyde de niobium</i>	123
c) <i>Composés borophosphates de niobium</i>	125
<u>2-3-3 Spectroscopie IR</u>	125
a) <i>Spectroscopie IR en transmission</i>	125
b) <i>Spectroscopie IR en réflexion</i>	127
<u>2-3-4 Spectroscopie Raman</u>	128
<u>2-3-5 Conclusion de l'étude spectroscopique FTIR et Raman</u>	129
<u>2-4 Propriétés optiques linéaires et non linéaires</u>	130
<u>2-4-1 Spectre de transmission UV – Visible – proche IR</u>	130
<u>2-4-2 Indices de réfraction linéaires</u>	131
<u>2-4-3 Indices de réfraction non linéaires</u>	132
<u>2-5 Génération de second harmonique</u>	133
<u>2-5-1 Rappel</u>	133
<u>2-5-2 Conditions de poling</u>	134
<u>2-5-3 Résultats et discussion</u>	134
<u>2-6 Couches minces de verre borophosphate de calcium et de niobium</u>	144
<u>2-6-1 Introduction</u>	144
<u>2-6-2 Elaboration de couches minces</u>	144
a) <i>Pulvérisation cathodique radiofréquence</i>	144
b) <i>Dépôt par évaporation sous vide</i>	145
c) <i>Résultats et discussion</i>	146
<u>2-6-3 Caractérisations des couches minces</u>	147
a) <i>Profilométrie</i>	147

<i>b) Microscopie électronique à balayage</i>	147
<i>c) Diffraction de rayon X aux petits angles</i>	148
<i>d) Spectrométrie RBS</i>	149
<i>e) Spectroscopie UV – Vis – NIR en transmission</i>	151
<i>f) Conclusion de l'analyse structurale</i>	152
<u>2-6-4 Génération de second harmonique</u>	152
<i>a) Dispositif expérimental</i>	152
<i>b) Résultats et discussion</i>	152

2 Verres borophosphate de calcium et de niobium

2-1 Introduction

L'étude de systèmes vitreux comportant des ions de configuration électronique d^0 tels que le titane (IV) ou le niobium (V)¹, ainsi que des verres à base d'oxyde de tellure TeO_2 ², a permis d'identifier l'origine des non linéarités optiques élevées du 3^{ème} ordre $\chi^{(3)}$ observées dans ces matériaux. Pour les verres contenant les ions d^0 il s'agit essentiellement des polarisabilités ou hyperpolarisabilités des liaisons Ti-O ou Nb-O. Les non linéarités importantes des verres à base de tellure proviennent directement de l'existence de la paire électronique $5s^2$ non liante portée par les ions tellure(IV). Pour situer les ordres de grandeur, les indices non linéaires des verres les plus riches en niobium et en titane sont à peu près dix fois ceux de la silice et pour les verres au tellure, le rapport peut atteindre 50. Compte tenu de l'origine des non linéarités optiques du second ordre ($\chi^{(2)}$), ces systèmes vitreux sont potentiellement très intéressants pour la GSH.

2-2 Synthèse et caractérisations

2-2-1 Synthèse

Les verres synthétisés appartiennent au système $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$. Une série de verres ont été synthétisés, de compositions molaires respectives :



Les produits de départ, Nb_2O_5 (99,998% Cérac), CaCO_3 (99,99% Cérac), $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ [synthétisé au laboratoire à partir de CaCO_3 et de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (99,9% Merck)], B_2O_3 (99,99% Merck) sont des composés commerciaux sélectionnés pour leur pureté. La plupart d'entre eux (Nb_2O_5 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$) ont subi préalablement une déshydratation au cours d'un traitement thermique à 600°C. Les poudres en quantités stœchiométriques sont précisément pesées et finement broyées dans un mortier de porcelaine. Le mélange est finalement placé dans un creuset de platine.

Le processus d'élaboration est le suivant :

¹ Cardinal T., Thèse Université de Bordeaux – 1997 – "Propriétés optiques non linéaires des verres borophosphates de titane et de niobium"

- ↗ montée en température de 400°C à 800°C (pente 100°C/h)
- palier 1h
- ↗ montée en température jusqu'à 1400°C (pente 100°C/h)
- fusion pendant 10min sous flux O₂
- ↘ trempe dans un moule en inconel préchauffé 600°C
- recuit sous oxygène pendant 24h (50°C sous le T_g)

Les verres sont finalement découpés et polis sur deux faces parallèles (qualité de polissage optique $\lambda/2$). La **figure 1** présente la photographie de quelques échantillons de verre.

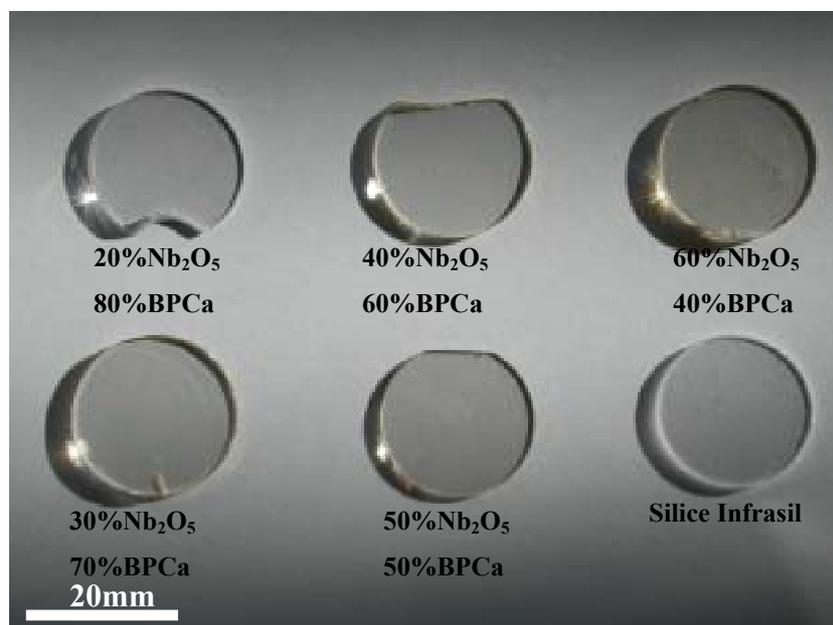


Figure 1 : verres de composition $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(1-x)[0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2+0,1\text{CaB}_4\text{O}_7]$ pour $x=0,2-0,3-0,4-0,5-0,6$; la silice Infrasil est montrée comme exemple de référence

2-2-2 Dosage

L'analyse de la composition des verres synthétisés a été effectuée par microsonde X au service CECAMA à l'ICMCB. Les résultats sont présentés dans le **tableau 1**. Nous observons un léger écart entre les concentrations nominale et mesurée pour les éléments P et B. Ceci s'explique par la perte en P₂O₅ et B₂O₃ lors de la fusion.

Verres	B (% mol)		P (% mol)		Ca (% mol)		Nb (% mol)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
[20%Nb ₂ O ₅ -80%BPCa]	3,2	3,6	15,9	16,3	9,3	9,0	4,6	4,5
[30%Nb ₂ O ₅ -70%BPCa]	3,1	3,3	14,3	14,6	8,3	8,1	7,1	7,0
[40%Nb ₂ O ₅ -60%BPCa]	2,7	2,9	12,5	12,9	7,2	7,2	9,7	9,5
[50%Nb ₂ O ₅ -50%BPCa]	2,4	2,5	10,6	11,0	6,3	6,1	12,5	12,3
[60%Nb ₂ O ₅ -40%BPCa]	1,9	2,0	9,6	9,1	5,3	5,1	15,5	15,2

Tableau 1 : analyse de la composition des verres $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(1-x)[0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2+0,1\text{CaB}_4\text{O}_7]$ pour $x=0,2-0,3-0,4-0,5-0,6$

Le dosage en impuretés Na^+ n'a pu être effectué par cette technique et il est estimé à 100ppm à partir des produits de départ.

2-2-3 Densité

Les masses volumiques sont mesurées par une technique reposant sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est immergé dans le diéthylorthophtalate dont la masse volumique en fonction de la température est connue. La précision de la mesure est estimée à $\pm 0,02\text{g/cm}^3$. Les résultats sont reportés dans le **tableau 2**.

2-2-4 ATD

Les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c sont mesurées à l'aide d'un appareillage DSC (Differential Scanning Calorimeter : DSC320, Seiko instruments Inc.). Le domaine de température étudié s'étend de 30°C à 850°C pour une rampe de température de 10°C/min. Le creuset renfermant l'échantillon finement broyé (50mg) et le creuset de référence sont en platine. La précision de la mesure est estimée à $\pm 2^\circ\text{C}$. Les résultats sont reportés dans le **tableau 2**.

2-2-5 Résultats et discussions

Les résultats physico – chimiques sont résumés dans le **tableau 2**. En ce qui concerne les verres borophosphate de calcium et de niobium, la variation de la densité des verres croît linéairement en fonction de la concentration en Nb_2O_5 (**figure 2**).

La variation de la température de transition vitreuse est croissante avec le taux en Nb_2O_5 (**figure 2**), ce qui peut s'interpréter comme un renforcement de la structure du réseau vitreux lors de l'augmentation de la concentration en Nb_2O_5 . Par contre la température de première cristallisation ne varie quasiment pas. Ceci montre que lorsque l'on augmente la concentration en Nb_2O_5 , le verre formé est de moins en moins stable par rapport à la recristallisation. Il est important de noter que les

verres à 40%, 50% et 60% molaire en Nb₂O₅ ont été synthétisés pour la première fois lors de cette thèse.

Verres	T _g (°C)	T _c (°C)	ρ (g.cm ⁻³)
[BPCa] ³	600	724	2,67
[10%Nb ₂ O ₅ -90%BPCa] ³	636	735	2,89
[20%Nb ₂ O ₅ -80%BPCa]	657	730	3,06
[30%Nb ₂ O ₅ -70%BPCa]	673	731	3,21
[40%Nb ₂ O ₅ -60%BPCa]	677	740	3,39
[50%Nb ₂ O ₅ -50%BPCa]	679	738	3,56
[60%Nb ₂ O ₅ -40%BPCa]	681	735	3,77
Silice vitreuse Infrasil	1730	-	2,20

Tableau 2 : températures de transition vitreuse, de cristallisation et densités des verres xNb₂O₅-(1-x)[0,9Ca(PO₃)₂+0,1CaB₄O₇] pour x=0,2-0,3-0,4-0,5-0,6

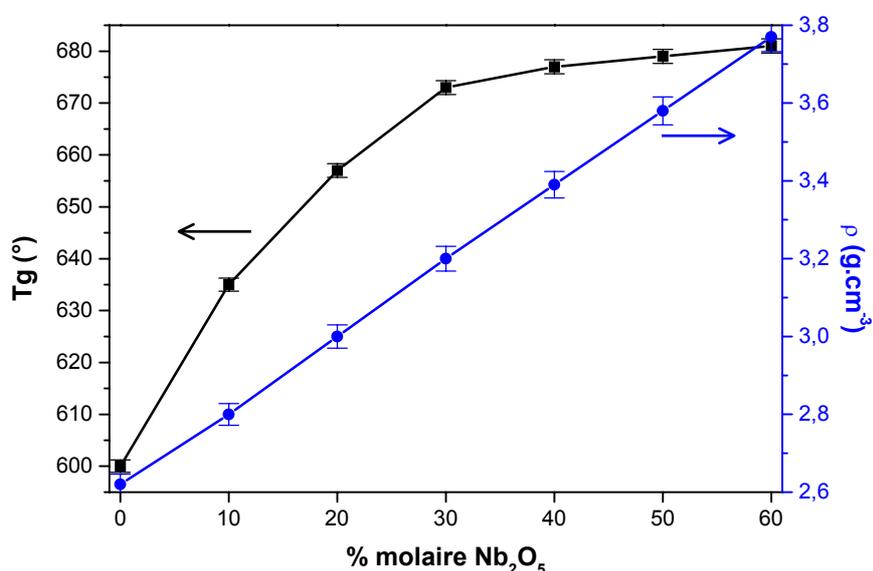


Figure 2 : variation de la température de la transition vitreuse et de la densité en fonction du pourcentage molaire en Nb₂O₅

2-3 Caractérisation structurale

2-3-1 Introduction

Le composé cristallin Ca(PO₃)₂ appartient à la famille des métaphosphates. Le verre correspondant peut être décrit par des chaînes de tétraèdres de [PO₄] infinies dont le spectre

³ Nazabal V., Thèse Université de Bordeaux – 1999 – "Génération de second harmonique dans des verres oxydes polarisés thermiquement"

infrarouge présente des bandes d'absorption correspondant aux vibrations d'élongation des groupements $[\text{PO}_2]^-$ et $[\text{P-O-P}]$ (**figure 3**). L'ajout de B_2O_3 permet de réticuler les chaînes métaphosphates entre elles⁴. Le verre noté BPCa ainsi obtenu, de composition molaire $[0,9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2+0,1\text{CaB}_4\text{O}_7]$, constitue une matrice stable pouvant incorporer de larges quantités en oxydes modificateurs (**figure 3**). Les bandes de vibrations relatives aux deux composés sont rappelées dans le **tableau 3**.

Assignation	Verre $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	Verre BPCa	
vas(PO_2)	1274	1251	<i>h</i>
vs(PO_2)	1178	1143	<i>g</i>
vs(PO_3)	1022	1037	<i>f</i>
vs(P-O-P)	779	750	<i>e</i>
	693	703	<i>d</i>
vs(P-O-B)		663	<i>c</i>
$\delta(\text{O-P-O})$	382	410	<i>b</i>
$\delta(\text{P-O-P})$	334	348	<i>a</i>

Tableau 3 : position (en cm^{-1}) des bandes de vibration relatives aux liaisons P-O

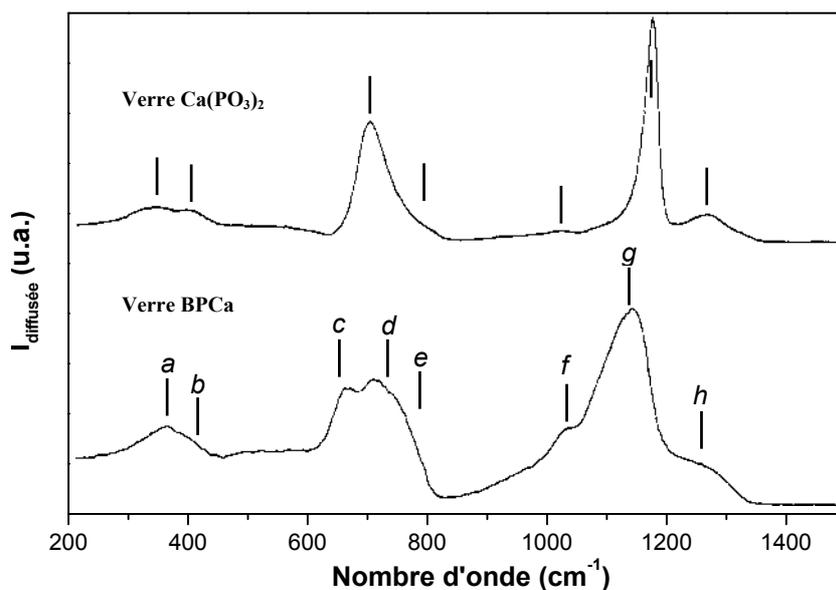


Figure 3 : spectres Raman des verres $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ et BPCa

2-3-2 Rappels bibliographiques

En introduction aux spectroscopies IR utilisées, nous faisons un rappel sommaire des résultats présentés antérieurement pour des matériaux phosphates, borophosphates et niobates.

⁴ Ducl J.F. et al, Phys. Chem. Glasses, **34 n°5** (1993) pp212-218

a) Composés phosphates

Nous considérerons dans un premier temps la vibration associée à la liaison P-O. Il est possible de distinguer deux types de liaisons P-O :

- Les vibrations associées au groupement P-O_{nb} correspondant aux liaisons P-O non pontantes présentes dans les verres métaphosphates (entité métaphosphate de milieu de chaîne notée [PO₂]⁻, entité de bout de chaîne notée [PO₃]²⁻ et entité orthophosphate isolée [PO₄]³⁻).
- Les vibrations associées au groupement P-O_b correspondant aux liaisons P-O-P pontantes dans les chaînes phosphates.

Les fréquences caractéristiques des modes d'élongation des entités phosphates sont rappelées dans le **tableau 4**⁵.

Unités structurales	Gamme de fréquence (cm ⁻¹)			
	Elongation asymétrique ν_{as}		Elongation symétrique ν_s	
	Cristal	Verre	Cristal	Verre
P-O-P	850-1060	840-1050	650-800	690-800
[PO ₄] ³⁻	980-1100	980-1020	920-970	940-950
[PO ₃] ²⁻	1030-1230	1080-1120	940-1090	1020-1050
[PO ₂] ⁻	1140-1320	1080-1330	1000-1170	1020-1200

Tableau 4 : fréquences caractéristiques des modes d'élongation des groupements phosphates dans les cristaux et dans les verres

b) Composés à base d'oxyde de niobium

Dans les oxydes cristallins, la coordinence du niobium (V) est généralement égale à 6 et le site formé est de géométrie plus ou moins régulière. L'arrangement des octaèdres peut évoluer d'un réseau 1D (α -NbPO₅) jusqu'à un réseau tridimensionnel (NaBa₂Nb₅O₁₅, LiNbO₃). La présence de niobium en coordinence 4 existe. Elle est cependant exclue dans le cas de nos verres^{1,3}. Les fréquences caractéristiques des modes d'élongation des entités niobates^{6,7,8} sont rappelées dans le **tableau 5**.

⁵ Efimov A.M., *J. of Non Cryst. Solids*, **209** (1997) pp209-226

⁶ Mihailova B. et al, *Solid State Com.*, **116** (2000) pp11-15

⁷ Stranford G.T. et al, *J. Solid State Chem.*, **52** (1984) pp248-253

⁸ Stranford G.T. et al, *J. Mat Sci. Lett.*, **3** (1984) pp303-306

Unités structurales	Gamme de fréquence (cm ⁻¹)	
	Elongation asymétrique ν_{as}	Elongation symétrique ν_s
Nb=O courte	850-900	800
Nb-O longue	580-620	620-630
$\delta O-Nb-O$	-	350-360

Tableau 5 : fréquences caractéristiques des modes d'élongation des entités niobates dans un site octaédrique dans les cristaux

c) Composés borophosphates de niobium

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont issus de la thèse de Nazabal V.³. Il résume les résultats obtenus sur des verres de composition $xNb_2O_5-(1-x)[0,9Ca(PO_3)_2+0,1CaB_4O_7]$ pour $x=0,1-0,2-0,3$. A l'aide de techniques spectroscopiques IR, il a été démontré que l'ajout d'oxyde modificateur Nb_2O_5 , modifie fortement la structure de la matrice vitreuse BPCa. Ainsi, il y a coupure et raccourcissement des chaînes métaphosphates avec la formation d'entités $(PO_3)^{2-}$ terminales. Ces entités peuvent se combiner avec les octaèdres $[NbO_6]$ et former des liaisons P-O-Nb. Le niobium s'insère alors dans les chaînes phosphates pour former des liaisons P-O-Nb accentuant la structure tridimensionnelle du réseau vitreux. L'étude EXAFS au seuil K du niobium a montré qu'aux faibles concentrations d'oxyde de niobium, le site du niobium peut être décrit comme un octaèdre distordu possédant quatre distances équivalentes, dans le plan carré ($d_{Nb-O}=2,02\text{Å}$) et deux liaisons axiales dont l'une est plus courte ($d_{Nb-O}=1,67\text{Å}$), et l'autre plus longue ($d_{Nb-O}=2,16\text{Å}$). Lorsque le taux en oxyde de niobium augmente, la dispersion des longueurs des liaisons Nb-O est moins importante ce qui implique la présence d'octaèdres plus réguliers. L'étude étendue à la deuxième sphère de coordination laisse supposer la présence de liaisons Nb-O-Nb pour des taux importants en Nb_2O_5 et donc l'agencement d'octaèdres $[NbO_6]$ liés par des sommets¹. Cette observation reste à confirmer pour l'étude de nos échantillons 50% Nb_2O_5 -50%BPCa et surtout 60% Nb_2O_5 -40%BPCa.

2-3-3 Spectroscopie IR

a) Spectroscopie IR en transmission

Les spectres de transmission des verres $(1-x)BPCa-xNb_2O_5$ ($x=20, 30, 40, 50$ et 60%) ont été enregistrés entre 2000 et 4000cm⁻¹ (**figure 4**). Il est possible de dégager trois zones distinctes :

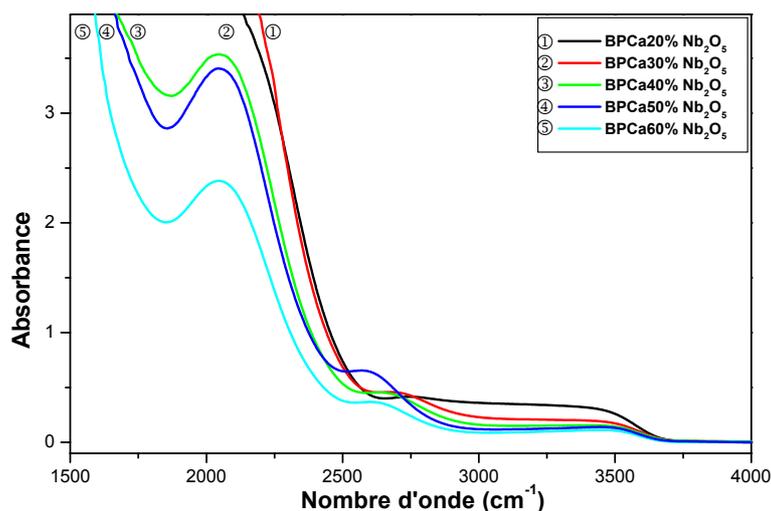


Figure 4 : spectres IR en transmission des verres BPCa

- Un front d'absorption vers 2000cm^{-1} (et 1500cm^{-1} pour les plus fortes concentrations en Nb_2O_5) que nous attribuons à l'harmonique des modes de vibration des groupements phosphates. Nous remarquons un déplacement de cette bande vers les basses énergies lorsque le taux en oxyde de niobium augmente. En effet lorsque le taux en oxyde de niobium augmente, la proportion relative d'unités phosphates des différentes compositions diminue, ce qui se traduit par une diminution et un déplacement du pied de la bande d'absorption correspondante.
- Une large bande de 2600 à 3600cm^{-1} relative aux bandes d'absorption correspondant aux vibrations des liaisons —O—H . La largeur de la bande d'absorption provient d'une grande distribution des vibreurs hydroxyles dans la matrice vitreuse borophosphate. Celle-ci est due à la méthode de fabrication du verre qui nécessite l'utilisation de produits initiaux hydratés ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Les traitements thermiques successifs lors de la synthèse du verre ne permettent pas l'élimination complète des groupements hydroxyles. Nous n'avons pas pu nous procurer de standard afin de quantifier la concentration en groupements —O—H . Néanmoins nous pouvons estimer la concentration à quelques centaines de $\text{ppm}^{9,10}$. Lorsque l'on augmente la concentration en oxyde de niobium, l'intensité relative de la bande diminue.
- Une bande plus fine vers 2700cm^{-1} caractéristique de la vibration du groupement hydroxyle —O—H formant une liaison hydrogène relativement forte¹¹ favorisant la mobilité du proton H^+ . La

⁹ Suratwala T.I. et al, *J. of Non Cryst. Solids*, **263-264** (2000) pp213-227

¹⁰ Houde Walter S.N. et al, *J. of Non Cryst. Solids*, **286** (2000) pp118-131

¹¹ Efimov A.M., *J. of Non Cryst. Solids*, **232-234** (1998) pp99-106

distribution de ces liaisons est limitée dans le réseau vitreux, ce qui pourrait expliquer l'augmentation relative de cette bande en fonction du taux en Nb₂O₅.

b) Spectroscopie IR en réflexion

Les spectres de réflexion des verres (1-x)BPCa-xNb₂O₅ (x=20, 30, 40, 50, 60%) ont été enregistrés entre 400 et 1600cm⁻¹ (figure 5). L'attribution des bandes est résumée dans le **tableau 6**.

Assignment	BPCa ³	BPCa-20%Nb ₂ O ₅	BPCa-30%Nb ₂ O ₅	BPCa-40%Nb ₂ O ₅	BPCa-50%Nb ₂ O ₅	BPCa-60%Nb ₂ O ₅	
vas(PO ₂)	1250	1203	1185	1160			j
vas(PO ₃)	-	1126	1111	1099	1095	1090	i
vs(PO ₂)	1093	1052					h
vas(PO ₄)	-		985	985	989	997	g
vas(Nb-O)	-	645	645	650	646	639	d
		602	602	602	602	602	c
vas(P-O-P)	938	938	938	938			f
vs(P-O-P)	730	750	755				e
δ(O-P-O)	545	545	545	545	550	555	b
δ(O-Nb-O)	-	431	431	432	435	435	a

Tableau 6 : récapitulatif des positions (cm⁻¹) des bandes actives en IR pour les différents verres BPCa

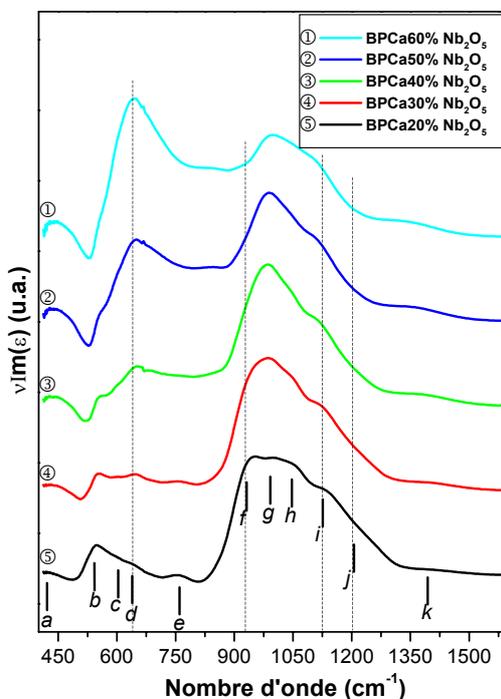


Figure 5 : spectres IR en réflexion des verres BPCa

2-3-4 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des verres (1-x)BPCa-xNb₂O₅ (x=20, 30, 40, 50 et 60%) ont été enregistrés entre 100 et 1600cm⁻¹ (figure 6). L'attribution des bandes est résumée dans le tableau 7 :

Assignment	BPCa ³	BPCa- 20%Nb ₂ O ₅	BPCa- 30%Nb ₂ O ₅	BPCa- 40%Nb ₂ O ₅	BPCa- 50%Nb ₂ O ₅	BPCa- 60%Nb ₂ O ₅	
vas(PO ₂)	1251	1203	1185	1160	1134	1100	j
vs(PO ₂)	1143						
vs(PO ₃)	1037	1040	1036	1026	1010	997	i
vs(Nb-O)	-	914	911	908	895	887	h
		850	839	810	790	768	g
		620	630	640	650	660	e
		554	554	554	554	550	d
vs(P-O-P)	750	765	777	735	712		f
	703						
vs(P-O-B)	660	637	640	650	655	692	
δ(O-P-O)	410						
δ(P-O-P)	348	333	335	335	335		b
δ(O-Nb-O)	-	427	432	432	435	440	c
		265	265	265	265	265	a

Tableau 7 : récapitulatif des positions des bandes actives en Raman pour les différents verres BPCa

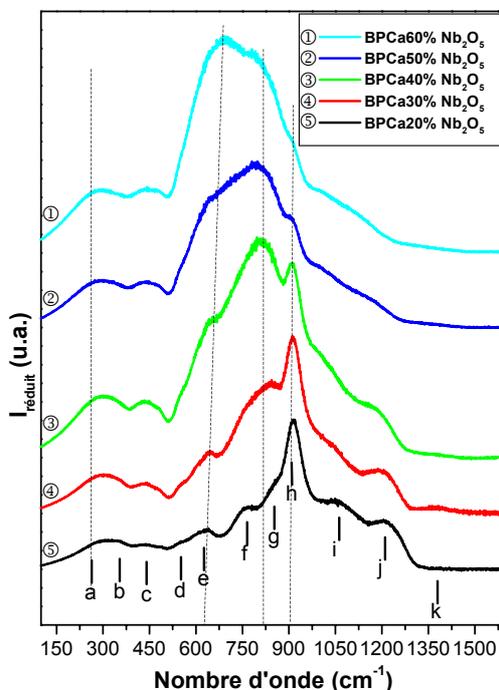


Figure 6 : spectres Raman en rétrodiffusion des verres BPCa

2-3-5 Conclusion de l'étude spectroscopique FTIR et Raman

Nous observons une diminution relative des bandes de vibration des groupements phosphate en faveur des bandes des groupements niobates lorsque le taux en Nb_2O_5 augmente. Les spectres IR en réflexion spéculaire (**figure 5**) montrent clairement la disparition des bandes à 750cm^{-1} (bande e) et 1200cm^{-1} (bande j) relatives aux chaînes phosphates intermédiaires lorsque le taux en Nb_2O_5 augmente. Par contre, les bandes 980cm^{-1} (bande g) et 1100cm^{-1} (bande i) augmentent en intensité. Ces observations s'interprètent comme une dépolymérisation du réseau vitreux qui se traduit par la rupture et le raccourcissement des chaînes phosphates : diminution en intensité des bandes $\text{vas}(\text{PO}_2)$ et $\text{vas}(\text{P-O-P})$ et augmentation en intensité des bandes $\text{vas}(\text{PO}_3)$ et $\text{vas}(\text{PO}_4)$.

La présence d'une bande active en IR et en Raman vers 1400cm^{-1} à partir de 30% en Nb_2O_5 peut être attribuée aux vibrations du groupement $[\text{BO}_3]^{4-}$ (bande k) et confirme la déstructuration du réseau phosphate.

L'introduction de l'oxyde de niobium en quantité croissante se caractérise par l'émergence de quatre massifs (200-a , 650-e , 820-g et $900\text{cm}^{-1}\text{-h}$) (**figure 6**) attribués à la présence de l'oxyde de niobium en coordinence octaédrique. L'intensité et la position de ces bandes évoluent avec la concentration en Nb_2O_5 . Pour les faibles concentrations, la bande la plus intense est celle centrée sur 900cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison courte $\text{Nb}=\text{O}$ dans un octaèdre distordu. Lorsque le taux en Nb_2O_5 augmente, l'intensité des bandes vers 200, 650 et 820cm^{-1} augmente et l'intensité de la bande vers 900cm^{-1} diminue. La bande centrée sur 830cm^{-1} est attribuée aux octaèdres distordus possédant plusieurs liaisons non pontantes, les autres étant pontantes via l'atome d'oxygène avec des atomes de Nb en formant ainsi un réseau à 1, 2 ou 3 dimensions. La bande centrée sur 670cm^{-1} est caractéristique d'octaèdres moins distordus. Elle se retrouve en effet dans les structures plus symétriques possédant un réseau à 3 dimensions ($\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$). L'émergence de cette bande ainsi que la disparition de la bande centrée sur 900cm^{-1} reflète donc la formation d'un réseau 3D Nb-O lorsque le taux en Nb_2O_5 augmente. Nous pouvons supposer que pour un taux croissant en Nb_2O_5 , il se crée tout d'abord un arrangement 1D et 2D de sites distordus, probablement du type $\alpha\text{-NbPO}_5$. Puis, pour des taux à partir de 40%, la bande à 670cm^{-1} indique la formation de structures locales 3D confirmée par l'évolution de la bande centrée sur 250cm^{-1} .

La structure vitreuse peut finalement être décrite, pour les faibles concentrations en Nb_2O_5 , par des chaînes phosphates liées entre elles par des tétraèdres de bore $[\text{BO}_4]^-$ dans lesquelles viennent s'insérer les octaèdres de niobium isolés. Lorsque la concentration Nb_2O_5 en augmente, les chaînes phosphates se raccourcissent jusqu'à la formation de dimères $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ et de monomères

$[\text{PO}_4]^{3-}$ alors que les octaèdres commencent à s'agencer pour former un réseau 1D, 2D puis 3D. Nous passons progressivement d'un verre phosphate à un verre niobate.

2-4 Propriétés optiques linéaires et non linéaires

2-4-1 Spectre de transmission UV – Visible – proche IR

Les spectres de transmission des verres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV – Vis – NIR Cary 5G de marque Varian entre 300nm et 2000nm (**figure 7**).

Les verres borophosphate de calcium et de niobium transmettent dans une large gamme de longueurs d'onde allant du proche UV (300nm) jusqu'au proche IR (2,5 μm). Afin de pouvoir effectuer une comparaison entre les différents échantillons, les spectres de transmission ont été normalisés à une épaisseur de 1mm.

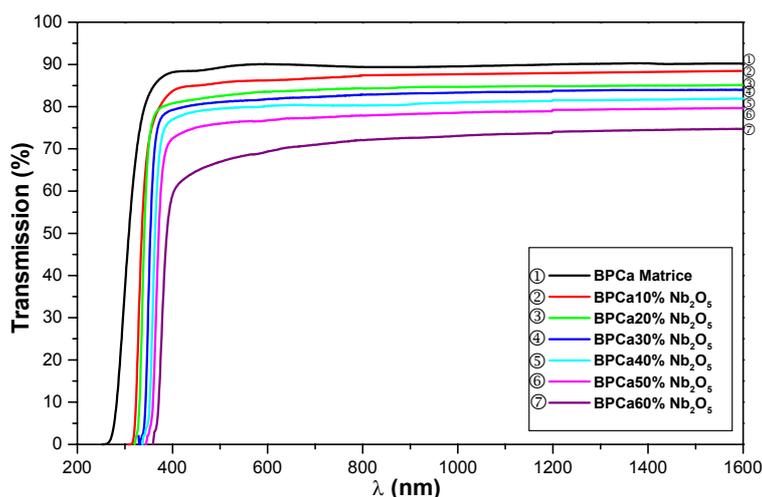


Figure 7 : spectres en transmission UV-Vis-PIR des verres BPCa

Nous pouvons constater que la longueur d'onde de coupure, correspondant au gap électronique du matériau, varie et augmente lorsque la concentration en oxyde de niobium augmente. Il a été montré^{1,3} que dans la matrice borophosphate de calcium ou de sodium, le gap électronique correspond à des transitions électroniques depuis une bande de valence, essentiellement 2p de l'oxygène vers une bande de conduction, essentiellement 3p du phosphore. En présence d'un ajout d'oxyde de niobium, le bas de la bande de conduction est constituée essentiellement des orbitales d du niobium. L'augmentation de la concentration en niobium entraîne le déplacement de l'énergie du gap optique vers les grands λ du fait de l'élargissement de la bande de conduction. Ainsi, comme cela a été précédemment démontré pour le phosphate ou le

borophosphate de sodium et de niobium^{12,13}, l'évolution de l'énergie de coupure λ_c (**tableau 8**) avec la composition du verre est corrélée avec l'association progressive des octaèdres de niobium et qui, par effet de concentration, conduit à l'élargissement de la bande de conduction.

Il faut noter que la composition 60%Nb₂O₅ – 40%BPCa présente une forte dispersion entre 1000 et 400nm correspondant certainement à une grande inhomogénéité en composition. Nous avons certainement atteint la limite de formation du verre avec cette composition. L'absorption à 0,532μm de l'ordre de $\alpha \approx 1\text{cm}^{-1}$ exclue de l'étude cette composition car nous ne disposons que d'une source unique (laser Nd : YAG à 1,064μm) pour la caractérisation en GSH.

Verres	Ec (eV)	λ_c (nm)
[BPCa] ³	4,50	276
[10%Nb ₂ O ₅ -90%BPCa] ³	3,88	320
[20%Nb ₂ O ₅ -80%BPCa]	3,79	328
[30%Nb ₂ O ₅ -70%BPCa]	3,65	340
[40%Nb ₂ O ₅ -60%BPCa]	3,55	350
[50%Nb ₂ O ₅ -50%BPCa]	3,49	356
[60%Nb ₂ O ₅ -40%BPCa]	3,45	360

Tableau 8 : évolution de l'énergie de coupure pour les verres BPCa

2-4-2 Indices de réfraction linéaires

Les indices de réfraction des verres BPCa ont été mesurés par la technique de l'angle de Brewster. Les résultats expérimentaux et de simulation pour les verres BPCa sont reportés sur les **figures 8**. Les valeurs des indices linéaires obtenus sont reportées dans le **tableau 9**.

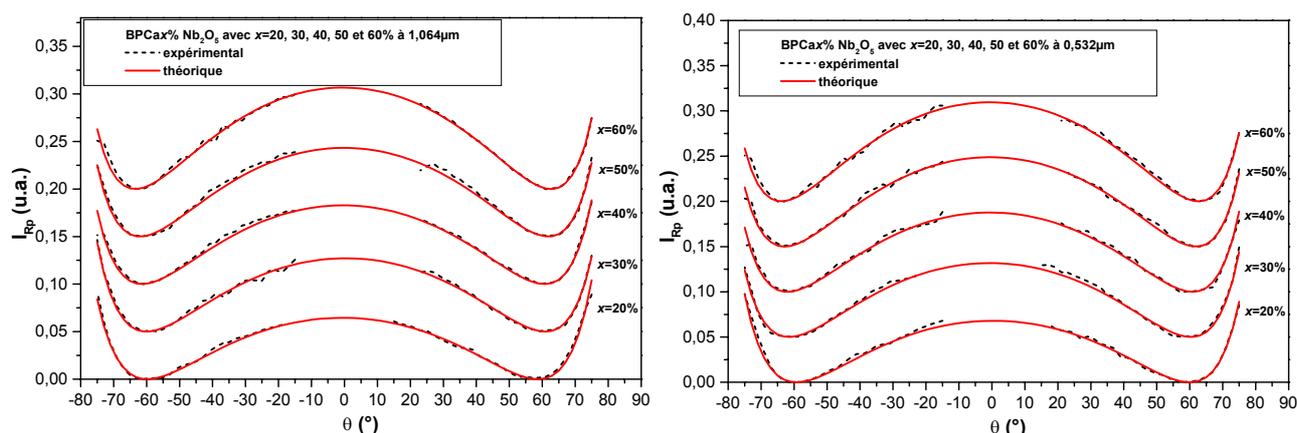


Figure 8 : variation de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle θ d'incidence à 1,064μm et 0,532μm (configuration pp) pour les verres BPCa

¹²El Jazouli A. et al, *J. Solid State Chem.*, **73** (1988), pp433-439

¹³ Cardinal T. et al, *Eur. J. State Inorg. Chem.*, **33** (1996) pp597-605

Verre	n_0 ($\lambda=0,532\mu\text{m}$) $\pm 0,001$	n_0 ($\lambda=0,800\mu\text{m}$) $\pm 0,03$	n_0 ($\lambda=1,064\mu\text{m}$) $\pm 0,001$	Lc (μm)
[BPCa] ³	-	1,56	-	-
[10%Nb ₂ O ₅ -90%BPCa] ³	-	1,61	-	-
[20%Nb ₂ O ₅ -80%BPCa]	1,706	1,69	1,681	10,6
[30%Nb ₂ O ₅ -70%BPCa]	1,801	1,78	1,769	8,3
[40%Nb ₂ O ₅ -60%BPCa]	1,841	1,82	1,808	8,1
[50%Nb ₂ O ₅ -50%BPCa]	1,917	1,89	1,879	7,0
[60%Nb ₂ O ₅ -40%BPCa]	1,991	1,98	1,970	-

Tableau 9 : indices linéaires des verres de silice et BPCa à 1,064-0,800-0,532 μm

Les valeurs des indices de réfractons sont relativement importantes et augmentent lorsque le taux en Nb₂O₅ augmente. De même pour la dispersion des indices entre 1,064 et 0,532 μm qui a tendance à augmenter. Les longueurs de cohérence associées diminuent de 11 μm pour la composition 20%Nb₂O₅-80%BPCa, à 8,5 μm pour 30%Nb₂O₅-70%BPCa, 8 μm pour 40%Nb₂O₅-60%BPCa, et 7 μm pour la composition 50%Nb₂O₅-50%BPCa. Ainsi, il semble être possible lors de l'étude des franges de Maker de pouvoir observer au moins une frange complète, dans l'hypothèse où l'épaisseur de la strate non linéaire est de l'ordre de la dizaine de μm . La valeur de l'indice de réfraction $n_{0,532\mu\text{m}}=1,99$ pour la composition 60%Nb₂O₅-40%BPCa est douteuse et due à la forte dispersion du verre à 532nm et surtout à la forte absorption.

2-4-3 Indices de réfraction non linéaires

Les susceptibilités non linéaires d'ordre 3 sont reportés dans le **tableau 10**.

Verre	n_0 $\pm 0,03$	n_2 ($10^{-19}\text{m}^2/\text{W}^2$) $\pm 10\%$	$\chi^{(3)}$ ($10^{-21}\text{m}^2/\text{V}^2$) $\pm 10\%$
[BPCa] ³	1,56	0,86	0,37
[10%Nb ₂ O ₅ -90%BPCa] ³	1,61	1,20	0,55
[20%Nb ₂ O ₅ -80%BPCa]	1,68	1,52	0,76
[30%Nb ₂ O ₅ -70%BPCa]	1,78	2,14	1,08
[40%Nb ₂ O ₅ -60%BPCa]	1,82	2,54	1,41
[50%Nb ₂ O ₅ -50%BPCa]	1,89	3,24	1,94
[60%Nb ₂ O ₅ -40%BPCa]	1,98	3,51	2,48
Silice vitreuse Infrasil	1,46	0,31	0,11
SF59	1,97	3,82	2,50

Tableau 10 : indices linéaires et non linéaires des verres BPCa à 800nm

La variation de la susceptibilité d'ordre 3 en fonction de la concentration en ion Nb(V) est reportée sur la **figure 9**. Nous avons reporté les résultats d'études précédentes³ pour comparaison.

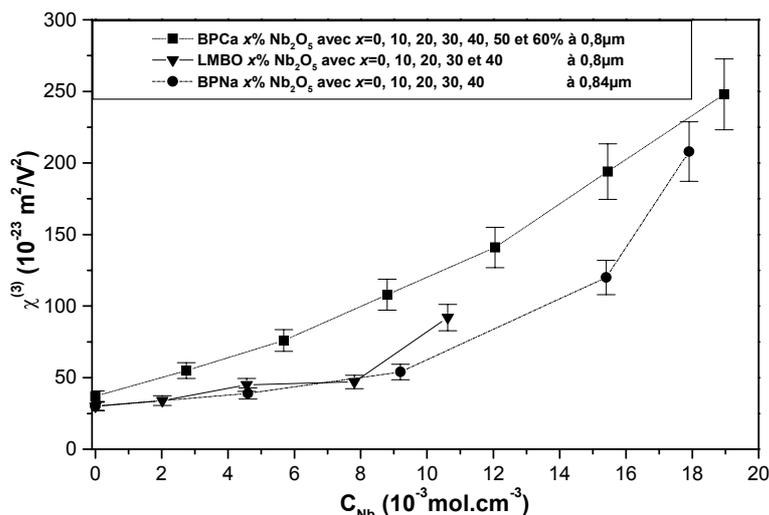


Figure 9 : variation de la susceptibilité d'ordre 3 en fonction de la concentration en ion Nb(V) pour les verres BPCa

L'augmentation attendue de la susceptibilité d'ordre trois est directement liée à la concentration en oxyde Nb_2O_5 . En effet, le caractère polarisant de l'ion Nb^{5+} (configuration $4d^0$) agit directement sur les électrons de valence des atomes d'oxygènes pour former la liaison métal-ligand. Cette interprétation suit le modèle développé par Lines M.E.¹⁴ où la réponse non linéaire est liée à la perturbation locale des orbitales moléculaires de la liaison métal-ligand par un champ électrique. Nous observons également une exaltation de la susceptibilité $\chi^{(3)}$ pour les fortes concentrations en ion Nb^{5+} (**figure 9**). Ces résultats sont en accord avec d'autres systèmes vitreux étudiés^{1,3} et expliqués par l'effet du facteur de champ local supérieur à 1 traduisant le fait que les fortes entités hyperpolarisables $[\text{NbO}_6]$ ne soient plus isolées dans la matrice vitreuse mais subissent l'influence des entités voisines dans les structures niobates formées au sein du verre.

2-5 Génération de second harmonique

2-5-1 Rappel

Une étude en GSH a été menée préalablement sur des verres de compositions $(1-x)\text{BPCa}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x=0, 10\%$ et 20%)³. Le traitement de poling a été effectué à l'air à $T=300^\circ\text{C}$ et $U=3\text{kV}$. L'étude a montré que le signal de second harmonique (SH) de ces verres était plus faible (de 10 à

¹⁴ Lines M.E., *Phys Rev. B*, **43** n°14 (1990) pp11978-11990

30%) que celui de la silice, et dépendait du taux de niobium dans le verre. Par contre, la concentration en sodium ne semblait pas affecter l'intensité du signal généré.

2-5-2 Conditions de poling

Nous avons porté un grand soin au choix des électrodes. En effet, après différents essais infructueux, nous avons retenu le silicium dopé n pour l'anode et une lame de verre borosilicate (lame de microscope de 150 μ m d'épaisseur) entre la cathode et l'échantillon étudié. Ce jeu d'électrodes permet d'obtenir de bonnes conditions de poling sans toutefois détériorer le verre étudié. Nous avons été confrontés à des problèmes de réduction ($\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+}$) du verre lors de l'emploi d'électrodes métalliques. De même, l'application de laque conductrice (à base de carbone ou d'argent) endommage le verre par réaction chimique à la cathode.

L'étude a porté sur l'analyse de l'influence de la température (à durée fixe, $t=1\text{h}$ et tension fixe, $U=4\text{kV}$) pour trois compositions différentes – $(1-x)\text{BPCa}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x=30, 40$ et 50%) – sur le signal de GSH. Pour chaque composition, les verres sont issus d'une même coulée et chaque échantillon est polé pour la première fois.

2-5-3 Résultats et discussion

Les résultats relatifs aux simulations des franges de Maker expérimentales sont reportés dans le **tableau 11**. Les franges de Maker ainsi que les simulations sont présentées sur les **figures 12** et **13**, pour le verre $30\%\text{Nb}_2\text{O}_5 - 70\%\text{BPCa}$ et le verre $50\%\text{Nb}_2\text{O}_5 - 70\%\text{BPCa}$, respectivement. Nous présentons et discutons les résultats pour chaque composition :

- $30\%\text{Nb}_2\text{O}_5 - 70\%\text{BPCa}$: il n'est pas possible d'observer de franges complètes avec les lentilles hémicylindriques, ce qui pour les indices considérés, correspond à une épaisseur de la zone non linéaire inférieure à $15\mu\text{m}$. De plus, nous n'observons aucune variation du signal de second harmonique avec la température. Le poling devient efficace pour une température supérieure à 325°C et la GSH reste stable jusqu'à 380°C , c'est à dire que le coefficient non linéaire d_{33} et l'épaisseur de la strate non linéaire sont constants. Le rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ est inférieur au rapport $\frac{1}{3}$, ce qui tendrait à mettre en avant le mécanisme de réorientation par rapport à celui de la migration de charges.

• 40%Nb₂O₅ – 60%BPCa : il n’a pas été possible de générer de signal de SH comparable avec les autres compositions, et ce pour les quatre températures de l’étude. Par contre, au bout de 5 cycles, nous obtenons, pour le traitement de poling à T=325°C, un très faible signal de second harmonique dont les franges de Maker sont présentées sur la **figure 10**. Le signal de second harmonique est resté stable même en répétant le traitement de poling sur cet échantillon. Nous observons clairement des surmodulations qui correspondent aux signaux de deux strates optiquement non linéaires.

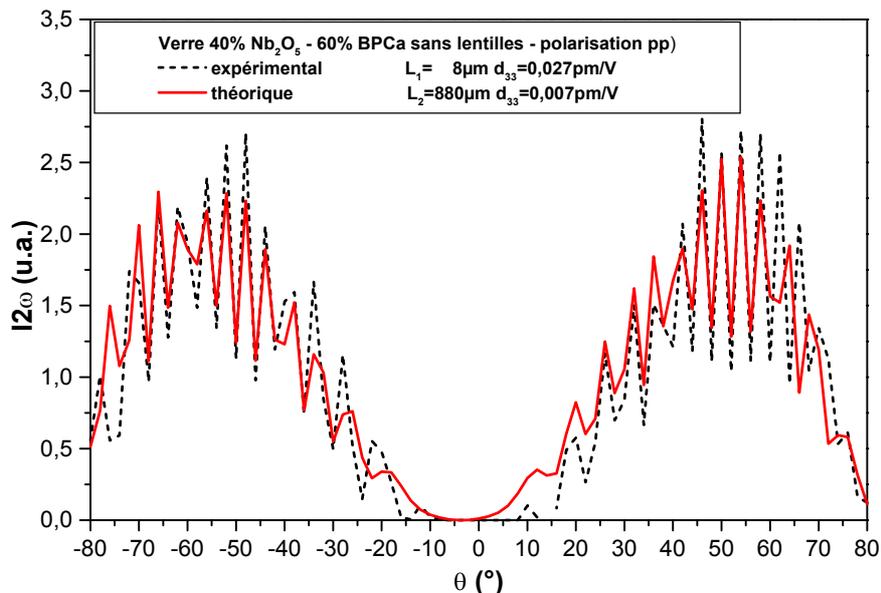


Figure 10 : franges de Maker pour le verre 40%Nb₂O₅ – 60%BPCa polé à T=325°C au bout de 5 cycles

Une première strate de 8μm d’épaisseur près de l’anode. Une seconde strate plus large de 880μm d’épaisseur correspondant au reste du verre (« bulk »). Pour la première strate non linéaire, le coefficient non linéaire est de l’ordre de d₃₃=0,03pm/V et pour la deuxième strate nous avons d₃₃=0,007pm/V. Il faut néanmoins rester prudent car le signal de SH est très faible et nous n’avons pu mesurer les franges de Maker pour la configuration sp. Ainsi, pour la simulation, nous avons fixé le rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ à 1/3.

• 50%Nb₂O₅ – 50%BPCa : nous observons, grâce aux lentilles hémicylindriques, une frange complète, ce qui pour les indices optiques correspond à une épaisseur de la strate non linéaire supérieure à 15μm. De manière analogue aux verres de composition 30%Nb₂O₅ – 70%BPCa, le signal de second harmonique reste constant même lorsque la température de poling augmente. Pour le poling à T=380°C, le verre devient conducteur, c’est à dire que la sécurité de notre montage ne

nous permet pas d'appliquer une haute tension supérieure à 500V. Ainsi, nous mettons en évidence une température critique au-delà de laquelle la GSH est nulle. Le rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ est égal au rapport $\frac{1}{3}$, sauf pour la température $T=350^{\circ}\text{C}$ pour laquelle $\frac{d_{31}}{d_{33}}=0,23$. Ce résultat tend à montrer le changement de comportement du matériau lors de l'augmentation de la température de poling.

BPCa-30%Nb₂O₅	300°C	325°C	350°C	380°C
Temps (min)	60	60	60	60
Tension (kV)	4	4	4	4
L (µm) (±10%) d ₃₃ (pm/V) (±0,01) $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ (±10%)	pas de signal	8 0,25 0,24	9 0,25 0,25	8 0,25 0,25
$\chi^{(3)}$ (10 ⁻²¹ m ² /V ²) ±10%	1,08	1,08	1,08	1,08
BPCa-40%Nb₂O₅	300°C	325°C	350°C	380°C
Temps (min)	60	60	60	60
Tension (kV)	4	4	4	4
L (µm) (±10%) d ₃₃ (pm/V) (±0,01) $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ (±10%)	pas de signal	peu de signal	pas de signal	pas de signal
$\chi^{(3)}$ (10 ⁻²¹ m ² /V ²) ±10%	1,41	1,41	1,41	1,41
BPCa-50%Nb₂O₅	300°C	325°C	350°C	380°C
Temps (min)	60	60	60	60
Tension (kV)	4	4	4	4
L (µm) (±10%) d ₃₃ (pm/V) (±0,01) $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ (±10%)	18 0,19 0,33	22 0,21 0,33	20 0,21 0,23	pas de signal
$\chi^{(3)}$ (10 ⁻²¹ m ² /V ²) ±10%	1,94	1,94	1,94	1,94

Tableau 11 : bilan des simulations des franges de Maker des verres xNb₂O₅-(1-x)BPCa pour x=0,3-0,4-0,5

Il convient de noter que ces expériences ont été répétées au moins deux fois pour chaque composition et les résultats obtenus sont identiques.

Ces verres présentent une réponse générale en GSH complètement différente bien que les traitements de poling appliqués soient identiques et semble-t-il parce que les caractérisations spectroscopiques ont montré une modification dans la structure vitreuse lorsque le taux en oxyde de

niobium croît. Autre point important, l'intensité en GSH et surtout les coefficients non linéaires ne semblent pas liés au taux de niobium dans les verres. Ainsi, malgré l'augmentation significative de la susceptibilité d'ordre trois avec le taux en niobium, les valeurs des coefficients d_{33} sont globalement constantes et proches de 0,2pm/V. Cette valeur reste loin du 1pm/V escompté mais c'est un ordre de grandeur supérieur à la valeur de la susceptibilité d'ordre deux de la silice Infrasil. Cette constance dans les valeurs des coefficients non linéaires à priori fortuite doit être liée aux mécanismes à l'origine de la GSH.

Or, la valeur du d_{33} pour le verre de composition 30%Nb₂O₅-70%BPCa est légèrement plus grande que celle du verre de composition 50%Nb₂O₅-50%BPCa. Une interprétation possible est la participation de la réorientation au mécanisme de la GSH en plus de la migration de charges. Cette

idée est confortée par la valeur du rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ qui est inférieur au rapport $\frac{1}{3}$. Par contre pour le

verre de composition 50%Nb₂O₅-50%BPCa, la réorientation semble limitée et seule la migration de charges participe au mécanisme de GSH (le rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ reste égal à $\frac{1}{3}$). Cette différence peut

s'interpréter par un effet supplémentaire de la réorientation. Pour la composition de 30%Nb₂O₅-70%BPCa, le verre présente davantage de bouts de chaînes de type $-\text{[PO}_3\text{]}^{2-}$ que le verre 50%Nb₂O₅-50%BPCa qui est majoritairement formé de dimères $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ et de monomères $[\text{PO}_4]^{3-}$. Ces bouts de chaînes sont susceptibles de se réorienter lors du traitement de poling. Ce mécanisme a déjà été observé dans des verres de composition 20%Nb₂O₅-80%BPCa¹⁵. Nous avons estimé la composante $\chi_{\text{réorientation}}^{(2)}$ à partir d'un calcul ab initio sur le groupement $-\text{[PO}_3\text{]}^{2-}$. Ce calcul a été effectué à l'aide du logiciel GAUSSIAN 98 (calculs RHF, bases 6-31G) disponible sur la station de travail de l'IDRIS (98). Il a porté sur le calcul de la géométrie et l'affinement des paramètres μ , α et β de deux structures présentées sur les **figures 11** :

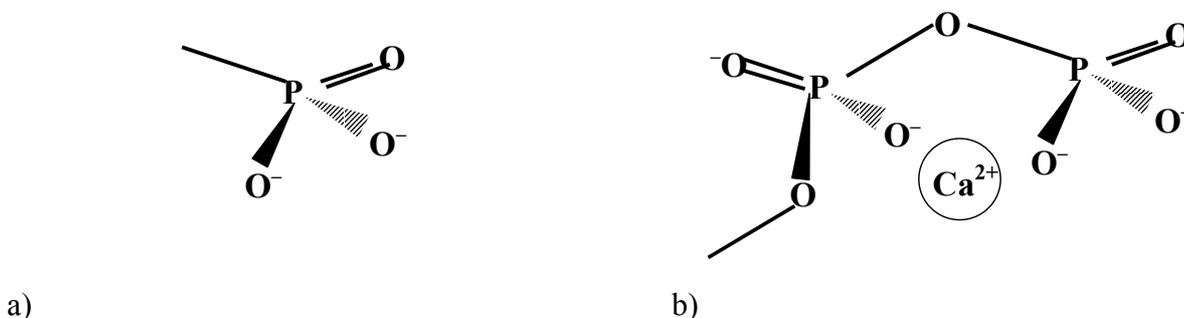


Figure 11 : représentation schématique des bouts de chaîne phosphate étudiés dans la simulation du $\chi_{\text{réorientation}}^{(2)}$ a) $-\text{[PO}_3\text{]}^{2-}$ et b) $-\text{[PO}_3\text{]}^{2-}$ associé à un cation Ca^{2+}

Les résultats des simulations sont proposés dans le **tableau 12** :

	μ^* (D)	β^* ($10^{-42} \text{m}^4 \cdot \text{V}^{-1}$)	$N-[\text{PO}_3]^{2-}$ ($10^{-3} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	E_t ($10^8 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$)	T (°K)
$-\text{[PO}_3\text{]}^{2-}$	3	8	0,7	4	598
$-\text{[PO}_3\text{]}^{2-}\text{Ca}^{2+}$	17	136	0,5	4	598

Tableau 12 : résultats du calcul ab initio des paramètres de configuration

Le calcul de $\chi_{\text{réorientation}}^{(2)}$ nous donne dans le cas de l'entité $-\text{[PO}_3\text{]}^{2-}\text{Ca}^{2+}$ finalement :

$$\chi_{\text{réorientation}}^{(2)}(2\omega) = \frac{N\beta^*\mu^*E_t}{5\varepsilon_0kT} \approx 0,1 \text{pm/V}$$

Nous avons estimé le taux en entité phosphate terminale d'après les résultats d'analyse XPS effectuée au préalable³. Nous avons supposé que le verre 30%Nb₂O₅–70%BPCa n'est constitué que de bouts de chaînes $-\text{[PO}_3\text{]}^{2-}$ et que seuls 5% sont réorientés après le poling³. Ce modèle conduit à une valeur de $\chi_{\text{réorientation}}^{(2)}$ non négligeable et du même ordre de grandeur que celui obtenu pour $\chi_{\text{migration}}^{(2)} \approx 0,4 \text{pm/V}$. Nous avons finalement $\chi_{\text{théorique}}^{(2)} = 2d_{33} \approx 0,5 \text{pm/V}$. Ces résultats ne sont que des estimations, et il ne faut s'attacher qu'à l'ordre de grandeur. Notons que dans le cas de notre calcul de structure, la présence du cation Ca²⁺ modifie considérablement le moment dipolaire et le coefficient d'hyperpolarisabilité β du système. En effet, l'entité $-\text{[PO}_3\text{]}^{2-}$ seule conduit à un résultat environ deux ordres de grandeurs plus faible.

Dans le cas du verre 50%Nb₂O₅–50%BPCa, nous estimons $\chi_{\text{théorique}}^{(2)} = 2d_{33} \approx 0,4 \text{pm/V}$ correspondant à un mécanisme uniquement de migration de charges. A la température de poling de T=350°C, le rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ diminue correspondant à la réorientation. Toutefois la valeur de d₃₃ reste identique ce qui montre que la réorientation est faible. En effet, nous sommes assez proche de la température pour laquelle le verre devient totalement conducteur (T=380°C) et les mouvements des entités dimères et monomères du verre doivent être rendus possibles mais très limités.

Notons également que la zone de déplétion dans le cas du verre 30%Nb₂O₅–70%BPCa est deux fois plus faible que celle du verre 50%Nb₂O₅–50%BPCa. Cette différence peut s'interpréter

¹⁵ Nazabal V. et al, *J. Non Cryst. Solids*, **270 n°1-3** (2000) pp223-233

par le fait que les cations (majoritairement Na^+) seraient plus facilement piégés dans la structure phosphate du verre 30% Nb_2O_5 –70%BPCa (comme contre ion) que dans la structure niobate du verre 50% Nb_2O_5 –50%BPCa de part les structures très différentes des deux verres. La mobilité des cations est alors sensiblement plus forte et conduit à une zone de déplétion plus grande. Cette différence conduit globalement à une diminution du coefficient non linéaire d_{33} du verre 50% Nb_2O_5 –50%BPCa.

La stabilité temporelle du signal SH a été contrôlée pour les différentes compositions. Nous n'avons pas remarqué de diminution du signal SH au court du temps. Il reste à poursuivre cette étude par la vérification de la stabilité du signal en température et sous irradiation laser.

Le comportement du verre 40% Nb_2O_5 –60%BPCa est assez singulier, l'interprétation des résultats est assez difficile et une erreur d'expérimentation est toujours possible. Au vu des simulations des franges de Maker, nous pouvons dire que la zone ONL est située dans toute l'épaisseur du verre. Quant aux mécanismes impliqués, il est assez difficile de trancher car nous n'avons pu accéder au rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$. Nous pouvons supposer que la première strate ONL est une

zone de déplétion due à la migration de cations de l'anode vers la cathode et que la deuxième strate ONL, dans tout le verre massif, peut être due à la réorientation d'espèces polaires (le coefficient d_{33} relatif à la migration est environ 4 fois celui relatif à la réorientation). Néanmoins, si nous nous reportons à la structure vitreuse de ce verre, nous pouvons dire que ce verre se situe à une composition charnière. Au niveau structural, il est à la frontière entre un verre phosphate et un verre niobate. Il est possible que le phénomène de conduction soit complètement différent. Cette composition vitreuse reste à étudier à l'aide de techniques spectroscopiques différentes (EXAFS RMN) afin de mieux cerner sa structure locale. De plus, l'étude en GSH est à poursuivre sur de nouveaux échantillons et par de nouvelles techniques de poling.

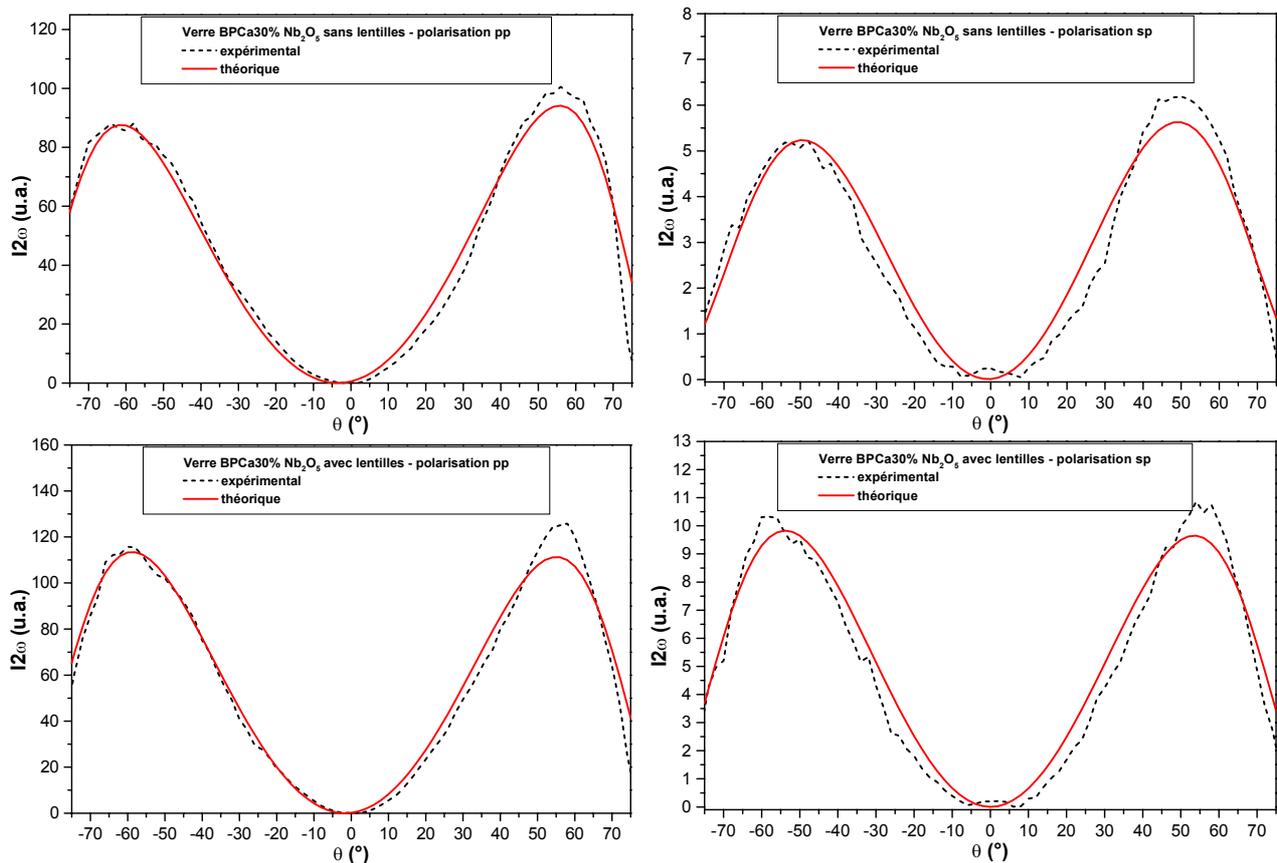


Figure 12a : Franges de Maker du verre 30%Nb₂O₅-70%BPCa (T=325°C, U=4kV, t=1h)

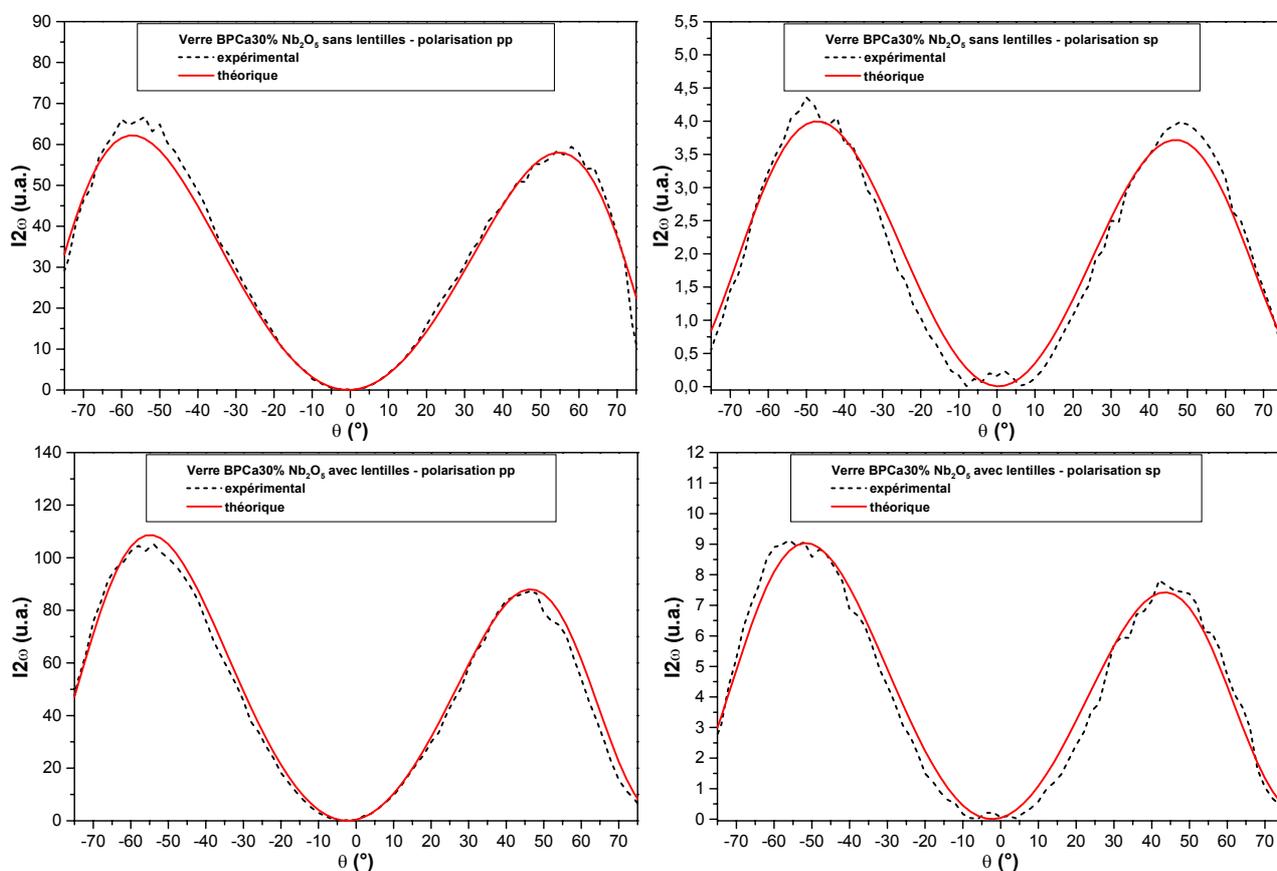


Figure 12b : Franges de Maker du verre 30%Nb₂O₅-70%BPCa (T=350°C, U=4kV, t=1h)

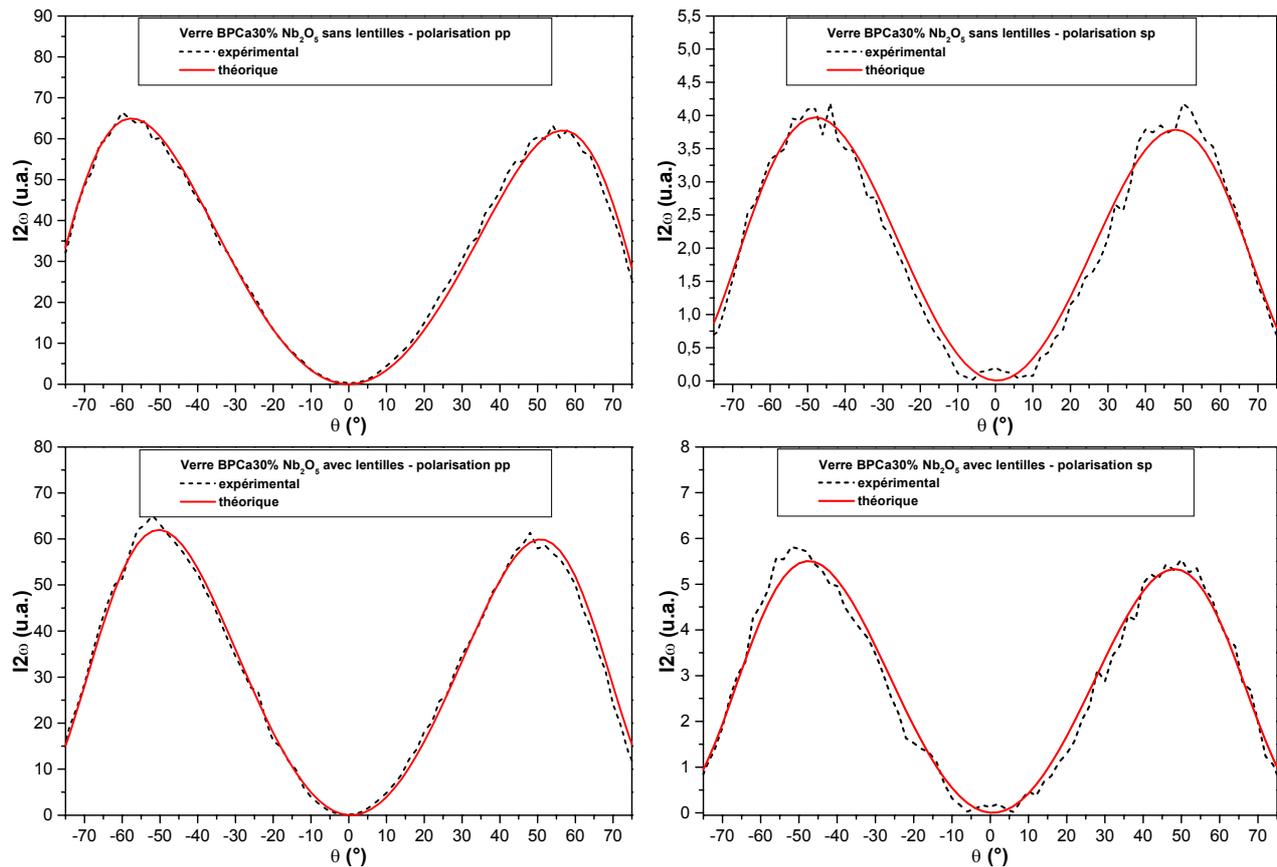


Figure 12c : Franges de Maker du verre 30%Nb₂O₅-70%BPCa (T=380°C, U=4kV, t=1h)

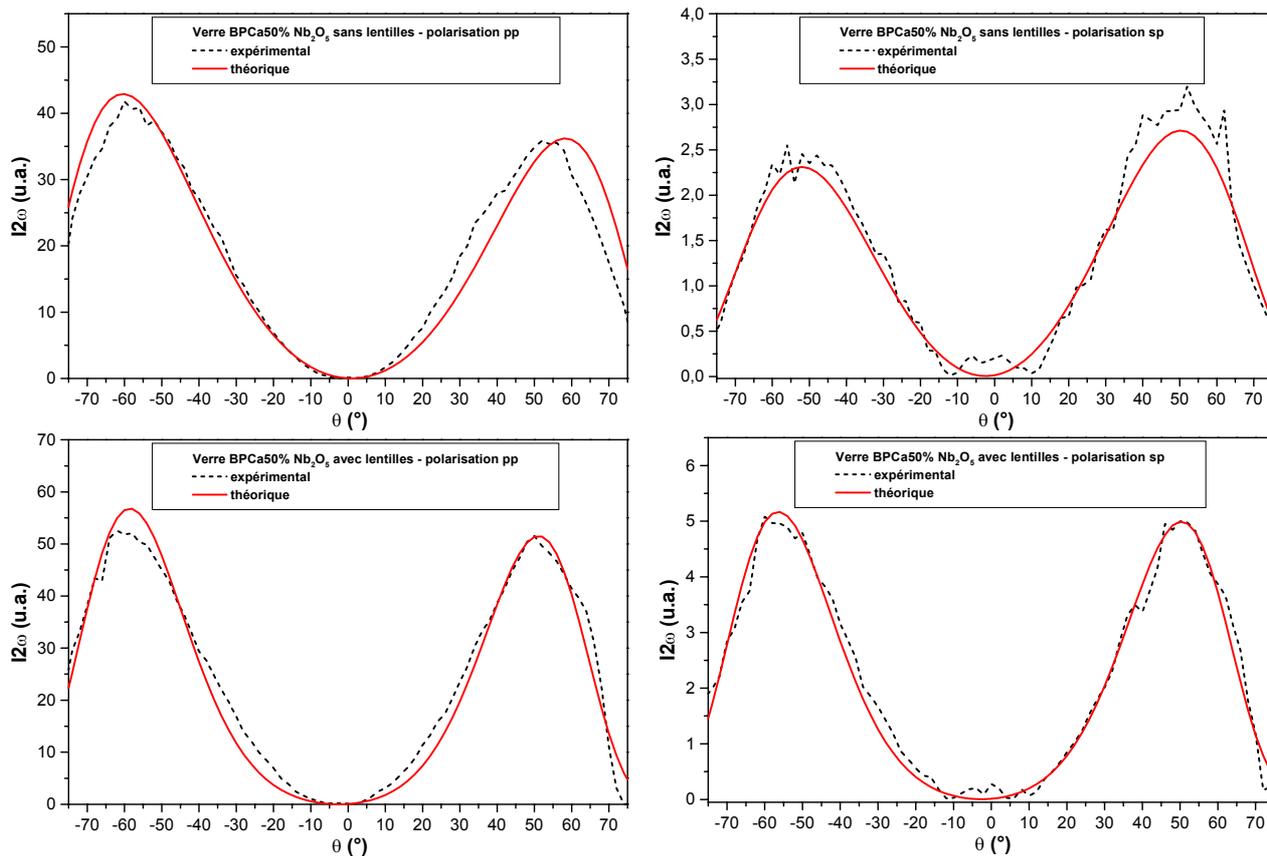


Figure 13a : Franges de Maker du verre 50%Nb₂O₅-50%BPCa (T=300°C, U=4kV, t=1h)

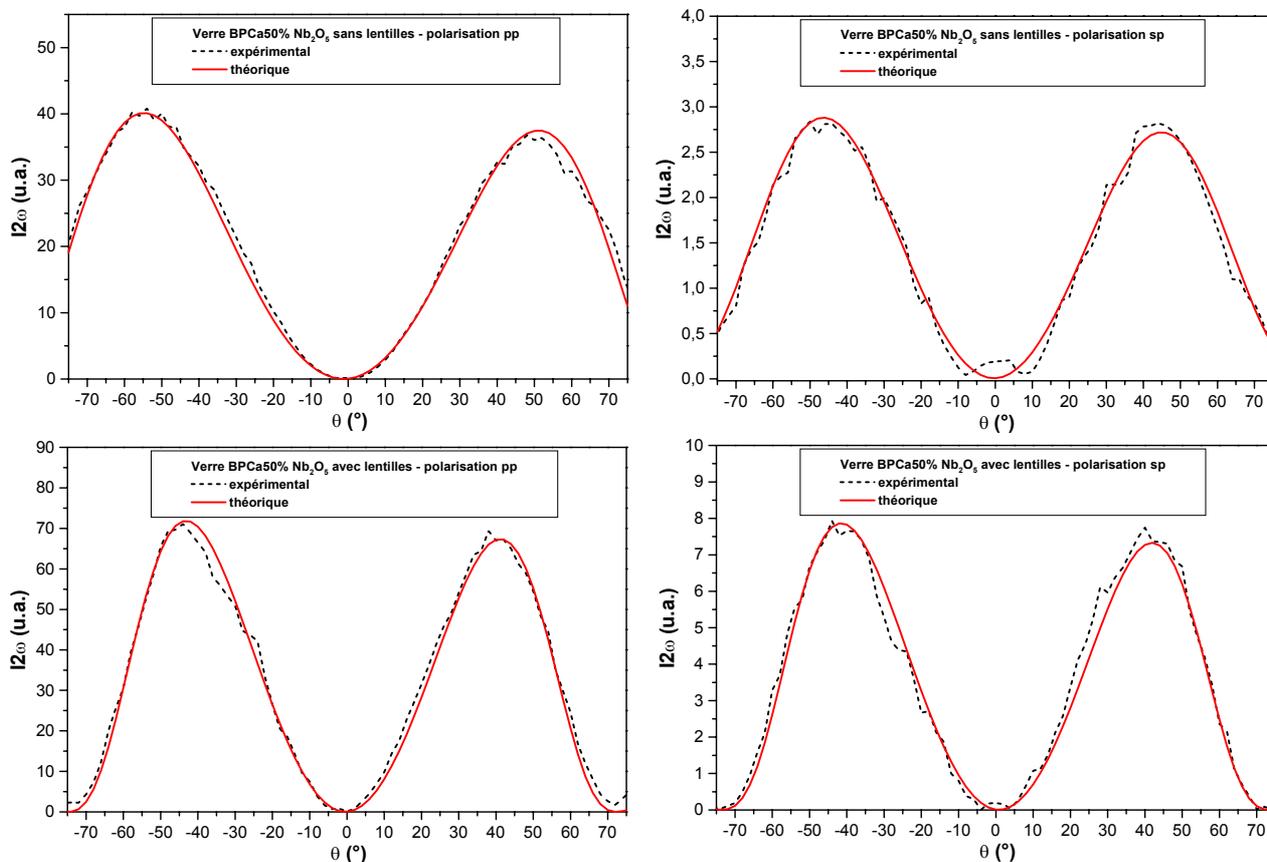


Figure 13b : Franges de Maker du verre 50%Nb₂O₅-50%BPCa (T=325°C, U=4kV, t=1h)

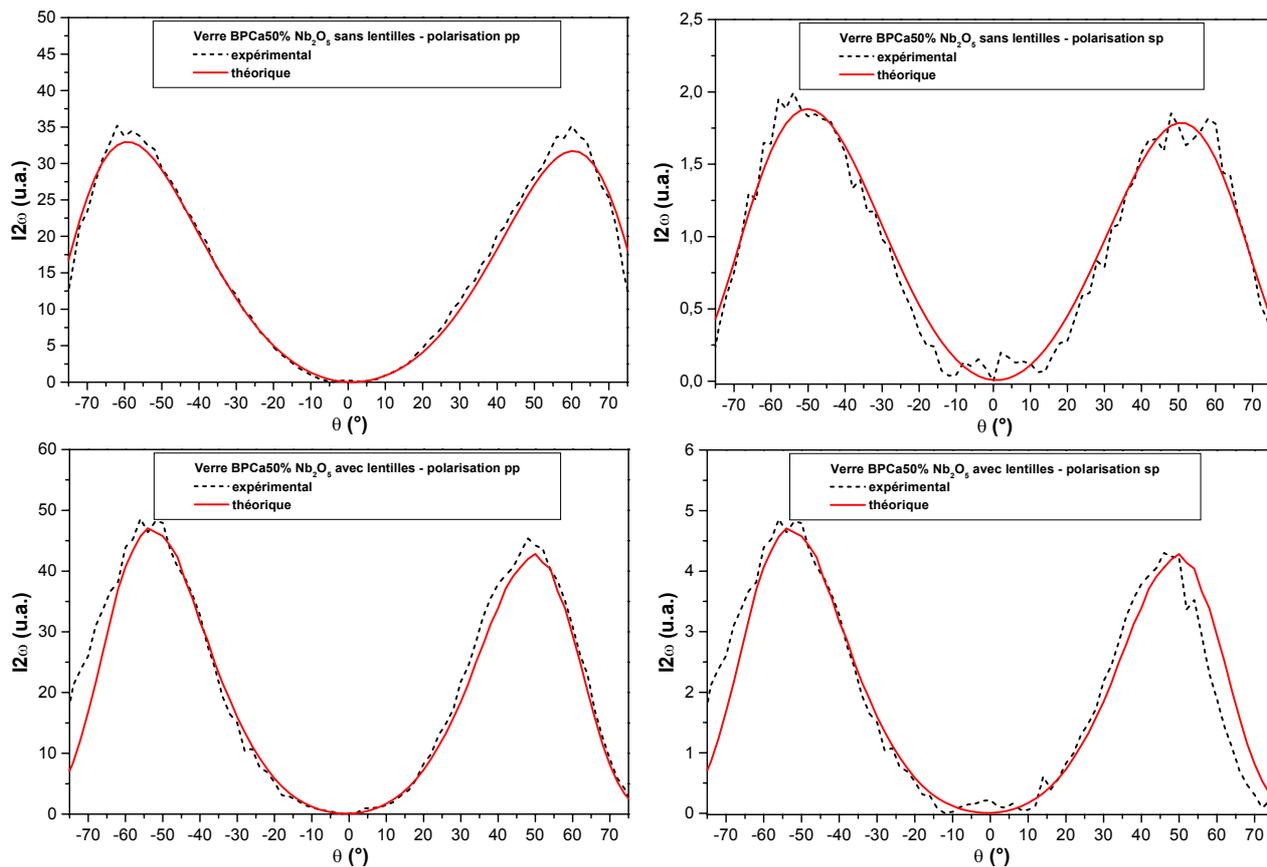


Figure 13c : Franges de Maker du verre 50%Nb₂O₅-50%BPCa (T=350°C, U=4kV, t=1h)

2-6 Couches minces de verre borophosphate de calcium et de niobium

2-6-1 Introduction

Suites aux résultats encourageant obtenus avec les matériaux massifs, nous avons décidé de poursuivre l'étude de ces matériaux sous forme de couche mince en vue de l'application au commutateur optique. L'étude est limitée à une seule composition. Nous nous intéressons, dans un premier temps à l'élaboration des couches, puis dans un deuxième temps, à la caractérisation physico-chimique. Enfin, dans le dernier paragraphe, nous présentons les résultats de poling et GSH des couches minces.

2-6-2 Elaboration de couches minces

a) Pulvérisation cathodique radiofréquence

L'élaboration de films minces de verre borophosphate de calcium et de niobium 30%Nb₂O₅-70%BPCa a été réalisée par pulvérisation cathodique radiofréquence (**figure 14a**).

La première étape de l'élaboration des couches minces de verre a consisté en la fabrication d'une cible (verre Ø=50mm, e=3mm) par fusion des produits de départ et trempe du verre (mode opératoire précédent). La cible est ensuite placée dans l'enceinte réactionnelle. Nous avons retenu deux types de substrat : silice Infrasil (Ø=20mm, e=1mm) et verre LaMgB₅O₁₀ noté LMBO (Ø=20mm, e=1mm). L'intérêt de ce dernier verre est de ne présenter aucun signal de SH après poling³.

Les conditions optimales de dépôt de couches de verre de borophosphate de niobium sont les suivantes :

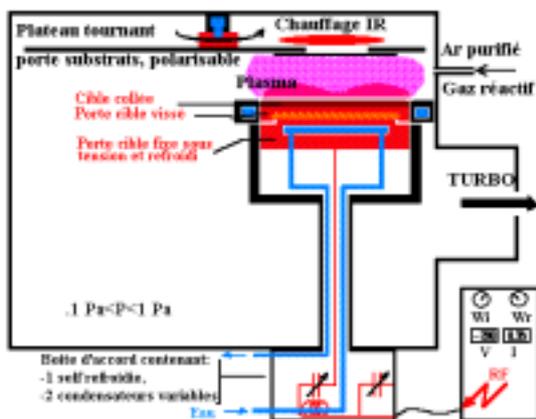
- distance cible – substrat : 60mm
- puissance : 70W
- pression partielle d'oxygène : 10⁻⁵mbar (99% Ar – 1% d'O₂ pour une pression totale de 10⁻³mbar)
- vitesse de dépôt : 500nm/h
- substrat non chauffé

b) Dépôt par évaporation sous vide

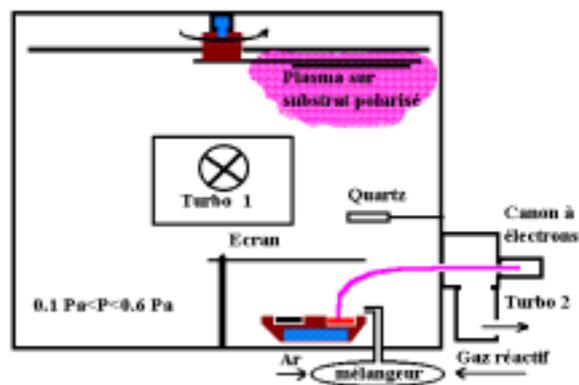
Le dépôt de couche mince par pulvérisation cathodique radiofréquence présente une vitesse de dépôt trop lente pour l'obtention d'une couche mince d'épaisseur de l'ordre de 10µm. C'est pourquoi nous avons essayé une autre technique de dépôt par évaporation sous vide.

Cette technique consiste, dans une enceinte où le vide est de l'ordre de 10⁻³mbar, à porter la charge (le matériau à déposer), à haute température et de la sublimer. Le dépôt est obtenu par condensation des vapeurs sur un substrat maintenu à plus basse température. La source d'évaporation utilisée est un canon à électrons. Le dépôt a été réalisé sous pression partielle d'O₂ (création d'un plasma d'O₂ réactif), afin de minimiser la réduction du niobium (Nb⁵⁺ : d⁰ réduit en Nb⁴⁺ : d¹). La charge utilisée est de composition identique à celle utilisée pour le dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence (verre Ø=20mm, e=15mm) (figure 14b). Les conditions expérimentales de dépôt sont les suivantes :

- distance cible – substrat : 160mm
- puissance : 0,1W.cm⁻²
- pression partielle d'oxygène : 10⁻⁵mbar (1% d'O₂ pour une pression totale de 10⁻³mbar)
- vitesse de dépôt : 2µm/h



a)



b)

Figure 14 : schéma des enceintes de réaction pour les dépôts physiques (a) PVD et (b) évaporation sous vide

c) Résultats et discussion

Par pulvérisation cathodique radiofréquence, nous ne pouvons déposer que par cycles de 8 heures, ce qui représente une épaisseur de couche de l'ordre de 5µm pour chaque dépôt. Suite à l'élaboration de la couche mince, nous avons constaté un bleuissement de la cible. Ce changement de couleur est attribué à la réduction partielle des ions Nb⁵⁺ en Nb⁴⁺ (la cible reste translucide). Ainsi, nous avons dû recuire la couche mince après dépôt sous flux d'O₂ pendant 24h à 300°C afin de fixer ces ions dans le degré d'oxydation le plus élevé.

Malheureusement, la technique de dépôt par évaporation sous vide s'est avérée décevante. En effet lors de la fusion du verre, une décomposition a eu lieu (fusion de type non congruente), et seul l'un des constituants a été déposé. Ce composé est vraisemblablement P₂O₅, bien qu'il n'ait pas été possible de le vérifier, car la couche, dès sa sortie de l'enceinte réactionnelle, a été rapidement hydratée et décomposée. D'autre part, il est apparu en surface de la charge un composé cristallisé blanc mais de stœchiométrie non déterminée.

En conclusion, en raison de la complexité de la composition des verres réalisés et de la méthode de dépôt utilisée, la technique de dépôt par évaporation sous vide n'est pas adéquate. Tous nos films ont donc été élaborés par PVD. Cependant, afin d'obtenir des épaisseurs plus importantes, il a fallu déposer pendant deux jours.

2-6-3 Caractérisations des couches minces

Les caractérisations ont porté sur des échantillons témoins obtenus après optimisations des paramètres de synthèse. Nous présentons les résultats pour l'un de ces échantillons. Les caractérisations portent sur l'état de surface, la structure, la composition et la qualité optique de la couche mince.

a) Profilométrie

L'épaisseur des dépôts est déterminée à l'aide d'un profilomètre de marque Tencor™ (**figure 15**). L'épaisseur du dépôt est d'environ 3µm. Il n'est pas possible de distinguer des irrégularités de surface (agrégats de verre par exemple) car la résolution de cette technique est limitée. Nous avons poursuivi l'étude par microscopie électronique à balayage.

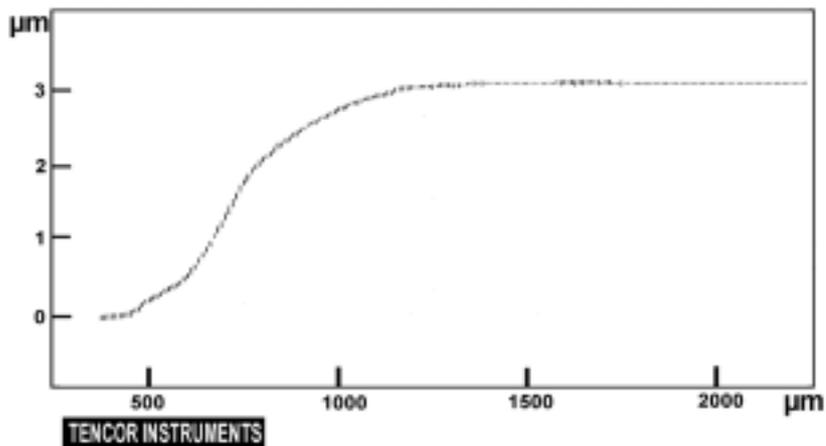
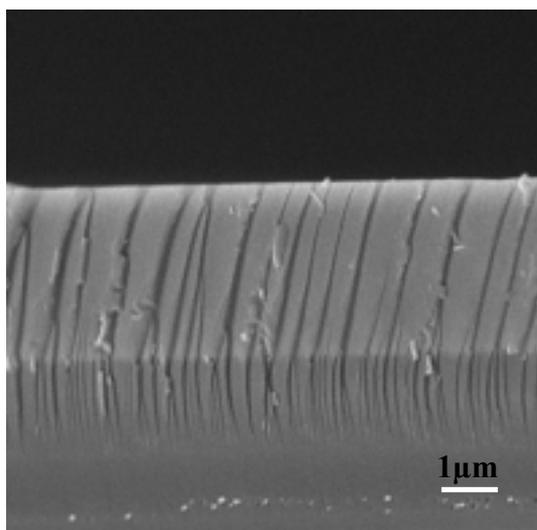


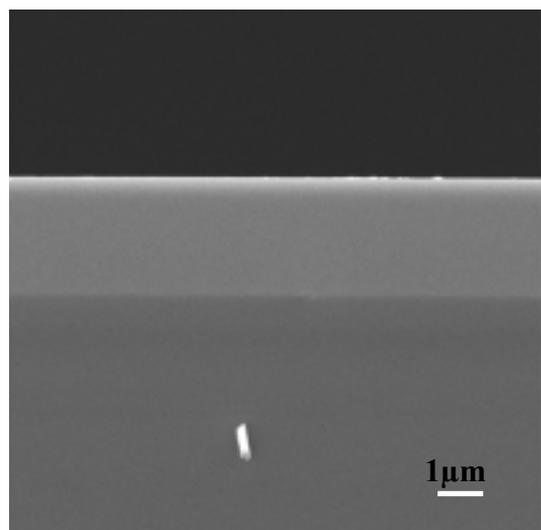
Figure 15 : profilométrie d'une couche mince de 3 μm d'épaisseur

b) Microscopie électronique à balayage

Les figures 16 présentent les images MEB obtenues sur la coupe d'un même échantillon de verre 30% Nb_2O_5 -70%BPCa déposé sur un substrat de silice. Le contraste des images met clairement en évidence la frontière entre ces deux matériaux. De part la résolution des images, il n'a pas été possible de mettre en évidence de structure particulière dans la couche mince. Ainsi, les couches obtenues par PVD sont denses, de bonne qualité optique et le collage couche-substrat correct.



a)



b)

Figure 16 : images MEB en coupe (a) mise en évidence des fractures (b) même échantillon (le verre 30% Nb_2O_5 -70%BPCa apparaît plus clair sur les deux photographies)

c) Diffraction de rayon X aux petits angles

L'étude par diffraction de rayon X aux petits angles a été effectuée sur un diffractomètre XPERT de marque Philips™ en géométrie Bragg-Montano (θ - θ) dont les mouvements ont été découplés pour mesurer la diffraction aux petits angles (incidence de 3°)¹⁶.

Le diagramme de diffraction est présenté sur la **figure 17**. Il présente deux massifs caractéristiques du caractère amorphe de la couche mince. Il faut noter que le signal détecté intègre la couche mince et probablement une partie du substrat de silice vitreuse.

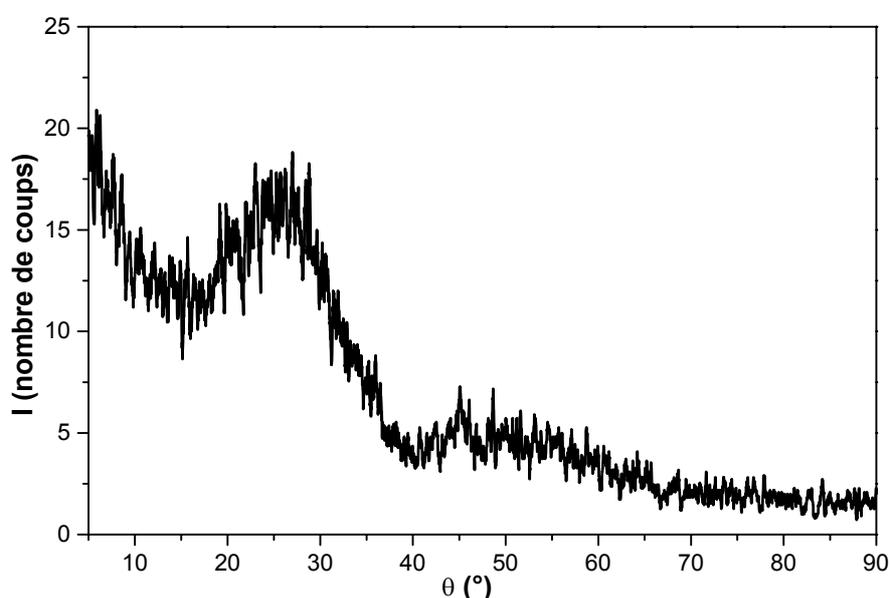


Figure 17 : diagramme de diffraction de rayon X aux petits angles de la couche mince de verre 30%Nb₂O₅-70%BPCa

d) Spectrométrie RBS

Succinctement, le principe général de la technique Rutherford Back Scattering comprend deux points essentiels¹⁷ :

— le bombardement de l'échantillon à analyser (ou cible) par un faisceau d'ions

¹⁶ Van Meerssche M. et Feneau-Dupont J., *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Editions Peeters (1984)

¹⁷ Guégan H., Thèse Université de Bordeaux – 1990 – "*Les analyses nucléaires, application à la passivation des composants III V*"

— la détection des ions rétrodiffusés à la suite de collisions élastiques avec les atomes cibles dans une direction donnée

La théorie suppose que l'interaction entre ion incident et atome de la cible peut être décrite exactement par une collision mécanique élastique pure entre particules. Les conditions expérimentales sont donc choisies de façon à travailler dans le domaine de validité de l'hypothèse théorique précédente :

Ainsi, l'énergie E_0 des particules doit être très supérieure aux énergies de liaison des atomes de la cible. Lors de l'utilisation de particules α (${}^4\text{He}^{++}$) incidentes, des diffusions par chocs élastiques sont observées pour des valeurs de E_0 supérieures à 100 keV (**figure 18**).

Par ailleurs, des phénomènes de réactions et de résonances nucléaires apparaissent au-dessus d'une certaine valeur de l'énergie des particules incidentes. Afin de rester dans le domaine des collisions élastiques pures, l'énergie E_0 doit alors rester inférieure à un maximum, lequel dépend tant du choix des ions incidents que des atomes de la cible. La valeur de ce maximum généralement retenue est $E_{0\text{max}}=3$ MeV. En fonction des impératifs théoriques énoncés ci dessus, l'hypothèse de travail qui a été retenue est $E_0=2$ MeV.

Les études ont été menées sur des pastilles de carbone sur lesquelles a été déposée une couche mince de notre verre ($e \approx 100\text{\AA}$). L'échantillonnage est fait à partir d'une fine couche mince d'or ($e \approx 10\text{\AA}$, canal 900keV sur les spectres) déposée finalement sur notre verre.

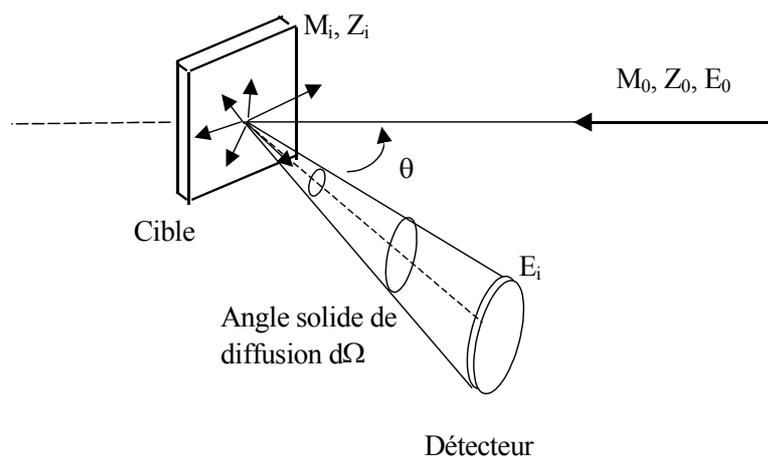


Figure 18 : schéma de principe de l'analyse RBS

L'analyse RBS a été effectuée sur une couche mince de 200nm déposé sur du carbone vitreux. Les spectres fournis par spectroscopie RBS sont analysés par le logiciel RUMP. Le logiciel RUMP, développé par L. Doolittle, permet d'interpréter les résultats expérimentaux à partir des

fichiers informatiques créés lors de l’acquisition des données. Il est ainsi possible de déterminer la stœchiométrie des matériaux composés et d’estimer l’épaisseur de la couche analysée en fonction, entre autre, de l’énergie du faisceau, la nature des particules incidentes ou encore la résolution du détecteur.

La **figure 19** présente l’acquisition et la simulation du spectre RBS. La composition théorique de notre verre avant fusion est ramenée au niobium. Les résultats sont présentés dans le **tableau 13**. La simulation du spectre RBS révèle l’existence de deux couches de compositions différentes. La première couche d’épaisseur 200nm correspond à notre matériau. L’erreur sur l’estimation de la composition est de l’ordre de 5%. Nous pouvons constater globalement une diminution de la composition en phosphore et en oxygène, probablement due au process initial de fabrication du verre avec départ de gaz P_2O_5 . Il faut également noter la présence de bore afin d’obtenir une bonne simulation bien que le spectre de cet élément ne soit pas visible et confondu avec le pic du carbone (non présenté ici). La seconde couche correspond à la diffusion de matière dans le substrat de carbone vitreux. Son épaisseur est estimée à quelques nm (**figure 20**).

Rapport	B/Nb	O/Nb	P/Nb	Ca/Nb
Calculé	0,5	9,6	2,1	1,2
Expérimental	0,6	8,8	1,7	1,2

Tableau 13 : rapports des compositions expérimentale et simulée de la couche mince de 30% Nb_2O_5 -70%BPCa

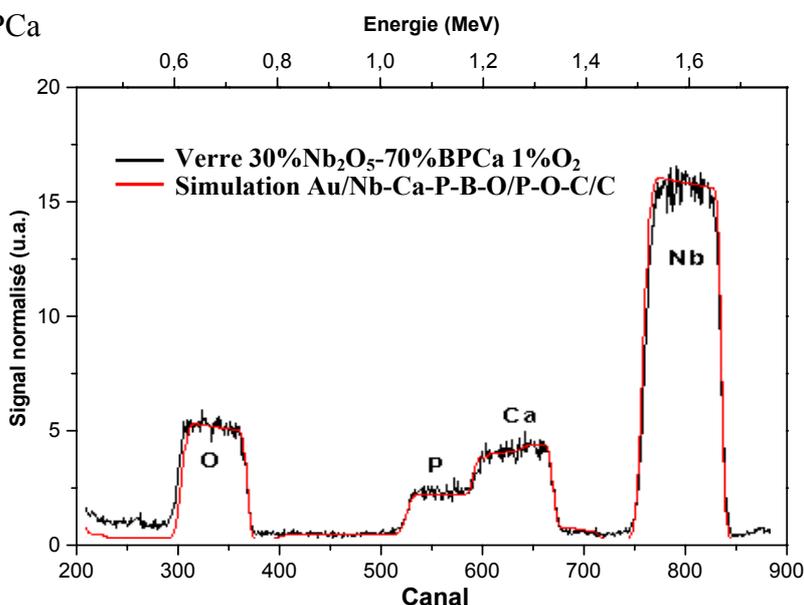


Figure 19 : spectre RBS et simulation de la couche mince de verre 30% Nb_2O_5 -70%BPCa

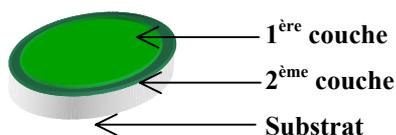


Figure 20 : représentation schématique des différentes couches déposées sur substrat de carbone pour l’analyse RBS

e) Spectroscopie UV – Vis – NIR en transmission

Le spectre de transmission a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau UV – Vis – NIR CARY 5E de marque Varian. Le spectre a été mesuré en transmission de 1600nm à 300nm (**figure 21**) sur un échantillon de couche mince recuit déposé sur un substrat de silice, dont l'épaisseur, estimée par profilométrie, est de 3 μ m.

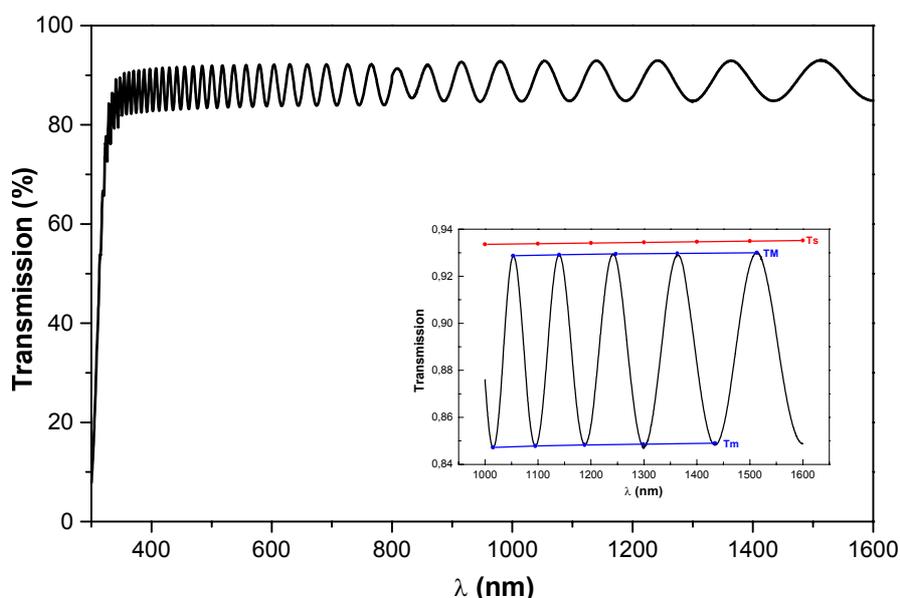


Figure 21 : spectre de transmission du verre 30%Nb₂O₅-70%BPCa en couche mince sur substrat de silice (en insert la zone du spectre utilisée pour le calcul de l'épaisseur et de l'indice moyen)

La couche mince de verre 30%Nb₂O₅-70%BPCa transmet entre le proche UV et le proche IR. Nous n'observons pas de bande d'absorption dans le proche IR relative à la présence d'ion Nb⁴⁺ dans le matériau. Les modulations du spectre sont caractéristiques des interférences de l'onde lumineuse par réflexion multiple dans l'épaisseur de la couche mince. L'épaisseur d ainsi que l'indice de la couche peuvent être calculés à partir des minima et des maxima des figures d'interférence^{18,19,20} (insert **figure 21**). Pour une zone comprise entre 800 et 1300nm, nous calculons $d=4\mu$ m et d'indice de réfraction moyen $n=1,77$. L'écart important entre l'épaisseur mesurée par profilométrie et par interférométrie provient du fait que la couche mince est légèrement bombée : l'épaisseur de la couche est de 3 μ m au bord du disque et de 4 μ m au centre.

¹⁸ Márquez E. et al, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **25** (1991) pp535-541

¹⁹ Szczyrbowski J., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **11** (1978) pp583-591

²⁰ Swanepoel R., *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, **16** (1983) pp1222-1241

f) Conclusion de l'analyse structurale

En résumé, nous avons mis au point un protocole expérimental afin d'obtenir des couches minces vitreuses du verre de composition 30%Nb₂O₅-70%BPCa, de bonne qualité structurale (couche mince vitreuse dense et homogène) et de bonne qualité optique (caractéristiques optiques identiques à celle du verre massif correspondant).

2-6-4 Génération de second harmonique

a) Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est identique à celui décrit précédemment pour les verres massifs. Nous avons travaillé avec des couches minces de 8μm d'épaisseur déposées sur substrat de silice vitreuse (Infrasil) et sur verre LMBO. Le traitement de poling mis au point pour les verres massifs a été appliqué aux couches minces. T=325, 350 et 380°C, pour une tension de 4kV et pour une durée d'une heure. A l'issue du poling à T=325°C de la couche mince sur substrat de silice, la couche mince a été endommagée et elle s'est craquelée. Par contre pour la couche mince déposée sur substrat de LMBO, la couche mince est restée intacte.

b) Résultats et discussion

Les résultats des caractérisations en franges de Maker (avec lentilles hémicylindriques) et des simulations sont présentés sur les **figures 22**. Suite aux mesures des franges de Maker, deux hypothèses s'offrent à nous :

- Première hypothèse : seule la couche est polée
- Seconde hypothèse : la couche et le substrat sont polés

La première hypothèse n'est pas réaliste car l'observation de deux franges implique que la zone non linéaire soit d'une épaisseur supérieure à 15μm. Nous considérons alors la deuxième hypothèse et nous avons repris, pour les simulations, les données relatives au verre massif. Nous avons considéré deux strates non linéaires : une première strate non linéaire de 8μm d'épaisseur ($d_{33}=0,25\text{pm/V}$) correspondant à la couche mince du verre 30%Nb₂O₅-70%BPCa et une deuxième strate non linéaire de 25μm d'épaisseur ($d_{33}=0,02\text{pm/V}$) pour le substrat de silice (**figure 22a**). Afin

de valider cette hypothèse, nous avons poli mécaniquement la couche mince, la ramenant tout d'abord à une épaisseur de 4 μ m (**figure 22b**), puis l'éliminant totalement en ne conservant que le substrat de silice (**figure 22c**).

Nous constatons une légère variation de l'allure mais l'intensité des franges de Maker reste globalement inchangée même lorsque la couche mince a été complètement enlevée : les deux franges observées correspondent au signal de second harmonique du substrat de silice Infrasil.

Nous avons poursuivi notre étude en utilisant un substrat inactif en GSH. Le choix s'est porté sur la matrice vitreuse LMBO. Le protocole expérimental est identique au précédent (épaisseur de la couche mince 8 μ m, épaisseur du substrat LMBO 1mm, traitement de poling et caractérisation GSH identiques). Il n'a pas été possible d'observer de signal de second harmonique. Par la suite nous avons tenté de faire varier les paramètres de la tension (4 à 5kV) et de la température (300 à 380°C) mais nous n'avons observé aucunes modifications dans la GSH.

En résumé, nous avons réussi à poler la couche mince déposée sur le substrat de silice. Par contre, cette même couche déposée sur substrat LMBO n'a pu être polée. Cette différence peut s'expliquer dans le cas de la silice par la présence d'une barrière de potentiel à l'interface entre les deux matériaux. Cette barrière de potentiel, non visible sur les images MEB, peut être du vide par exemple. Elle permet l'accumulation de charges à la fois dans la couche mince et dans le substrat et se traduit par la création d'un champ statique interne de part et d'autre de l'interface. Il en résulte un signal SH global.

Dans le cas du substrat LMBO, c'est la différence de résistivité électrique entre les deux verres qui est avancée car les permittivités électriques sont relativement proches. En effet, dans le cas où la résistivité électrique du substrat serait largement supérieure à celle du film, le champ électrique appliqué n'est pas « vu » par le film mais est reporté sur le substrat. Ainsi, nous envisageons par la suite de déposer des couches minces sur une lame de verre de microscope qui présente l'avantage d'être relativement conducteur (pour les températures et les tensions appliquées lors du poling). Il faut noter que le poling du substrat en plus de la couche est un inconvénient car d'une part le poling de la couche mince n'est pas optimal et d'autre part, si nous envisageons des applications électro-optiques en structure guidante, l'efficacité du dispositif pourrait être compromise.

Les résultats obtenus par d'autres équipes^{21,22} relatifs aux poling de couche mince de verre de silice dopée germanium déposé sur substrat de silicium ont conduit à des résultats décevants. Les résultats sont différents de ceux obtenus par le poling de verres massifs, les coefficients non

²¹ Okada A. et al, *J. Appl. Phys.*, **74 n°1** (1993) pp531-535

²² Statman D. et al, *J. Appl. Phys.*, **80 n°2** (1996) pp654-661

linéaires sont un ordre de grandeur inférieur et la modification engendrée par le poling n'est pas stable dans le temps. Seuls Khaled J. et *al*²³ ont publié récemment des résultats meilleurs de poling de couche mince avec des coefficients non linéaires avoisinant $d_{33} \approx 10 \text{ pm/V}$ (cf. **partie 1**) qui prêtent toujours à discussion.

²³ Khaled J. et *al*, *J. Appl. Phys.*, **87 n°5** (2000) pp2137-2141

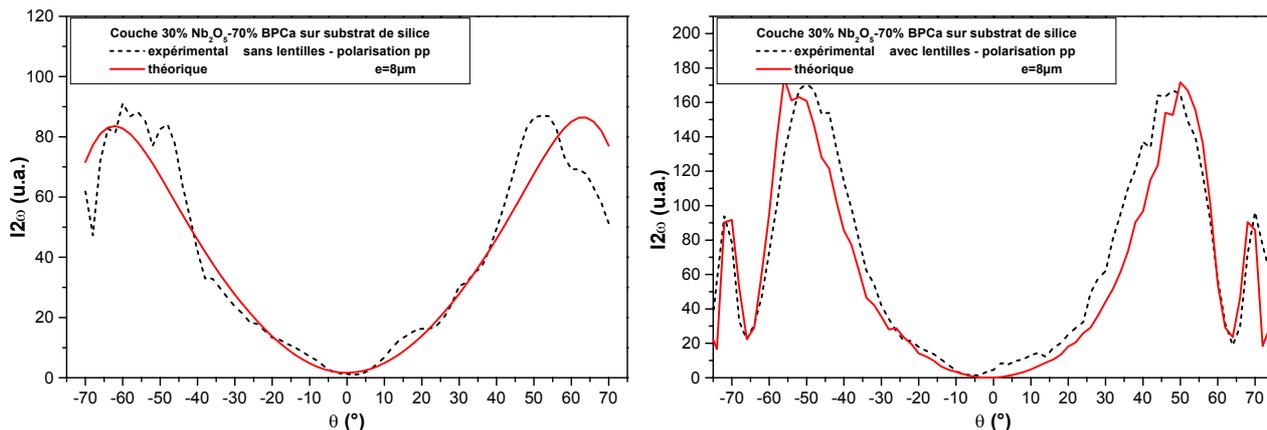


Figure 22a : franges de Maker pour une couche mince de 8 μ m ($e=8\mu$ m, couche 1 : $d_{33}=0,25\text{pm/V}$ et couche 2 : $d_{33}=0,02\text{pm/V}$)

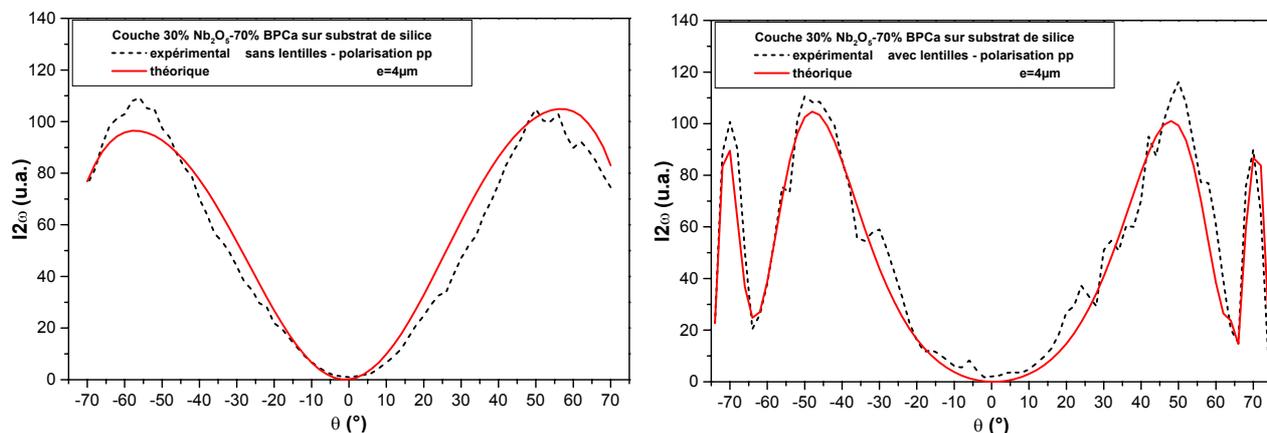


Figure 22b : franges de Maker pour une couche mince de 4 μ m ($e=4\mu$ m, couche 1 : $d_{33}=0,25\text{pm/V}$ et couche 2 : $d_{33}=0,02\text{pm/V}$)

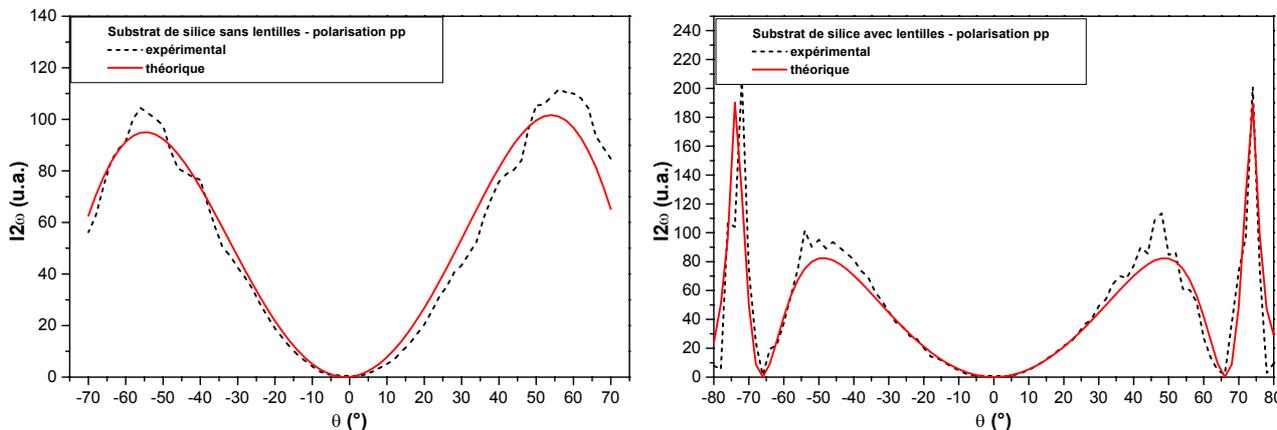


Figure 22c : franges de Maker pour le substrat de silice ($e=0\mu$ m et $d_{33}=0,02\text{pm/V}$)

Verre $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

<u>3-1 Introduction</u>	159
<u>3-2 Synthèse et caractérisations</u>	159
<u>3-2-1 Synthèse</u>	159
<u>3-2-2 Dosage</u>	161
<u>3-2-3 Densité</u>	161
<u>3-2-4 ATD</u>	161
<u>3-3 Caractérisation structurale</u>	162
<u>3-3-1 Introduction</u>	162
<u>3-3-2 Spectroscopie IR</u>	164
a) Verre TeO_2	164
b) Verre $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$	165
c) Verre $\text{TeO}_2\text{-PbO}$	166
d) Spectroscopie IR en transmission	168
e) Spectroscopie IR en réflexion et Raman	168
<u>3-3-3 Etude de l'environnement local du tellure et du plomb par EXAFS</u>	170
a) EXAFS au seuil K du tellure	171
b) EXAFS au seuil LIII du plomb	172
c) Résultats	173
<u>3-4 Propriétés optiques linéaires et non linéaires</u>	174
<u>3-4-1 Spectre de transmission UV – Visible – proche IR</u>	174
<u>3-4-2 Indices de réfraction linéaires</u>	174
<u>3-4-3 Indice de réfraction non linéaire</u>	175
<u>3-5 Génération de second harmonique</u>	177
<u>3-5-1 Conditions de poling</u>	177
<u>3-5-2 Diffraction des rayons X</u>	178
<u>3-5-3 Mesure du courant</u>	179
<u>3-5-4 Mesures d'impédance diélectrique</u>	180
<u>3-5-5 Résultats et discussion</u>	181
<u>3-6 Caractérisation spectroscopique des échantillons polés</u>	185
<u>3-5-1 Mode opératoire</u>	185
<u>3-5-2 Résultats et discussion</u>	186

3 Verre $\text{TeO}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$

3-1 Introduction

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'interaction entre la susceptibilité d'ordre trois et le champ électrostatique interne semble être une des origines possibles des non-linéarités d'ordre deux observées dans les verres polés. Ainsi en contrôlant les deux paramètres $\chi^{(3)}$ et E_{dc} , il semble possible d'influer sur l'intensité du signal de second harmonique. La susceptibilité d'ordre trois est intrinsèque au matériau et dépend de la présence d'entités hyperpolarisables telles que les liaisons métal – ligand avec des ions métalliques de configuration d^0 ou des entités possédant des doublets non liants comme l'atome Te(IV) de configuration $5s^2$. Cette propriété pourrait donc être modifiée en adaptant la composition du verre.

Le verre étudié a pour composition molaire 70% TeO_2 -25% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -5% Sb_2O_3 . Des verres à base d'oxyde de tellure (contenant au moins 70% molaire de TeO_2) ont déjà été étudiés et présentent des indices non linéaires relativement intéressants. Les verres tellurites comportent une grande quantité d'entités hyperpolarisables, il est donc judicieux de s'intéresser à la non-linéarité d'ordre deux de tels verres après poling. Cependant le verre d'oxyde de tellure pur étant très difficile à réaliser, la coulée conduisant très souvent à une vitrocéramique, on facilite la formation du verre, en ajoutant un oxyde supplémentaire permettant de stabiliser la structure vitreuse. Dans le verre étudié, le plomb a été utilisé à la fois comme stabilisant et comme élément porteur d'un doublet non liant fortement hyperpolarisable¹.

3-2 Synthèse et caractérisations

3-2-1 Synthèse

Les verres ont été synthétisés à partir de réactifs purs, (α - TeO_2 -paratellurite, Cérac 99,99%), (PbO , Cérac 99,99%), ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Merck min 99%) (Sb_2O_3 , Cérac 99,999%) en les mélangeant en quantités stœchiométriques, et en les broyant finement dans un mortier en porcelaine

¹ Dutreilh-Colas M., Thèse Université de Limoges – 2001 – "Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire : synthèse et étude structurale de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Tl}_2\text{O-PbO}$ "

(temps de broyage suffisant pour assurer l'homogénéité). Les poudres ainsi obtenues ont été soumises à un pré-traitement thermique dans un four à 400°C pendant 1 heure ($200^\circ\text{C} \rightarrow 400^\circ\text{C}$ à $3^\circ\text{C}/\text{min} + 1\text{h } 400^\circ\text{C}$) dans un creuset en alumine afin de préformer le phosphate de plomb par dégazage d'ammoniaque et d'eau. Le mélange a ensuite été porté à la fusion à 900°C pendant 30 minutes afin d'obtenir un liquide de viscosité faible, dégazé, et homogène. Finalement le verre a été formé en réalisant une trempe du liquide dans un moule préchauffé à 300°C . Ce préchauffage a pour but d'éviter un choc thermique trop brutal et la rupture du verre. Les verres ont ensuite été recuits pendant 12 heures à 330°C , afin d'éliminer les contraintes mécaniques internes dues à la coulée du verre. La température de recuit a été choisie en fonction de la température de transition vitreuse du matériau T_g . Il s'agit d'autoriser la relaxation mécanique du verre mais tout en restant en dessous du T_g . Les verres cylindriques $3\text{cm}^2 \times 1\text{mm}$ d'épaisseur ont ensuite été polis sur deux faces parallèles (qualité de polissage $\lambda/2$) pour obtenir des échantillons adaptés au traitement de poling et aux caractérisations optiques (**figure 1**).

L'utilisation d'un creuset d'alumine a permis d'obtenir des verres incolores, tandis que les synthèses effectuées dans des creusets de platine et de silice ont conduit respectivement à des verres jaunes ou partiellement cristallisés (vitrocéramiques).

Il est à noter que l'ajout d'oxyde d'antimoine dans la composition du verre a permis la décoloration totale du verre, vraisemblablement par stabilisation des degrés d'oxydations du tellure (Te^{4+}) et du plomb (Pb^{2+}). Les verres élaborés sans oxyde d'antimoine ($70\%\text{TeO}_2 - 30\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$) présentent une couleur marron-jaune et sont donc inutilisables pour les caractérisations optiques. En effet, la caractérisation optique du matériau étant effectuée dans le proche infrarouge et le visible ($\lambda_w = 1064\text{ nm}$, $\lambda_{2w} = 532\text{ nm}$), toute absorption dans ce domaine de longueur d'onde nuit fortement à l'intensité de sortie du signal de second harmonique.

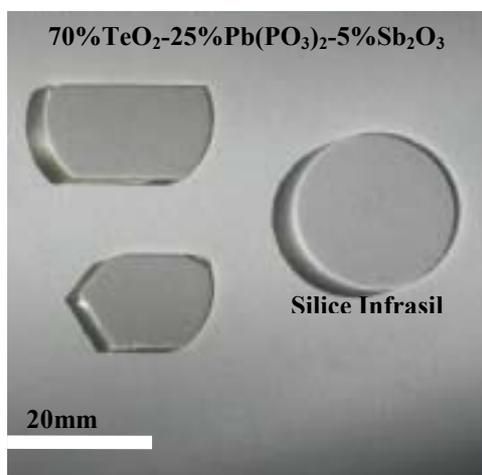


Figure 1 : verre de composition $70\%\text{TeO}_2 - 25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - 5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$

3-2-2 Dosage

L'analyse de la composition chimique du verre a été effectuée par microsonde X en mode EDS (Energy Dispersion Spectroscopy). Compte tenu de l'erreur de mesure, l'écart entre la composition souhaitée et la composition obtenue est relativement faible (**tableau 1**). La différence enregistrée au niveau de l'élément phosphore peut être expliquée par le mode de synthèse, en effet au cours des pré-traitements et de la fusion, une perte de phosphore peut intervenir par départ de P_2O_5 gazeux.

La présence de platine dans les verres de couleur jaune synthétisés dans les creusets de platine n'a pu être mise en évidence. En revanche, les verres synthétisés dans les creusets d'alumine comportent un faible pourcentage d'aluminium, ce dopage pourrait également être à l'origine de la décoloration des verres, ainsi que d'une meilleure stabilité mécanique du verre. La concentration en impuretés Na^+ est estimée à 100ppm à partir des produits de départ.

	Te	Pb	P	Sb	Al
Composition calculée % atomique ($\pm 1\%$)	15	5	11	2	-
Composition obtenue % atomique ($\pm 2\%$)	14	4	7	3	0,5

Tableau 1 : résultats analyse EDS

3-2-3 Densité

Cette mesure a été réalisée par pycnométrie, l'échantillon est immergé dans le diéthylorthophtalate dont la masse volumique en fonction de la température est parfaitement connue, et à partir de la mesure des masses de l'échantillon dans et hors du liquide, il est possible d'accéder à la masse volumique du verre.

La présence dans cette composition d'éléments de numéros atomiques élevés confère au verre une masse volumique relativement importante :

$$\rho = 5,28 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3} \text{ (ref : } \rho_{\text{silice}} = 2,65 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}\text{)}$$

3-2-4 ATD

Les températures caractéristiques du matériau recuit ont été déterminées par analyse thermique différentielle (Differential Scanning Calorimeter : DSC320, Seiko instruments Inc.). Le

domaine de température étudié s'étend de 100°C à 550°C pour une rampe de température de 10°C/min. Le verre, après recuit, présente deux transitions vitreuses (**figure 2**) ($T_{g1}=380^\circ\text{C}$, $T_{g2}=450^\circ\text{C}$).

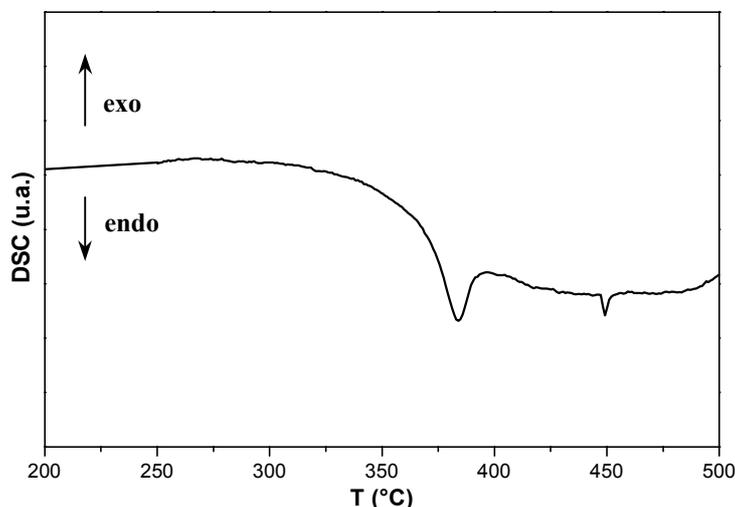


Figure 2 : analyse thermique différentielle du verre 70% TeO_2 -25% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -5% Sb_2O_3

L'origine de ces deux températures de transition vitreuse n'est pas connue, cependant, nous pouvons formuler plusieurs hypothèses. Tout d'abord, il est possible que le verre soit biphasé, et soit comparable à un mélange de deux liquides figés. Cependant les observations au microscope optique et électronique à balayage n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de ces deux phases. Une seconde hypothèse serait d'envisager une démixtion du verre au-delà de la première transition vitreuse. Des analyses complémentaires devront être réalisées afin d'identifier précisément les raisons qui conduisent à l'observation de deux transitions vitreuses dans ce verre. La température de cristallisation du verre n'a pu être mesurée car elle est supérieure à la température maximale d'utilisation des creusets d'aluminium utilisés pour l'ATD ($T_{\text{max}}=550^\circ\text{C}$). Cependant, la différence entre la température de deuxième transition vitreuse et celle de la première cristallisation étant supérieure à 100°C, on peut considérer que le verre est stable vis à vis de la cristallisation. Des expériences ont été réalisées afin d'étudier la recristallisation du verre ; celle-ci n'apparaît qu'au-dessus du T_{g2} , pour une durée de chauffage de 12 heures et conduit à un nombre de phases cristallines (entre autres α - TeO_2 , $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, PbTeO_3) trop important et impossible à indexer totalement.

3-3 Caractérisation structurale

3-3-1 Introduction

Il existe dans la littérature de nombreuses études structurales de verres à base de TeO_2 . Nous rappelons dans ce paragraphe quelques généralités^{2,3}. L'environnement local de l'atome de tellure peut être décrit par (**figure 3**) :

- Une bipyramide à base triangulaire (**TeO₄**) formée par deux atomes d'oxygène en position axiale ($d_{Te-O_{ax}} \approx 2,10 \text{ \AA}$, $\angle O_{ax}-\hat{Te}-O_{ax} \approx 160^\circ$) et les deux autres atomes d'oxygène ($d_{Te-O_{eq}} \approx 1,89 \text{ \AA}$, $\angle O_{eq}-\hat{Te}-O_{eq} \approx 100^\circ$) ainsi que la paire électronique libre $5s^2$ du tellure forment le plan équatorial. Généralement, ces sites s'enchaînent les uns aux autres par la mise en commun d'un oxygène pour former des réseaux 1D, 2D et 3D.
- Une pyramide trigonale (**TeO₃**) dont la base est formée par les trois atomes d'oxygène, le centre par l'atome de tellure ($d_{Te-O} \approx 1,89 \text{ \AA}$, $\angle O-\hat{Te}-O \approx 120^\circ$) et le sommet par la paire libre.
- Un état intermédiaire de coordinence 3+1 (**TeO₃₊₁**) où l'atome de tellure adopte un environnement comparable au précédent par raccourcissement d'une liaison axiale simultanément à l'allongement de l'autre liaison axiale avec la distance tellure-oxygène supérieure à $2,2 \text{ \AA}$. Cet état est observé lorsqu'une rupture d'un enchaînement de deux sites (**TeO₄**) s'amorce.

La présence de l'une ou l'autre des unités structurales révèle le taux de polymérisation du réseau tellurite formant le verre. Ainsi la présence en majorité d'unités de type (**TeO₄**) démontre un réseau vitreux plutôt bien polymérisé alors que, au contraire, la présence d'unités de type (**TeO₃**) indique des ruptures de chaînes dans le réseau vitreux. En réalité, l'environnement de l'atome de tellure n'est pas aussi tranché, et il existe différents états intermédiaires (**TeO₃₊₁**) dans lesquels il convient mieux de tenir compte du caractère pontant ou non pontant des oxygènes liés à l'atome de tellure.

² McLaughlin J.C. et al, *J. Non Cryst. Solids*, **274** (2000) pp1-8

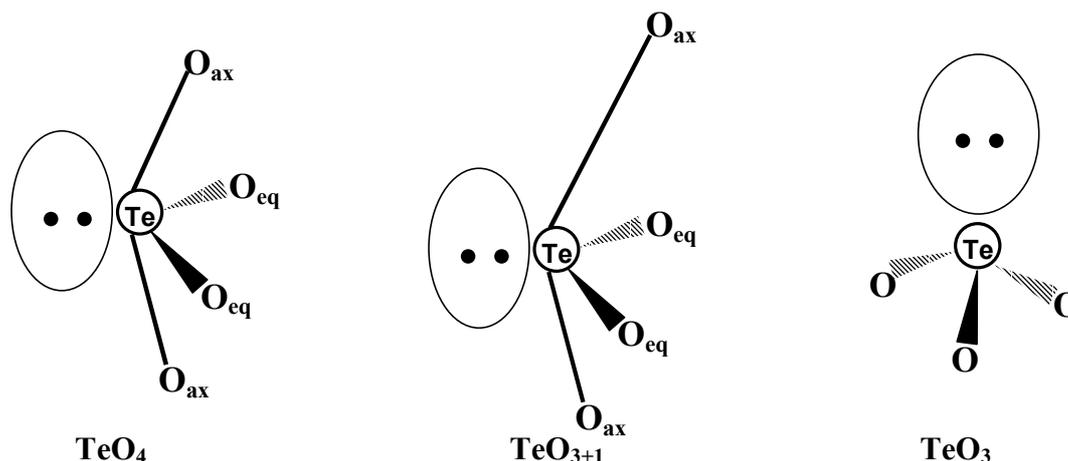


Figure 3 : représentation schématique des environnements de l’atome Te dans les verres

3-3-2 Spectroscopie IR

La composition de notre matériau est originale. Afin de mener à bien notre étude spectroscopique, nous avons mené au préalable une recherche bibliographique sur différents composés vitreux comprenant les différents éléments chimiques présents dans notre matériau.

a) Verre TeO_2

Le spectre Raman du verre TeO_2 pur est présenté sur la **figure 4** ainsi que ceux de différentes formes allotropiques des phases cristallisées⁴. L’attribution des bandes est proposée dans le **tableau 2**.

Le verre TeO_2 peut être décrit essentiellement comme un réseau continu désordonné d’unités TeO_4 fortement déformées liés par les sommets (en majorité comme dans les phases cristallisées δ - TeO_2 et γ - TeO_2) mais également par les arêtes (en minorité comme dans les phases cristallisées α - TeO_2 et β - TeO_2).

Assignment	Verre TeO_2	
vs($Te-O_{eq}$) (entités TeO_4 et TeO_{3+1})	650	<i>b</i>
vas($Te-O_{eq}$) (entités TeO_4 et TeO_{3+1})	700-800	<i>c</i>
vs($Te-O$) (réseau TeO_n)	350-500	<i>a</i>

Tableau 2 : attribution (en cm^{-1}) des bandes de vibration relatives aux liaisons Te-O

³ Berthereau A. et al, *J. Solid State Chem.*, **126** (1996) pp143-151

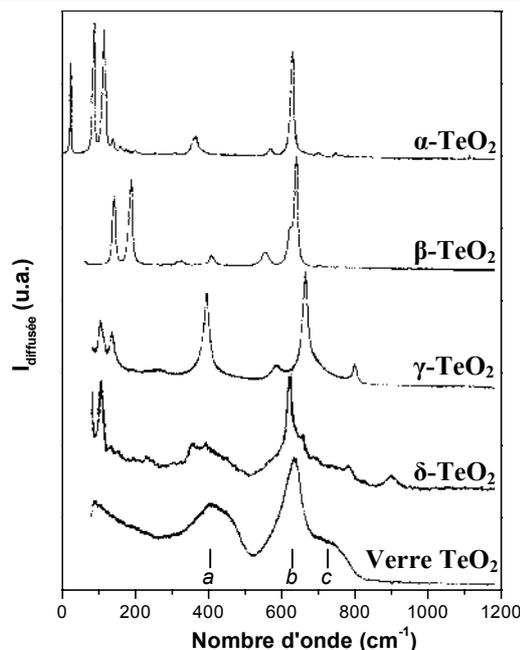


Figure 4 : spectres Raman du verre TeO_2 et des phases cristallisées $\alpha\text{-TeO}_2$, $\beta\text{-TeO}_2$, $\gamma\text{-TeO}_2$ et $\delta\text{-TeO}_2$

b) Verre $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

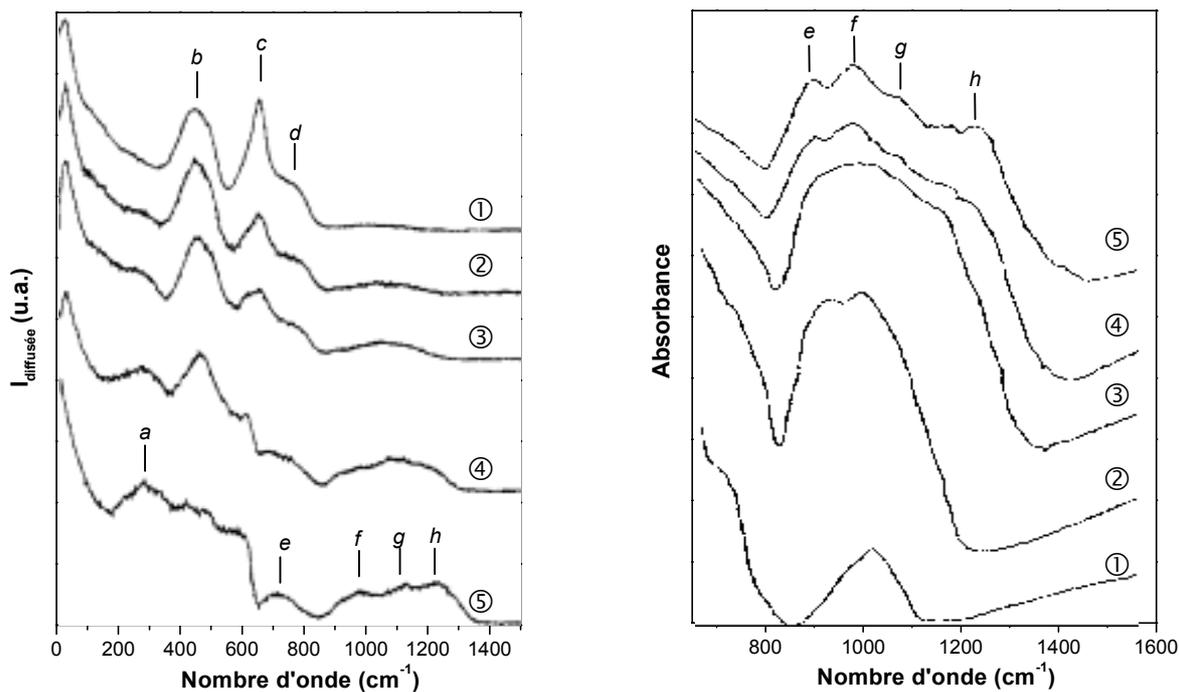
Les spectres Raman et IR des verres $(1-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{P}_2\text{O}_5$ (avec $x=2\%$, 11% , 20% , 25% et 30%)⁵ sont présentés sur les **figures 5**. L'attribution des bandes est proposée dans le **tableau 3**.

Unités structurales	Gamme de fréquence (cm^{-1})			
	Elongation asymétrique ν_{as}		Elongation symétrique ν_s	
$[\text{PO}_4]^{3-}$	950-1100	<i>f</i>	900-950	<i>f</i>
$[\text{PO}_3]^{2-}$	1050-1150	<i>g</i>	1000-1100	<i>g</i>
$[\text{PO}_2]^-$	1100-1300	<i>h</i>	1000-1200	<i>h</i>
P-O-P	850-1050	<i>e</i>	700-800	<i>e</i>
Te-O _{eq} (entité TeO_4 et TeO_{3+1})	700-800	<i>d</i>	650	<i>c</i>
Te-O (réseau continu TeO_n)			400-500	<i>b</i>
$\delta(\text{O-Te-O})$ (entité TeO_3)			200-300	<i>a</i>

Tableau 3 : fréquences (en cm^{-1}) caractéristiques des modes de vibration dans les verres $(1-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{P}_2\text{O}_5$ avec ①- $x=2\%$; ②- $x=11\%$; ③- $x=20\%$; ④- $x=25\%$; ⑤- $x=30\%$

⁴ Blanchandin S., Thèse Université de Limoges – 2000 – "Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ "

⁵ Mochida N. et al, *Nippon Seramikusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **96 n°10** (1988) pp973-979



a)

b)

Figure 5 : spectres Raman (a) et IR (b) des verres $(1-x)TeO_2-xP_2O_5$ avec ①- $x=2\%$; ②- $x=11\%$; ③- $x=20\%$; ④- $x=25\%$; ⑤- $x=30\%$

L'ajout de P_2O_5 dans les verres rompt le réseau constitué par l'enchaînement 3D d'unités TeO_4 . L'interaction entre les deux sous réseaux est mise en évidence par l'apparition d'entités $[PO_3]^{2-}$, type bout de chaîne phosphate, et par les entités TeO_{3+1} et TeO_3 pour le sous réseau du tellure (la présence d'entités TeO_3 est mise en évidence dans les verres à forte concentration en P_2O_5). Le raccourcissement des chaînes phosphates augmente lorsque la quantité en P_2O_5 diminue (disparition des bandes e et h). Les verres du système $TeO_2-P_2O_5$ peuvent alors être décrits comme des groupements $[PO_4]^{3-}$ et $[P_2O_7]^{4-}$ (①②) insérés dans un réseau tellurite 3D de TeO_4 ou des chaînes phosphates plus longues liées entre elles par des blocs d'entités TeO_{3+1} (③④⑤).

c) Verre TeO_2-PbO

Les spectres Raman des verres $(1-x)TeO_2-xPbO$ (avec $x=10\%$, 30% et 50%) sont présentés sur la **figure 6**⁶. L'attribution des bandes est proposée dans le **tableau 4**².

⁶ Silva M.A.P. et al, *J. Phys. Chem. Solids*, **62** (2001) pp1055-1060

Assignment	Verre TeO_2-PbO	
vs($Te-O_{eq}$) (entité TeO_4 et TeO_{3+1})	650	d
vas($Te-O_{eq}$) (entité TeO_4 et TeO_{3+1})	700-800	f
vs($Te-O$) (réseau TeO_3)	725	e
vs($Te-O$) (réseau TeO_n)	350-450	c
$\delta(O-Te-O)$ (entité TeO_3)	200-300	b
Pic de boson	50	a

Tableau 4 : attribution (en cm^{-1}) des bandes de vibration relatives aux liaisons Te-O

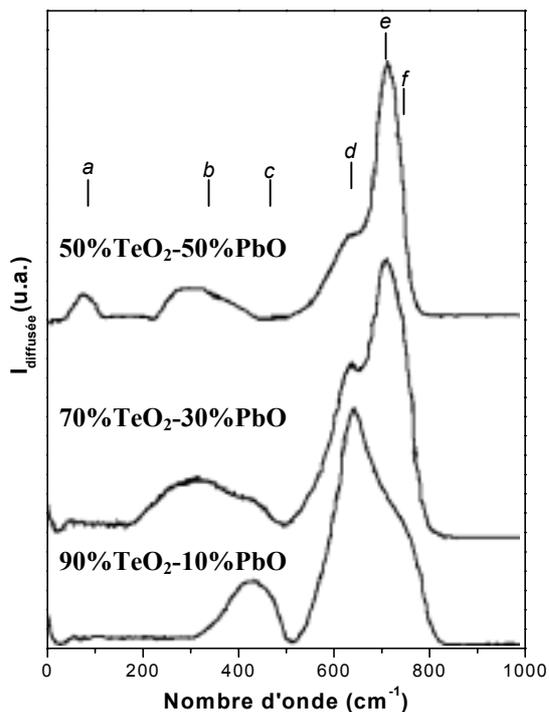


Figure 6 : spectres Raman des verres $(1-x)TeO_2-xPbO$ (avec $x=10\%$, 30% et 50%)

De même que dans le cas précédent, l'ajout d'oxyde modificateur dans la matrice vitreuse conduit à une dépolymérisation du verre tellurite et l'apparition progressive d'entités TeO_{3+1} et TeO_3 lorsque le taux en PbO augmente.

Il résulte de cette première approche structurale que les verres tellurites peuvent incorporer d'assez grandes quantités d'ions modificateurs (jusqu'à 50%). L'ajout de ces ions modificateurs est nécessaire à la stabilisation de la phase vitreuse et s'accompagne de la rupture des liaisons du réseau tellurite. Le fractionnement du réseau tellurite peut s'avérer un atout lors de l'étude par GSH. En effet, même si Berthereau A. et al⁷ ont montré que la susceptibilité non linéaire d'ordre trois

⁷ Berthereau A. et al, *Mat. Res. Bull.*, **29** n°9 (1994) pp933-941

diminue lorsque le taux en entités TeO_3 et TeO_{3+1} augmente, en revanche la création de bouts de chaînes polaires susceptibles de se réorienter lors du traitement de poling est un point important compte tenu des mécanismes invoqués pour la GSH dans les verres polés.

d) Spectroscopie IR en transmission

Le spectre de transmission du verre $70\%\text{TeO}_2-25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ a été enregistré entre 2000 et 4000cm^{-1} (**figure 7**). Il est possible de dégager deux zones distinctes :

- Un front d'absorption vers 1500cm^{-1} et une bande large centrée sur 2000cm^{-1} que nous attribuons aux harmoniques des modes de vibration des groupements phosphates.
- Une large bande de 2500 à 3500cm^{-1} relative aux bandes d'absorption correspondant aux vibrations des liaisons $-\text{O}-\text{H}$. La largeur de la bande d'absorption provient d'une grande distribution des vibreurs hydroxyles dans la matrice vitreuse.

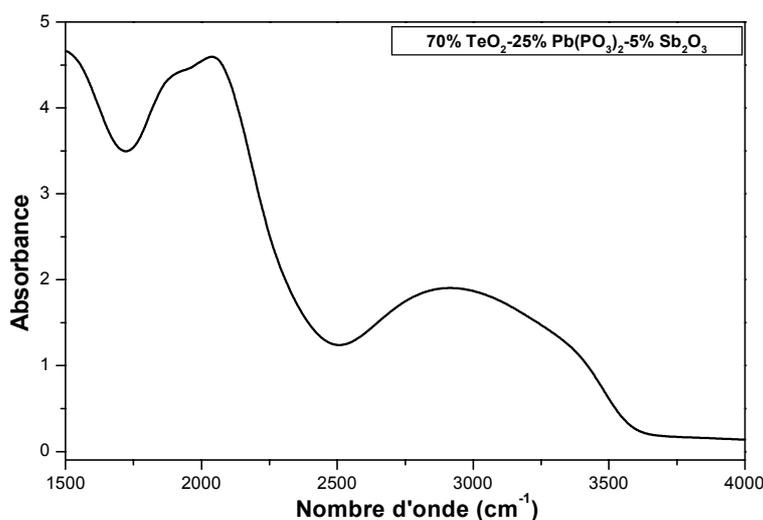


Figure 7 : spectre IR en transmission du verre $70\%\text{TeO}_2-25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$

e) Spectroscopie IR en réflexion et Raman

Les spectres Raman et IR du verre $70\%\text{TeO}_2-25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ sont présentés sur les **figures 8**. L'attribution des bandes est proposée dans le **tableau 5**.

Unités structurales	Gamme de fréquence (cm^{-1})			
	Elongation asymétrique ν_{as}		Elongation symétrique ν_s	
$[PO_4]^{3-}$	950-1100	<i>n</i>	900-950	<i>f</i>
$[PO_3]^{2-}$	1050-1150	<i>o</i>	1000-1100	<i>h</i>
$[PO_2]^-$	1100-1300		1000-1200	<i>i</i>
P-O-P	850-1050	<i>m</i>	690-790	<i>e</i>
Te-O _{eq} (entité TeO_4 et TeO_{3+1})	700-800	<i>l</i>	650	<i>c</i>
Te-O (entité TeO_{3+1})			650-750	<i>d</i>
Te-O (réseau continu TeO_n)			400-500	<i>b</i>
$\delta(O-Te-O)$ (entité TeO_3)			200-300	<i>a</i>

Tableau 5 : fréquences (en cm^{-1}) caractéristiques des modes de vibration dans le verre 70% TeO_2 -25% $Pb(PO_3)_2$ -5% Sb_2O_3

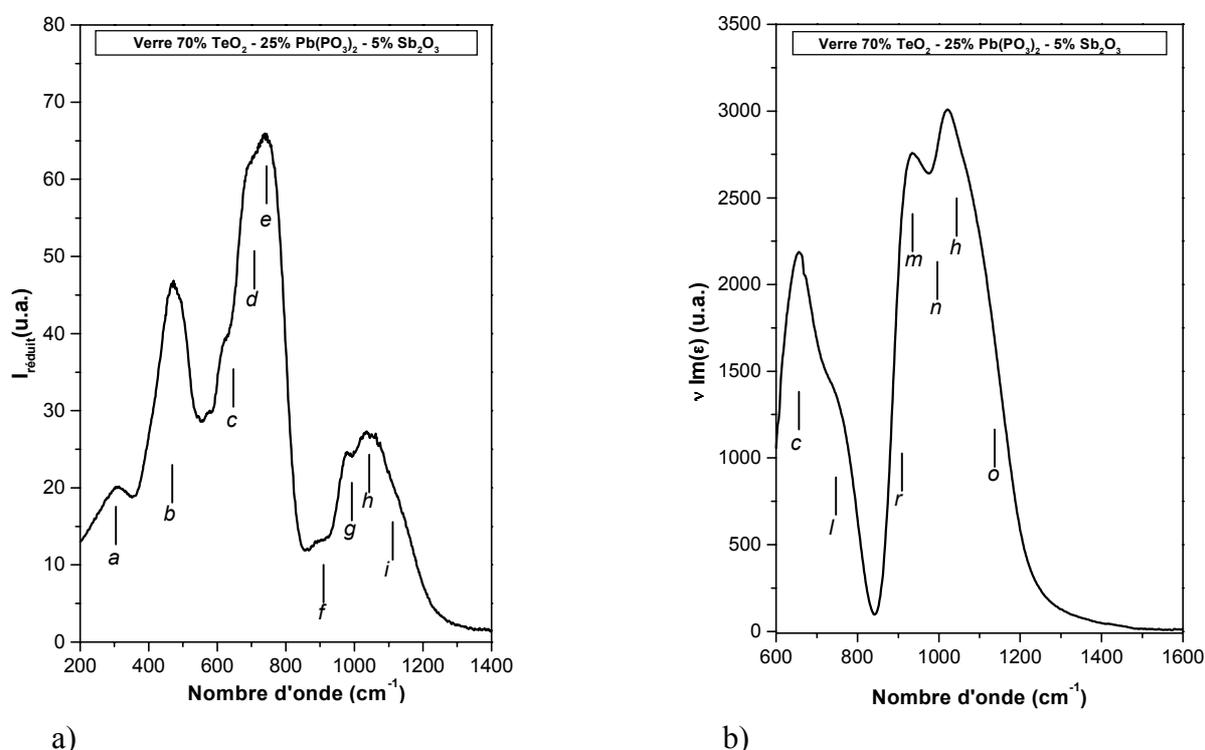


Figure 8 : spectres Raman (a) et IR (b) du verre 70% TeO_2 -25% $Pb(PO_3)_2$ -5% Sb_2O_3

Au vu des résultats présentés précédemment, la structure du verre peut être décrite comme deux sous réseaux (réseau tellurite et réseau phosphate) probablement liés entre eux. La présence d'entités TeO_{3+1} voire TeO_3 d'une part, et d'entités $[PO_4]^{3-}$ et $[PO_3]^{2-}$ montre que ces réseaux sont fractionnés. Les groupements phosphates sont principalement constitués de chaînes courtes formées de monomères ($[PO_4]^{3-}$) et de dimères ($[P_2O_7]^{4-}$). En effet, la déconvolution du spectre d'absorption IR (**figure 8c**) n'a pu mettre en évidence la présence du groupement $[PO_2]^-$. La présence d'une bande vers $900cm^{-1}$ (bande r) dans le spectre IR n'a pu être attribuée. Nous supposons qu'elle peut correspondre à la vibration d'une liaison P-O dont l'oxygène serait lié à un élément lourd, par

exemple P-O-Te, ce qui montrerait l'interconnexion des deux sous réseaux. Nous ne pouvons malheureusement tirer de ces techniques aucunes informations sur l'élément Pb.

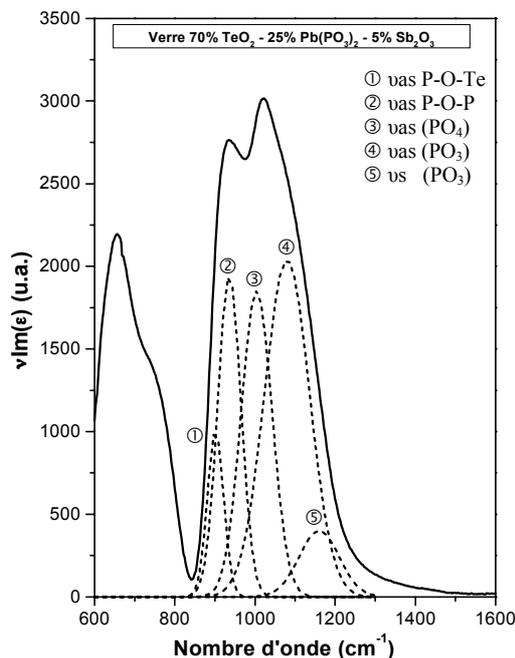


Figure 8c : spectre IR du verre $70\%TeO_2-25\%Pb(PO_3)_2-5\%Sb_2O_3$ et déconvolution d'après Efimov A.M.⁸

3-3-3 Etude de l'environnement local du tellure et du plomb par EXAFS

Les spectres EXAFS ont été enregistrés à température ambiante en transmission sur des poudres tamisées à environ $20\mu m$. Les enregistrements sont réalisés pas à pas (pas de $5eV$) et pour un temps d'acquisition de $2s$.

Deux composés de références ont été choisis : les composés cristallins $\alpha-TeO_2$ et $PbTeO_3$. En effet, la variété $\alpha-TeO_2$ est constituée d'un réseau tridimensionnel d'entités TeO_4 (deux liaisons équatoriales $dTe-O_{eq}=1,88\text{\AA}$ et deux liaisons axiales $dTe-O_{ax}=2,12\text{\AA}$) liées par les sommets. Le composé $PbTeO_3$ ne contient que des entités TeO_3 quasi-régulières et isolées ($dTe-O=1,84\text{\AA}$; $1,85\text{\AA}$; $1,89\text{\AA}$) et le plomb est en coordinence six dans un octaèdre très distordu ($dPb-O=2,27\text{\AA}$; $dPb-O=2,45\text{\AA}$; $dPb-O=2,49\text{\AA}$; $dPb-O=2,69\text{\AA}$; $dPb-O=2,60\text{\AA}$ ($\times 2$)) Nous rappelons à titre d'information les caractéristiques structurales des composés cristallins PbO et $Pb(PO_3)_2$ dans le **tableau 6**. Dans le composé PbO , la structure cristallographique assez simple correspond à un empilement de feuillets et il n'existe qu'une seule distance $dPb-O=2,30\text{\AA}$. Par contre, la structure du composé $Pb(PO_3)_2$ peut être décrite comme des chaînes de tétraèdres (PO_4) liées par les sommets

dans laquelle le plomb vient s'insérer. Il existe une grande dispersion des distances plomb – oxygène ($d_{Pb-O}=2,49$ à $2,76\text{Å}$).

Cristal	Variété	Groupe d'espace	Paramètres cristallins	Commentaires
PbO^9		P4/nmn	$a=b=3,672(3)\text{Å}$ $c=5,023(3)\text{Å}$	$d_{Pb-O}=2,30\text{Å}$
TeO_2^{10}	α	$P4_12_12$	$a=b=4,810(3)\text{Å}$ $c=7,612(3)\text{Å}$	$d_{Te-O_{eq}}=1,88\text{Å}$ $d_{Te-O_{ax}}=2,12\text{Å}$
$PbTeO_3^{11}$	β	$P4_1$	$a=b=5,304(3)\text{Å}$ $c=11,900(6)\text{Å}$	$d_{Pb-O}=2,27$ à $2,69\text{Å}$ $d_{Te-O}=1,84$; $1,85$; $1,89\text{Å}$
$Pb(PO_3)_2^{12}$		$P2_1/c$	$a=7,29(3)\text{Å}$ $b=7,95(3)\text{Å}$ $c=17,28(6)\text{Å}$	$d_{Pb-O}=2,49$ à $2,76\text{Å}$

Tableau 6 : rappels structuraux de composés au tellure et au plomb

a) EXAFS au seuil K du tellure

L'analyse du signal EXAFS est réalisée suivant le protocole expérimental décrit précédemment (cf. **partie 3**). Le signal EXAFS a été extrait entre 31755 et 32666eV et le seuil a été initialement mesuré à $E_0=31845\text{eV}$ (maximum du seuil d'absorption). En raison de la décroissance rapide de l'amplitude de rétrodiffusion avec l'énergie, une pondération en k^3 a été appliquée au signal EXAFS. La transformée de Fourier (TF) du signal normalisé et pondéré a été effectuée en utilisant une fenêtre du type Kaiser (avec $\tau=2,5$) entre $k_{min}=2,5\text{Å}^{-1}$ et $k_{max}=16,1\text{Å}^{-1}$, la valeur de k_{max} étant limitée par le rapport signal/bruit et le choix de la fenêtre déterminant l'importance des pics secondaires produits lors de la TF. La contribution de la couche d'atome d'oxygène a été isolée par une transformée de Fourier inverse (TF^{-1}) entre 1,05 et 1,75Å. Nous avons tout d'abord vérifié la pertinence des paramètres de Teo et Lee (fonctions de phase et d'amplitude théoriques) lors de la simulation des spectres EXAFS des composés de références. La simulation a porté sur la contribution des atomes d'oxygène premiers voisins. Les résultats de simulations sont reportés dans le **tableau 7**. La simulation du spectre EXAFS du verre 70% TeO_2 -25% $Pb(PO_3)_2$ -5% Sb_2O_3 (**figures 9**) a été réalisée en ne considérant qu'une seule sous-couche d'atome d'oxygène premiers voisins

⁸ Efimov A.M., *J. of Non Cryst. Solids*, **209** (1997), pp209-226

⁹ Bystroem A. et al, *Mineral. Geol.*, **20** (1945) pp1

¹⁰ Blanchard F., Dept of Geology, Univ. of Florida, ICDD Grant-in-Aid (1990)

¹¹ Sciau P. et al, *Acta Cryst. C*, **42** (1986) pp1688-

¹² Jost K.H., *Acta Cryst.*, **17** (1964) pp1539

(deux liaisons courtes $d_{\text{Te-O}}=1,88\text{\AA}$). Ce premier pas ne conduit pas à un bon résultat et il est nécessaire d'introduire une deuxième sous-couche (une liaison longue $d_{\text{Te-O}}=2,01\text{\AA}$). De part la nature désordonnée du matériau étudié, il n'est pas possible d'accéder à la deuxième sphère de coordination. La structure locale du verre $70\%\text{TeO}_2-25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ autour de l'atome de tellure semble pouvoir être décrite en moyenne par deux liaisons courtes $d_{\text{Te-O}}=1,88\text{\AA}$ et une liaison plus longue $d_{\text{Te-O}}=2,01\text{\AA}$, comme dans les sites TeO_{3+1} dans le verre TeO_2 et le composé cristallin $\delta\text{-TeO}_2$.

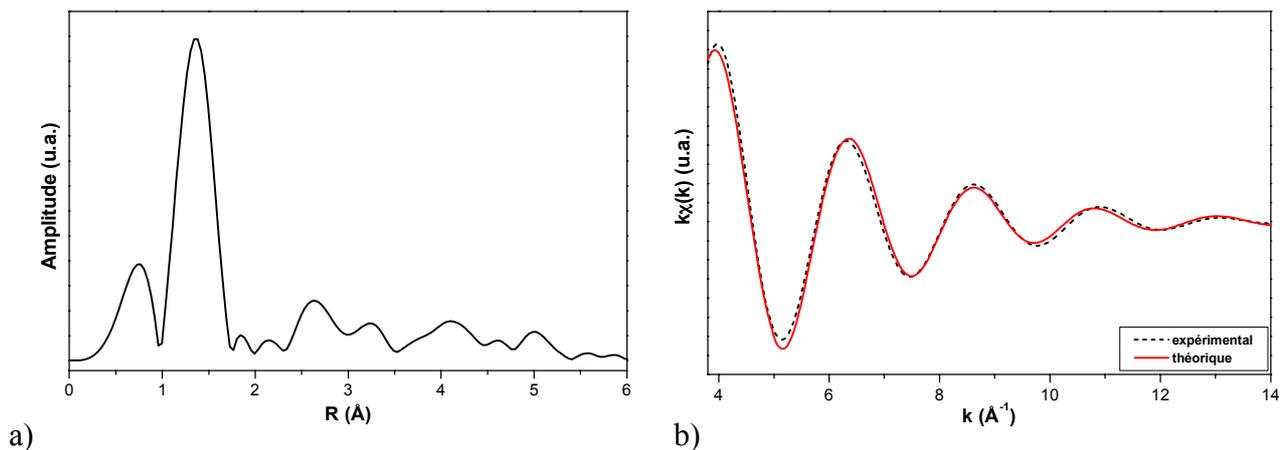


Figure 9 : TF $k^3\chi(k)$ du spectre EXAFS au seuil K de Te (a) et simulation des oscillations EXAFS de la première couche du verre

b) EXAFS au seuil LIII du plomb

L'analyse du signal EXAFS est réalisée suivant le protocole expérimental décrit précédemment (cf **partie 4**). Le signal EXAFS a été extrait entre 13071 et 13957 eV et le seuil a été initialement mesuré à $E_0=13057\text{eV}$ (maximum du seuil d'absorption). En raison de la décroissance rapide de l'amplitude de rétrodiffusion avec l'énergie, une pondération en k^3 a été appliquée au signal EXAFS. La transformée de Fourier du signal normalisé et pondéré a été effectuée en utilisant une fenêtre du type Kaiser (avec $\tau=2,5$) entre $k_{\min}=3,5\text{\AA}^{-1}$ et $k_{\max}=15,1\text{\AA}^{-1}$, la valeur de k_{\max} étant limitée par le rapport signal/bruit et le choix de la fenêtre déterminant l'importance des pics secondaires produits lors de la TF. La contribution de la couche d'atome d'oxygène a été isolée par une transformée de Fourier inverse entre 1,15 et 2,05 Å. Nous avons utilisé pour l'analyse des spectres EXAFS les fonctions de phase et d'amplitude théoriques calculées par Teo et Lee dont la validation a été faite sur le composé cristallin PbTeO_3 . La simulation a porté sur la contribution des atomes d'oxygène premiers voisins. Les résultats de simulations sont reportés dans le **tableau 7**. La simulation du spectre EXAFS du verre $70\%\text{TeO}_2-25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ (**figures 10**) a été

réalisée en considérant deux sous-couches d'oxygène : une première sous-couche correspondant à environ deux distances moyennes $d_{\text{Pb-O}}=2,30\text{\AA}$ et une deuxième sous-couche correspondant à environ une distance moyenne $d_{\text{Pb-O}}=2,44\text{\AA}$. Toutefois, le nombre de voisins reste sujet à caution ($\approx 30\%$ d'erreur) en l'absence de l'utilisation de paramètres de phase et d'amplitude directement extraits de composés de référence supplémentaires au plomb. L'environnement de l'atome de plomb semble se rapprocher plus de celui observé dans les structures de PbO et PbTeO_3 que de $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. Cette observation conforte les résultats obtenus par spectroscopie IR et conforte le fractionnement des chaînes phosphates supposé d'après l'analyse IR et Raman.

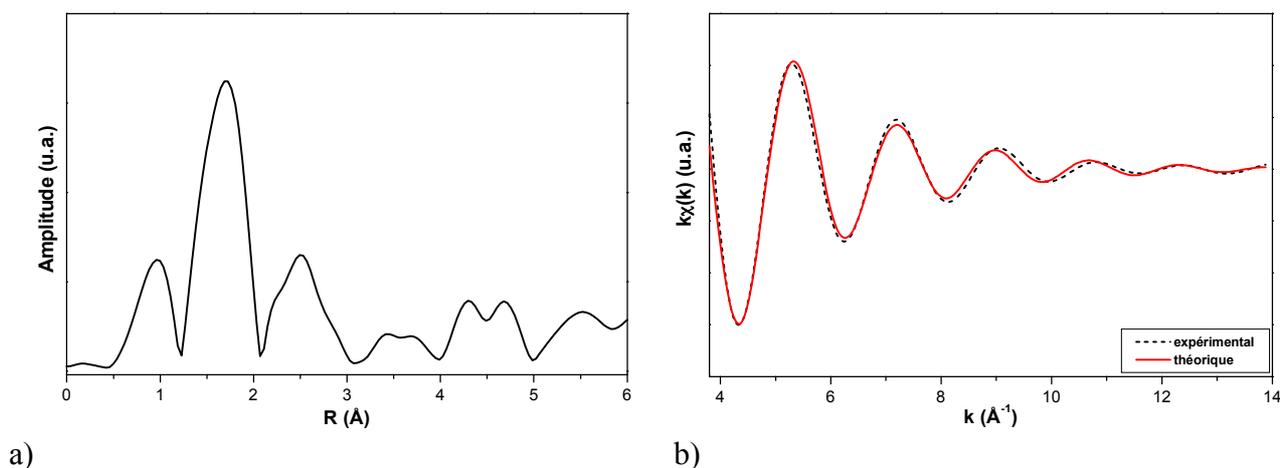


Figure 10 : transformée de Fourier $k^3\chi(k)$ du spectre EXAFS au seuil LIII de Pb (a) et simulation des oscillations EXAFS de la première couche du verre

c) Résultats

L'étude EXAFS au seuil K du Te a confirmé la présence d'entités TeO_{3+1} dans le verre $70\%\text{TeO}_2-25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$. L'étude EXAFS au seuil LIII du Pb a confirmé la présence de Pb(II) dans le verre dans des sites oxygénés distordus du type de ceux observés dans PbTeO_3 .

Verre 70% TeO_2 25% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ 5% Sb_2O_3	Nombre de voisins N	Distances R ($\pm 0,02\text{\AA}$)	Facteurs de Debye-Waller σ^2 (10^{-3}\AA^2) ($\pm 10^{-4}\text{\AA}^2$)	E (eV) ($\pm 1\text{eV}$)	Facteur d'accord ρ
Seuil K de Te	2 fixé 1 $\pm 50\%$	1,88 2,01	3,6 2,5	33848	1,4 10^{-2}
Seuil LIII de Pb	2 fixé 1 $\pm 50\%$	2,30 2,44	10 8,1	13044	2,0 10^{-2}

Tableau 7 : résultat des simulations EXAFS de la première sphère de coordination des atomes de tellure et de plomb dans le verre $70\%\text{TeO}_2-25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$

3-4 Propriétés optiques linéaires et non linéaires

3-4-1 Spectre de transmission UV – Visible – proche IR

Le spectre de transmission du verre a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV – Vis – pIR Cary 5G de marque Varian entre 300nm et 1600nm (**figure 11**). Le verre transmet dans une large zone allant du proche UV jusqu'au proche IR. L'absence d'absorption aux longueurs d'onde $\lambda=1064\text{nm}$ et $\lambda/2=532\text{nm}$ fait de ce verre un matériau adapté aux caractérisations optiques (génération de second harmonique) et aux futures applications.

Le pourcentage de transmission autour de 80% est lié aux réflexions multiples sur les faces du verre. Ce taux maximal de transmission nous indique que l'indice de réfraction du verre est relativement élevé. Ceci est confirmé par les mesures optiques (Mesure de réflexion à l'angle de Brewster), l'indice du verre à 1064nm est de $n=1,957\pm 0,001$, et à 532nm est de $n=1,986\pm 0,001$. La coupure a lieu dans le domaine UV à 340nm (**tableau 8**).

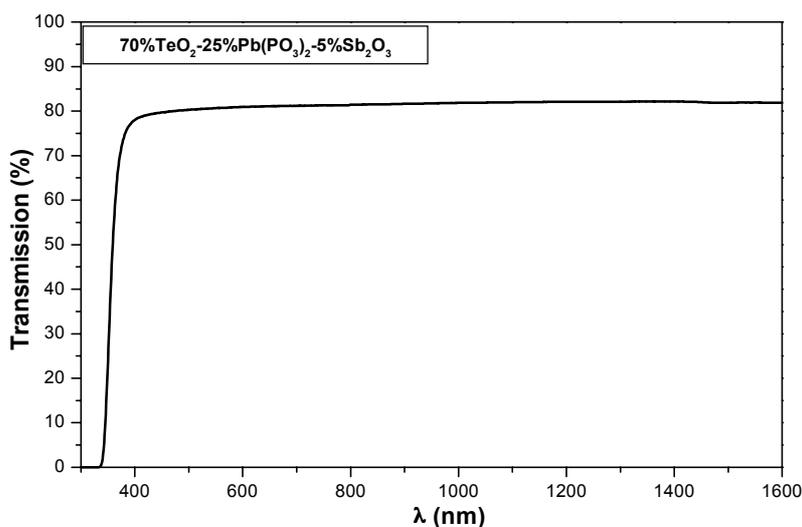


Figure 11 : spectre de transmission UV – Vis – PIR du verre $70\%\text{TeO}_2-25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$

3-4-2 Indices de réfraction linéaires

Les indices de réfraction du verre $70\%\text{TeO}_2-25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2-5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ ont été mesurés par la technique de l'angle de Brewster. Les résultats expérimentaux et de simulation sont reportés sur les **figures 12**. Les valeurs des indices linéaires obtenus sont reportées dans le **tableau 8**.

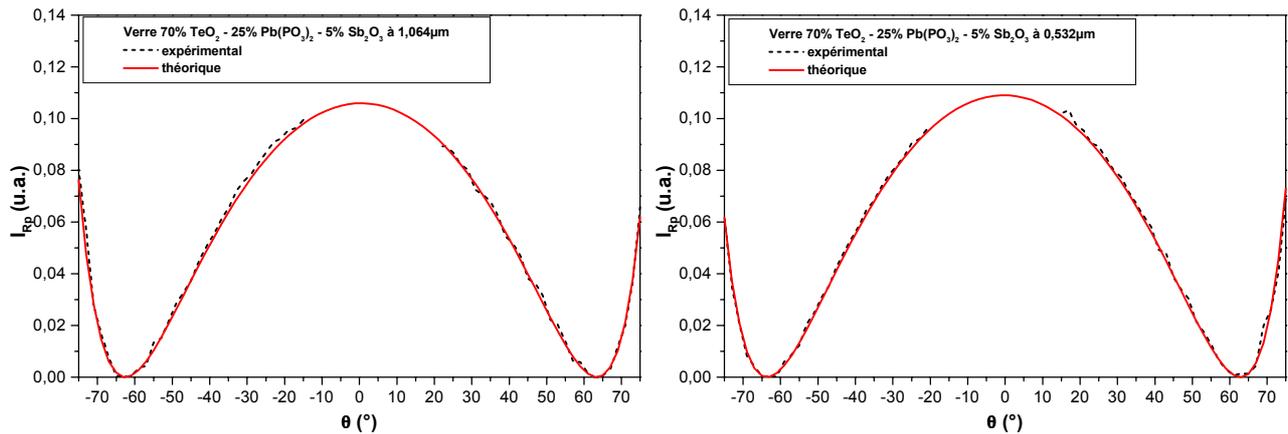


Figure 12 : variation de l'intensité réfléchiée en fonction de l'angle θ d'incidence à 1,064 μm et 0,532 μm (configuration pp) pour le verre 70% TeO_2 -25% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -5% Sb_2O_3

Verre	n_0 ($\lambda=0,532\mu\text{m}$) $\pm 0,001$	n_0 ($\lambda=0,800\mu\text{m}$) $\pm 0,03$	n_0 ($\lambda=1,064\mu\text{m}$) $\pm 0,001$	Lc (μm)	λ_c (nm)
70% TeO_2 -25% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -5% Sb_2O_3	1,986	1,97	1,957	9,2	339

Tableau 8 : indices linéaires pour le verre 70% TeO_2 -25% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -5% Sb_2O_3 à 1,064-0,800-0,532 μm

3-4-3 Indice de réfraction non linéaire

Les susceptibilités non linéaires d'ordre 3 sont reportés dans le **tableau 9**. La **figure 13** présente les résultats de verres tellurites issus d'études précédentes¹³.

Verre	n_0 $\pm 0,03$	n_2 ($10^{-19} \text{m}^2/\text{W}^2$) $\pm 10\%$	$\chi^{(3)}$ ($10^{-21} \text{m}^2/\text{V}^2$) $\pm 10\%$
75% TeO_2 -25% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -5% Sb_2O_3	1,97 \pm 0,01	3,56	2,44
Silice vitreuse Infrasil	1,46 \pm 0,01	0,31	0,11
SF59	1,97 \pm 0,03	3,82	2,50
As_2S_3 ¹⁴	2,38 \pm 0,03	22,6 à 1,6 μm	22,0 à 1,6 μm

Tableau 9 : indices linéaires et non linéaires à 800nm

¹³ Santran S., Thèse Université de Bordeaux – 2000 – "Caractérisation non linéaire de composants optiques d'une chaîne laser de forte puissance"

¹⁴ Cardinal T. et al, *J. Non Cryst. Solids*, **276-257** (1999) pp353-360

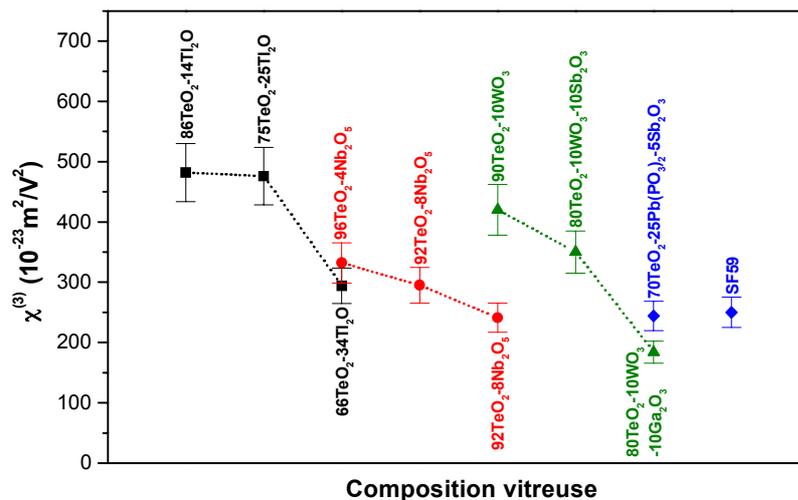


Figure 13 : susceptibilité non linéaire d'ordre trois à 800nm de quelques composés binaires et ternaires à base d'oxyde de tellure

L'ajout d'oxydes modificateurs possédant une paire électronique libre $6s^2$ (Pb, Bi, Tl) dans les verres à base d'oxyde de tellure augmente la susceptibilité non linéaire d'ordre trois. Cependant, un taux trop élevé de ces ions modificateurs entraîne une dépolymérisation du réseau tellurite dont l'effet contraire provoque une diminution de la susceptibilité d'ordre trois. Les valeurs de l'indice non linéaire n_2 les plus élevées sont à ce jour (pour les verres à base d'oxyde de tellure) celles des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Ti}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ ¹⁵. L'indice non linéaire est environ 2,5 fois plus fort que celui du verre SF59 pris comme référence.

Dans le cas de notre verre, la valeur du $\chi^{(3)}$ est dans la limite inférieure des verres présentés dans la **figure 13**. Mais elle reste du même ordre de grandeur que celle du verre SF59, c'est à dire plus d'un ordre de grandeur supérieur à la silice et ceci malgré le rapport $\text{Pb}/\text{Te} \approx 1/3$ relativement important. En effet, l'étude de la structure vitreuse a montré que le sous réseau tellurite était partiellement dépolymérisé, avec une majorité d'entités TeO_{3+1} ce qui est défavorable en terme de $\chi^{(3)}$, en revanche la création de bouts de chaînes polaires de type $(\text{PO}_3)^{2-}$ susceptibles de se réorienter lors du traitement de poling est un point important compte tenu des mécanismes invoqués pour la GSH dans les verres polés.

Notons pour mémoire que les verres chalcogénures (type As_2S_3) ont une susceptibilité non linéaire d'ordre trois environ quatre fois supérieure au meilleur verre à base d'oxyde de tellure, due à la plus forte polarisabilité des électrons de valence du soufre. Ces verres sont actuellement étudiés après poling pour la GSH.

3-5 Génération de second harmonique

3-5-1 Conditions de poling

Nous avons utilisé une anode de silicium dopée n et à la cathode une lame de verre borosilicate. Nous reportons les mêmes conditions de poling que précédemment afin de pouvoir effectuer des comparaisons entre les différents systèmes vitreux. L'étude porte sur l'influence de la température sur la GSH.

Dans un premier temps, nous avons effectué le traitement de poling à l'air. Mais, nous avons été confrontés à l'endommagement systématique des échantillons, quelles que soient les températures. Cet endommagement provient de la formation de micro arcs à la surface du verre du côté de l'anode. Ainsi, localement le matériau est fortement chauffé et peut être fondu. Les clichés présentés sur les **figures 14** illustrent ce phénomène. Les points d'impact sont facilement observables au microscope électronique à balayage. Ce phénomène serait à l'origine de la recristallisation des verres de silices dopées Ge lors du traitement de poling sous air. Nous avons alors opté pour un traitement de poling sous vide secondaire. Cette technique a pour avantage d'éviter le claquage de l'air mais elle présente également l'inconvénient de limiter l'intensité SH (cf **partie 1**).

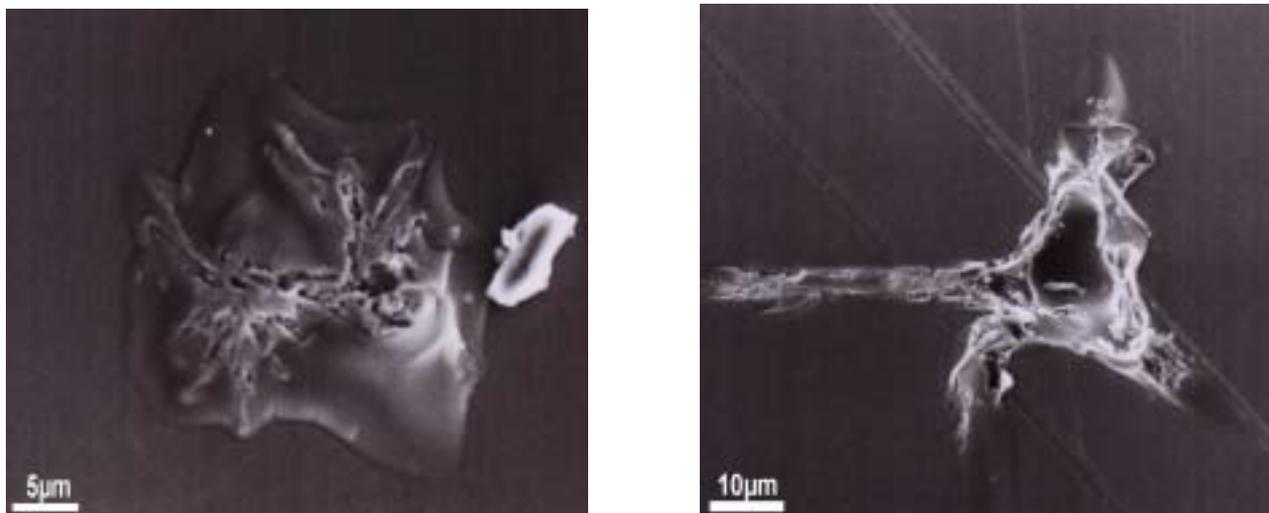


Figure 14 : images en microscopie électronique à balayage des impacts après poling sous air (à gauche zone fondue et à droite trou)

¹⁵ Jeansannetas B. et al, J. Solid State Chem., **146 n°2** (1999) pp329-335

Le traitement de poling est effectué sous vide secondaire ($P < 10^{-5}$ mbar). L'étude porte sur 4 températures : 200°C, 225°C, 250°C, et 275°C. La tension appliquée est limitée et égale à 4kV/mm. Cette étude sous vide nous permet de mesurer le courant traversant les échantillons au cours du poling.

3-5-2 Diffraction des rayons X

Dans le cas du verre 75% TeO_2 -25% $Pb(PO_3)_2$ -5% Sb_2O_3 , nous avons vérifié à chaque fois par diffraction des rayons X (DRX) le caractère vitreux de l'échantillon, avant et surtout après poling. Ces mesures sont justifiées par les températures de poling qui sont relativement proches de la température de transition vitreuse du verre. Ainsi, la **figure 15** présente les diagrammes de DRX pour l'échantillon polé à 250°C.

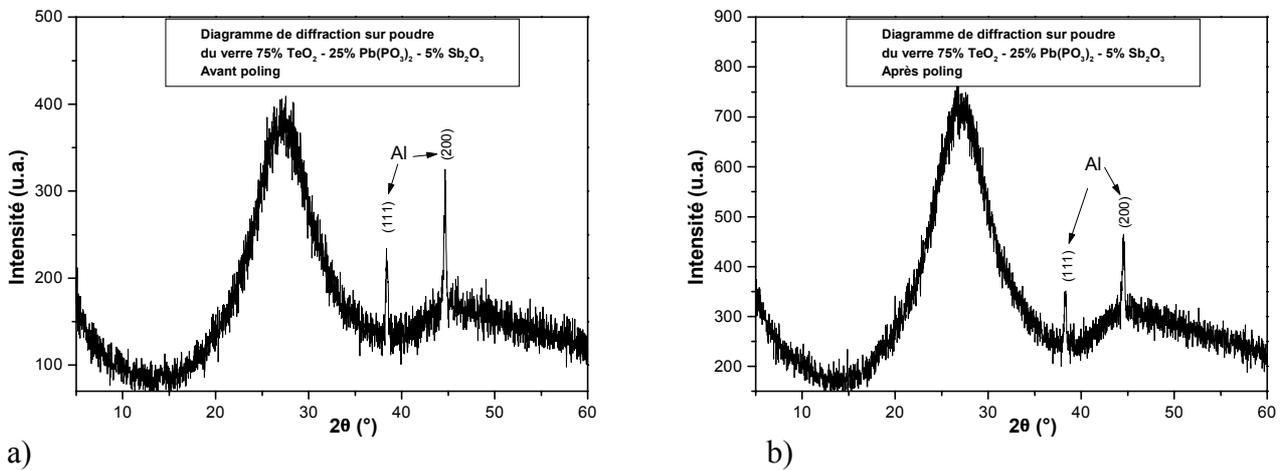


Figure 15 : diagramme de DRX sur poudre (porte échantillon en Al) avant (a) et après (b) poling

3-5-3 Mesure du courant

Les mesures de courant au cours du temps, pour les trois températures, sont présentées sur la **figure 16**. L'allure des courbes suit une loi exponentielle du type :

$$i(t) = i_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Le courant décroît au cours du temps. Cette décroissance, définie par le temps caractéristique $\tau_{1/e}$, est plus rapide lorsque la température augmente. Elle correspond à l'augmentation de la conductivité du verre. En effet, si nous considérons le circuit équivalent à

notre système, c'est à dire une résistance R et une capacité C en parallèle (figures 17), τ est défini par :

$$\tau = \frac{1}{RC}$$

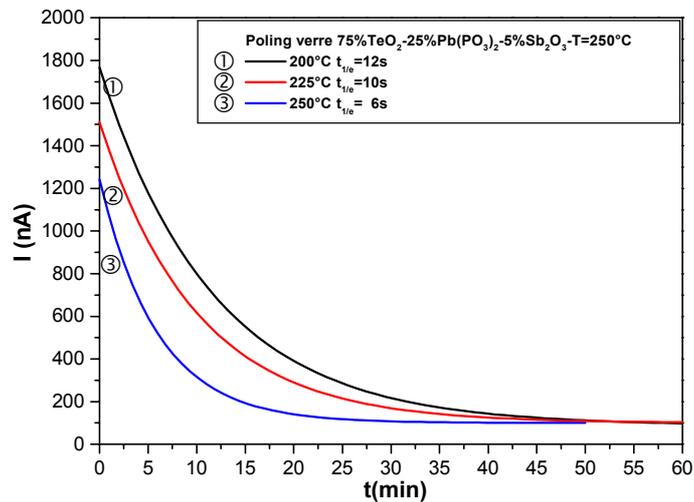
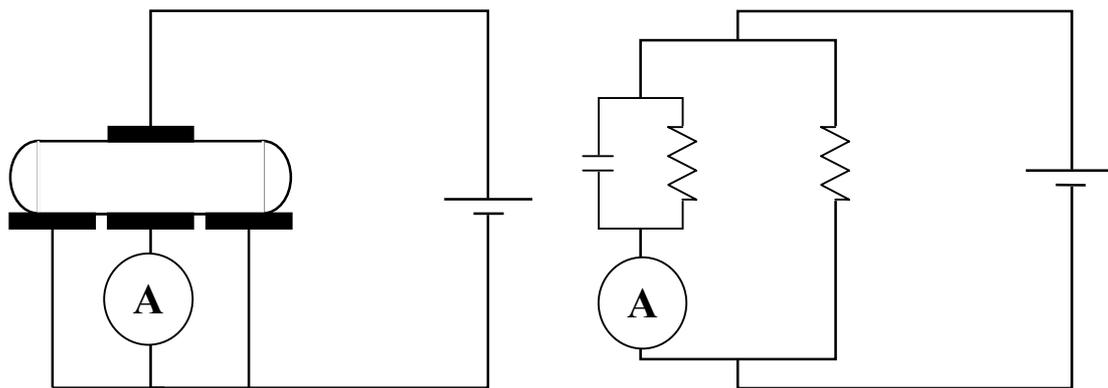


Figure 16 : variation du courant en fonction de la température pour $T=200, 225$ et $250^\circ C$

Si l'on considère que la capacité totale du système reste constante au cours du temps¹⁶, lorsque le temps caractéristique $\tau_{1/e}$ diminue, la température augmente, alors la résistivité diminue. Au bout d'une heure environ, le système atteint le régime stationnaire pour lequel le courant ne varie plus au cours du temps.



a)

b)

Figure 17 : schéma électrodes-verre de notre montage (a) et circuit électrique équivalent (b)

Nous pouvons supposer que des impuretés de type cationiques sont responsables du courant mesurer. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mené des mesures d'impédance diélectrique.

3-5-4 Mesures d'impédance diélectrique

Nous présentons ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence (10^{-2} à 10^5 Hz) sur **les figures 18a et 18b** respectivement.

Nous observons pour les basses fréquences, l'évolution de la conductivité qui croît en fonction de la température. Nous observons également la présence d'une relaxation qui évolue en fonction de la température vers les hautes fréquences (de 1 à 100Hz). Au-delà de 10^5 Hz, il n'a pas été possible de mettre en évidence de relaxation dipolaire. En effet si nous simulons les courbes $\epsilon'=f(f)$ et $\epsilon''=f(f)$ à l'aide d'un modèle simple de Debye (cf. **partie 3**), il est possible, par une loi simple de type Arrhénius, de tracer le temps de relaxation τ en fonction de la température et la conductivité σ en fonction de la température, **figures 19a et 19b** respectivement. Nous remarquons alors que les énergies d'activation sont identiques. Ce résultat est caractéristique d'une relaxation de charge d'espace. Le mouvement des charges dans le matériau est global lors de l'application du champ. Ces charges sont supposées être de type ionique et sont présentes comme impuretés dans le matériau¹⁷. Ces résultats confirment la migration de charges dans le verre lors du poling. Ces mouvements de charges ont déjà été mesurés lors du contrôle du courant pendant le poling.

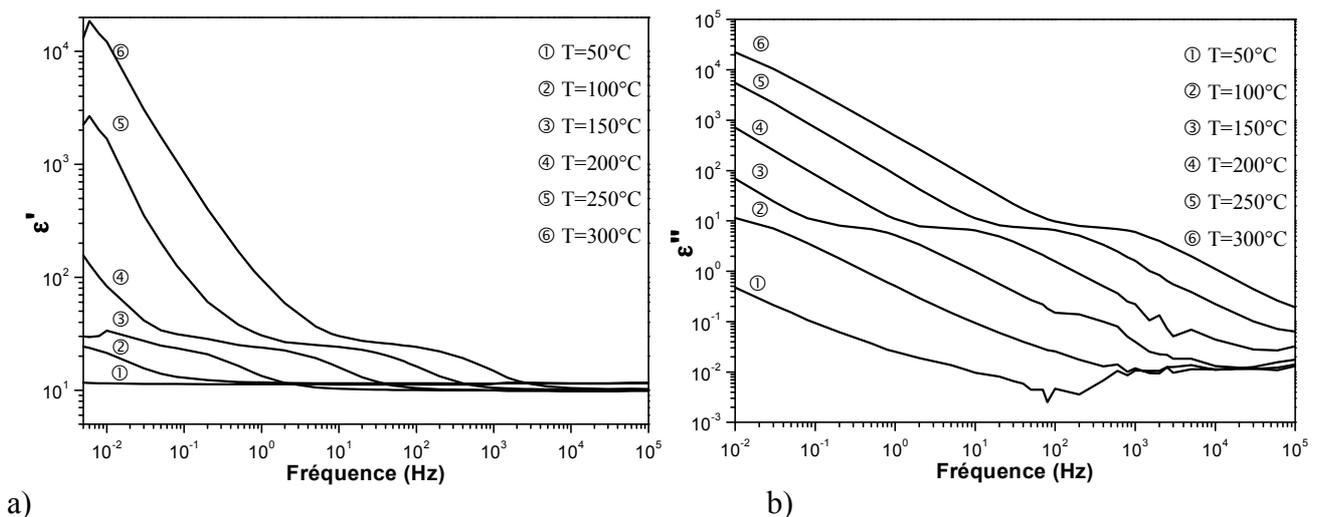


Figure 18 : $\epsilon'=f(f)$ (a) et $\epsilon''=f(f)$ (b)

¹⁶ Coelho R., *Physics of Dielectrics for the Engineer*, Fundamental Studies in Engineering, (1978)

¹⁷ Bidault O. et al, *Pys. Rev. B*, **49 n°12** (1994) pp7868-7873

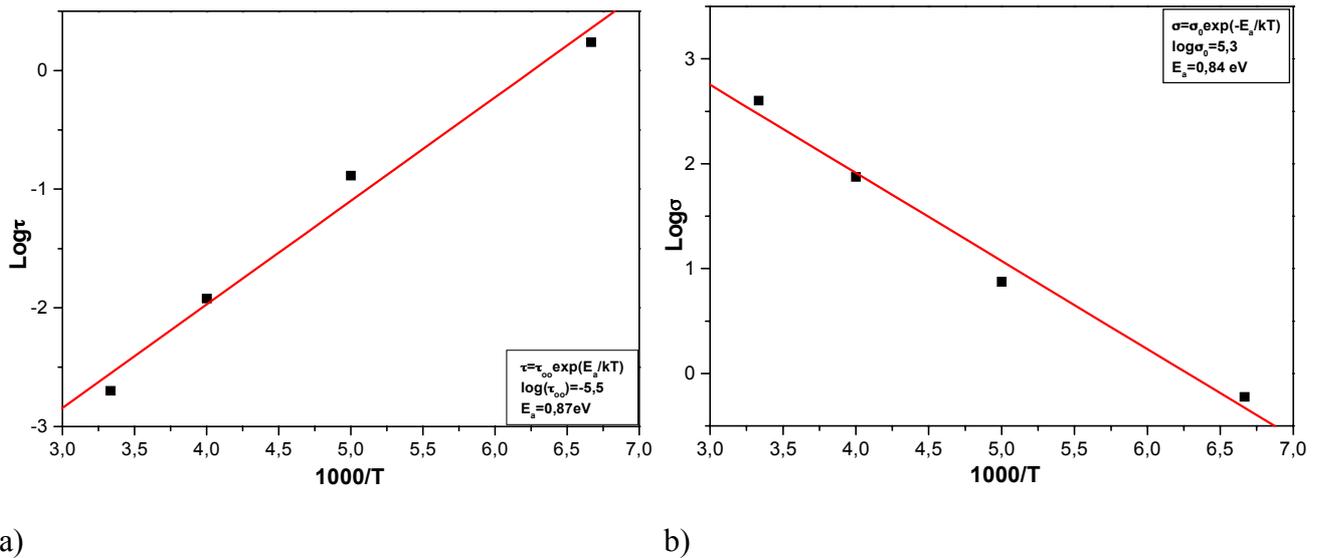


Figure 19 : $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ (a) et $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ (b)

3-5-5 Résultats et discussion

Les résultats relatifs aux simulations des franges de Maker expérimentales sont reportés dans le **tableau 10**. Les franges de Maker ainsi que les simulations sont présentées sur les **figures 20**.

L'épaisseur de la zone non linéaire augmente avec la température de quelques μm (pour $T=200$ et 225°C) à près de $30\mu\text{m}$ (Pour $T=250^\circ\text{C}$). Cette évolution est liée à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge qui est activée thermiquement et confirmée par les mesures de courant. L'augmentation brutale de l'épaisseur de la zone non linéaire pour $T=250^\circ\text{C}$ peut s'interpréter par la mise en mouvement d'un autre porteur de charge. Ainsi, pour $T=200$ et 225°C , un seul porteur de charge est mis en mouvement (typiquement Na^+). A partir de $T=250^\circ\text{C}$, un deuxième porteur de charge (probablement H^+) serait mobile sous l'action du champ statique externe et activé thermiquement. Ces résultats sont assez comparables à ceux obtenus par la silice vitreuse (cf. **partie 5 : silice vitreuse**). Cette hypothèse reste à confirmer dans le cas du verre tellurite.

En parallèle, le coefficient d_{33} augmente également de manière significative. Les valeurs de d_{33} obtenues sont de l'ordre de $0,3\text{pm/V}$, ce qui est l'un des plus forts coefficients que nous ayons jamais obtenus. Notons que le poling est effectué sous vide secondaire alors qu'il a été démontré, dans le cas de la silice, que cette technique donne des résultats en GSH plus faible que le poling à

l'air¹⁸. Cette valeur doit être corrélée à la susceptibilité non linéaire d'ordre trois qui est la plus élevée des matériaux étudiés. Lorsque la température augmente, le nombre de charges déplacées qui écrantent le champ externe, augmente. Par contre, l'augmentation de l'épaisseur de la zone de déplétion doit conduire à une diminution du champ intrinsèque et devrait par conséquent entraîner une diminution du coefficient non linéaire d_{33} . Or il n'en est rien. Ceci peut s'interpréter par le fait qu'à $T=200$ et $225^\circ C$, l'écrantage du champ électrique externe n'est pas complet et que la valeur E_{dc} est plus faible alors que c'est le cas pour $T=250^\circ C$. Ainsi, dans le cas du poling à $T=250^\circ C$, nous estimons $\chi_{théorique}^{(2)} = \chi^{(3)} \times E_{dc} = 2d_{33} \approx 0,3 pm/V$.

Il faut néanmoins relativiser l'importance de la valeur du coefficient non linéaire obtenue. En effet Tanaka K. et al¹⁹ ont publié récemment un coefficient d_{33} de l'ordre de $2 pm/V$ pour un verre tellurite de composition $80\% TeO_2 - 20\% WO_3$.

75%TeO ₂ -25%Pb(PO ₃) ₂ -5%Sb ₂ O ₃	200°C	225°C	250°C	275°C
Temps (min)	60	60	60	-
Tension (kV)	4	4	4	-
L (±10%)	5	7	27	-
d_{33} (pm/V) (±0,01)	0,20	0,29	0,33	-
$\frac{d_{31}}{d_{33}}$ (±10%)	0,33	0,32	0,35	-
$\chi^{(3)}$ (à 0,800µm) ($10^{-21} m^2/V^2$) (±10%)	2,44	2,44	2,44	-

Tableau 10 : résultats des simulations des franges de Maker en fonction de la température

Enfin, le rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ reste globalement constant et de l'ordre de $\frac{1}{3}$. Ce rapport conforte le

modèle basé sur la migration de charges au dépend de celui qui met en avant l'orientation d'entités polaires hyperpolarisables. Ce résultat vient contredire les observations faites sur d'autres systèmes vitreux tellurites (cf. **partie 1**).

Notons que pour une température de $275^\circ C$, il n'a pas été possible d'appliquer une tension supérieure à $500V$. En effet, à cette température le verre devient conducteur.

Enfin, la stabilité temporelle du signal SH a été contrôlée pour notre échantillon. Nous n'avons pas remarqué de diminution du signal SH au cours du temps. Il reste à poursuivre cette étude par la vérification de la stabilité du signal en température et sous irradiation laser.

¹⁸ Takebe H. et al, *Opt. Lett.*, **21** n°7 (1996) pp468-470

¹⁹ Tanaka K. et al, *Opt. Lett.*, **25** n°4 (2000) pp251-253

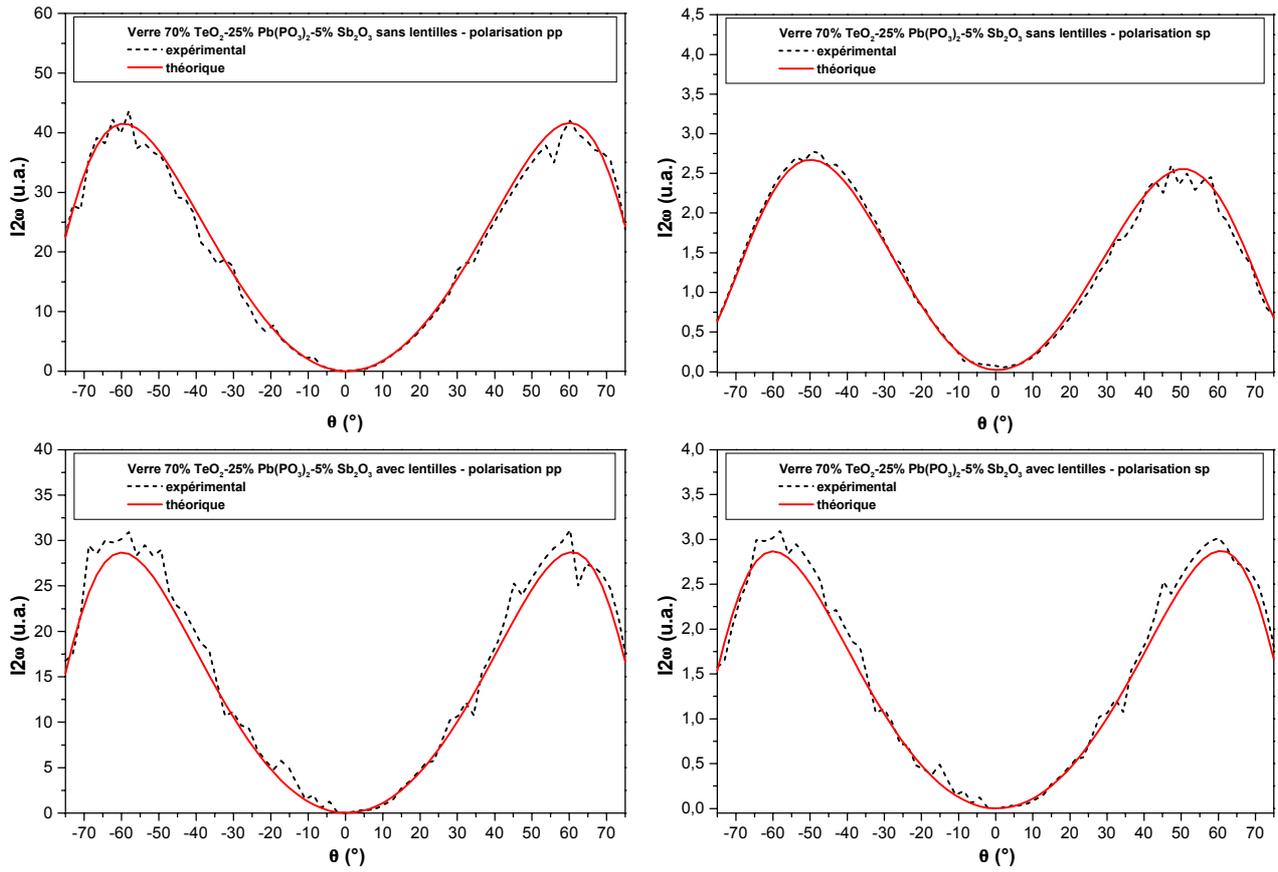


Figure 20a : Franges de Maker du verre $70\% \text{TeO}_2 - 25\% \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - 5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ ($T=200^\circ\text{C}$, $U=4\text{kV}$, $t=1\text{h}$)

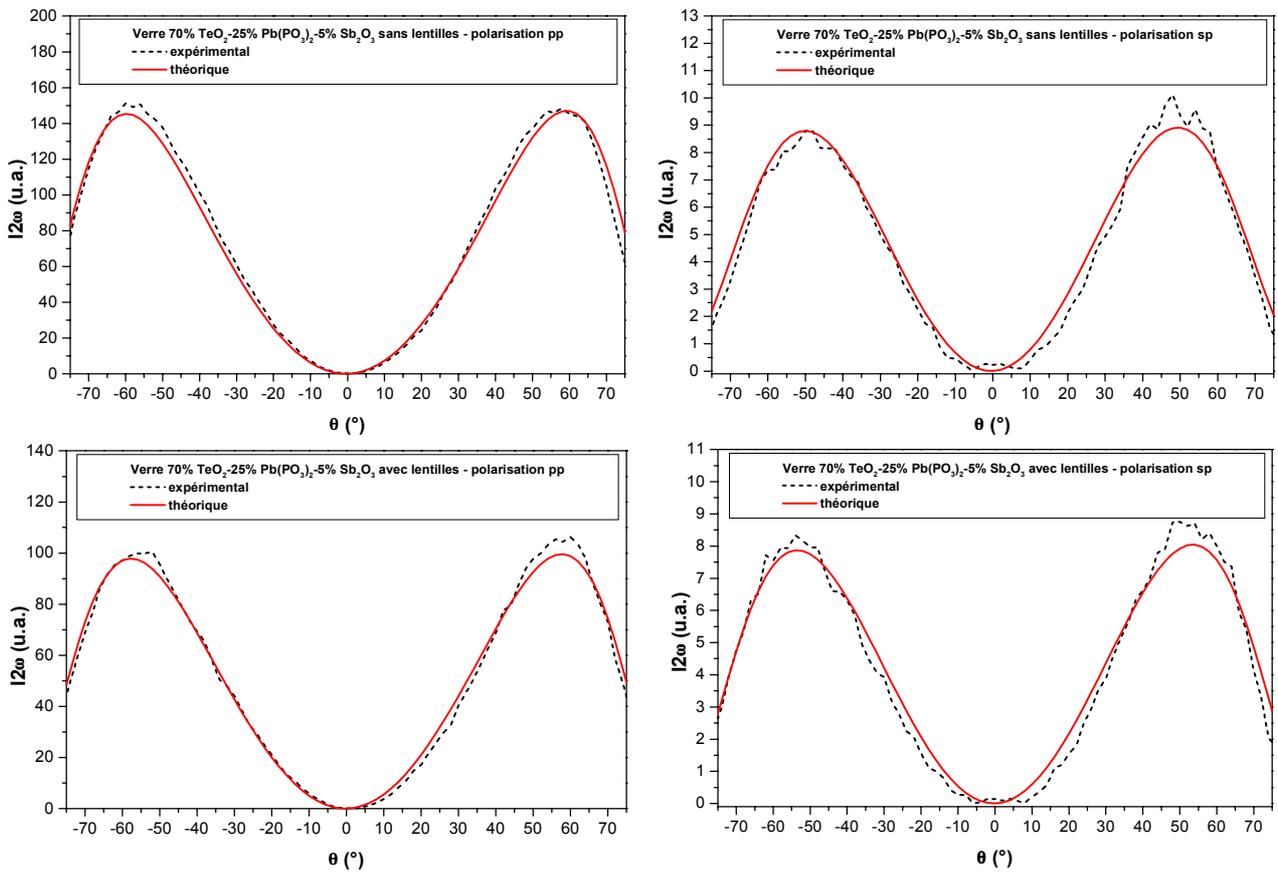


Figure 20b : Franges de Maker du verre $70\% \text{TeO}_2 - 25\% \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - 5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ ($T=225^\circ\text{C}$, $U=4\text{kV}$, $t=1\text{h}$)

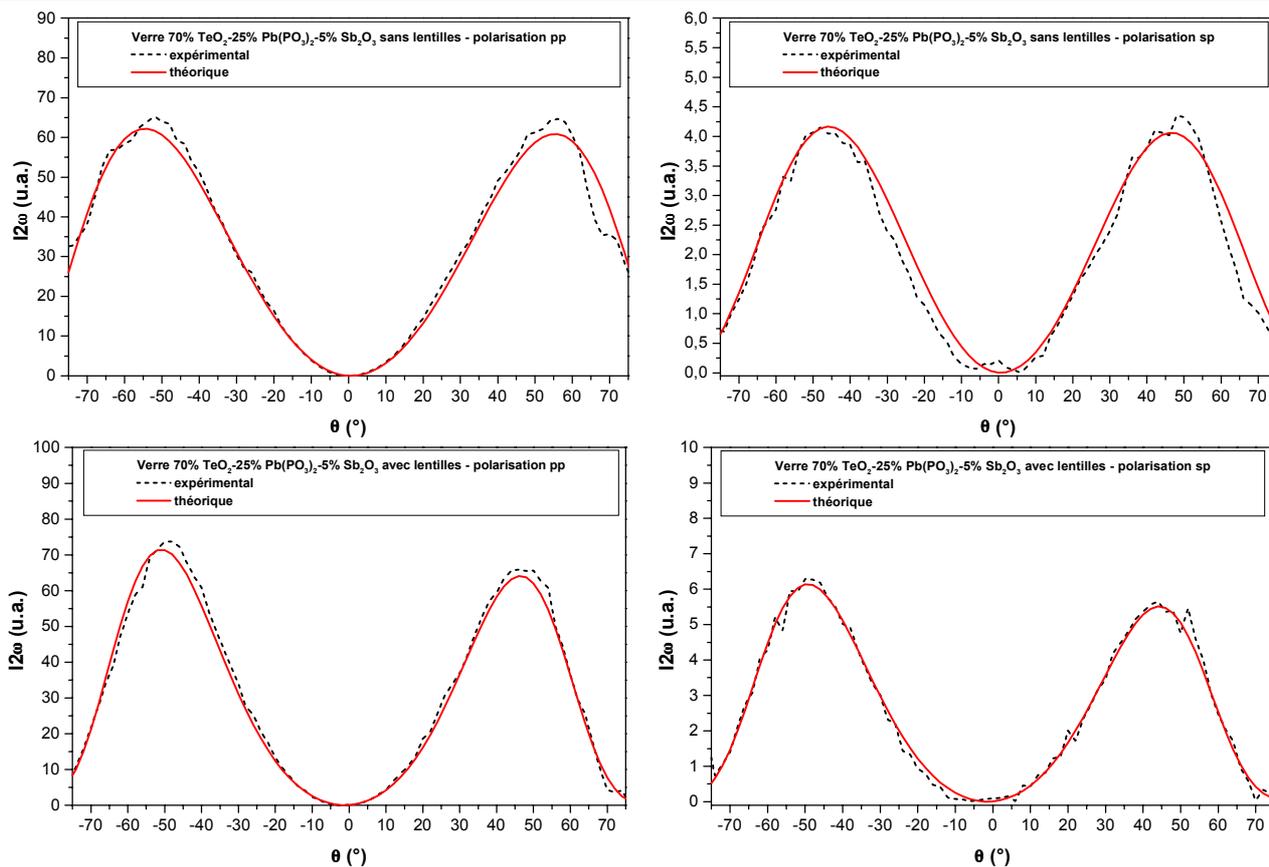


Figure 20c : Franges de Maker du verre 70% TeO_2 -25% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -5% Sb_2O_3 ($T=250^\circ\text{C}$, $U=4\text{kV}$, $t=1\text{h}$)

3-6 Caractérisation spectroscopique des échantillons polés

3-6-1 Mode opératoire

La caractérisation a porté sur l'étude spectroscopique IR d'un échantillon polé à 225°C. A partir de la technique de spectroscopie infrarouge de réflexion, nous avons mené une étude comparative sur notre échantillon, avant et après poling, à l'anode et à la cathode. Cette technique est intéressante car elle permet de sonder l'échantillon sur une épaisseur de quelques μm en dessous de la surface. Les spectres de réflexion sous incidence normale peuvent être directement convertis en spectre d'absorption correspondant par la méthode de Kramers-Krönig. Nous avons ainsi déterminé les constantes optiques $n(\nu)$ et $k(\nu)$ à partir des spectres de réflectance des surfaces des échantillons polés et non polés, et ceci, à partir du programme écrit par Buffeteau T²⁰. Le spectre représentant $\nu \text{Im}(\epsilon) = 2\nu n(\nu)k(\nu)$ est alors étudié. Nous avons représenté sur la **figure 21a** les différences de signaux mesurés entre l'anode et la cathode avant poling (référence) et après poling. Le spectre de réflectance est ajouté afin de fixer les bandes d'absorption du verre.

Ce travail a été répété en mesurant le spectre Raman en polarisation de notre échantillon avant et après poling, à l'anode et à la cathode. La **figure 21b** présente le spectre Raman réduit du côté de l'anode avant et après le poling.

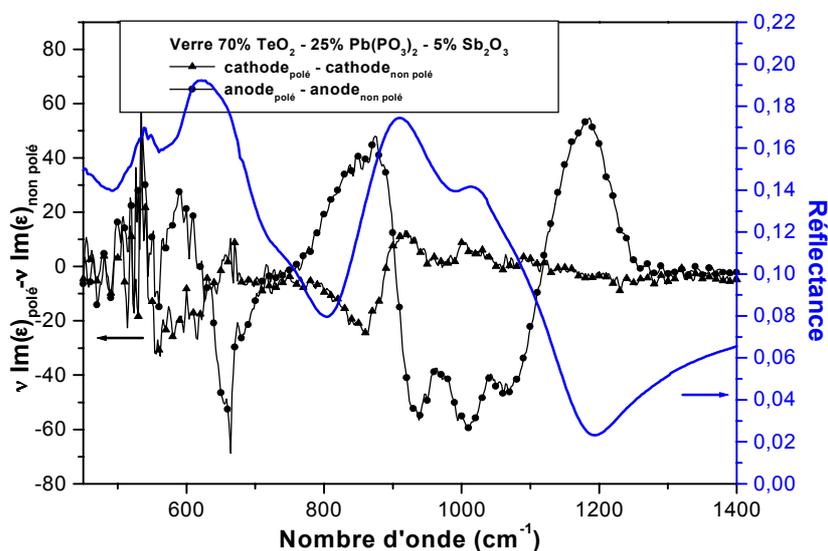


Figure 21a : spectres IR différence enregistrés du côté de l'anode (avant et après poling) et du côté de la cathode (avant et après poling) du verre 75% TeO_2 -25% $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ -5% Sb_2O_3 ; le spectre de réflectance est présent afin de fixer la position des bandes de vibration

²⁰ Buffeteau T. et al, *Appl. Spectrosc.*, **43** n°6 (1989) pp1027-1032

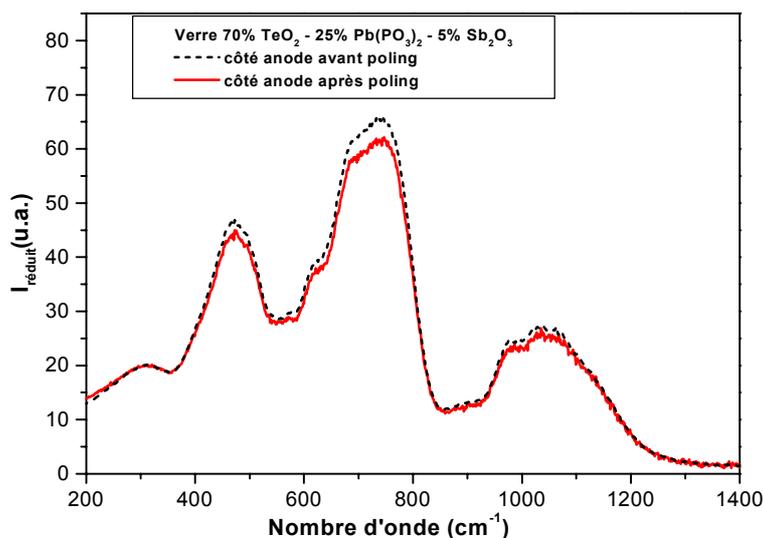


Figure 21b : spectres Raman du verre $75\%\text{TeO}_2\text{-}25\%\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-}5\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ enregistrés du côté de l'anode (avant et après poling)

3-6-2 Résultats et discussion

Dans le cas du spectre IR en réflexion, nous notons une différence de signal du côté de l'anode avant et après poling. Cette différence est significative en comparaison de la différence obtenue du côté de la cathode, avant et après poling. Cette différence s'observe surtout au niveau du deuxième massif (entre 800 et 1100cm^{-1}) relatif aux vibrations P-O des groupements phosphates. Le massif relatif aux vibrations des entités tellurites est trop bruité car nous sommes en limite de détection de l'appareil. Narazaki A. et *al*²¹ ont montré par une étude analogue la diminution de l'intensité des bandes relatives aux entités TeO_{3+1} pour un système vitreux $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. Le spectre Raman permet également de mettre en évidence une diminution des bandes de vibration, à la fois pour les groupements phosphates et aussi pour les groupements tellurites. Il faut remarquer que du côté de la cathode, nous n'observons aucune modification de signal.

Nous observons une diminution des bandes d'absorption (diminution moyenne de 5%) de ces groupements après poling, ce qui peut être interprété par une diminution globale de la force d'oscillateur de toutes les liaisons et/ou par une diminution du moment de transition suite à la réorientation de ces liaisons. Malheureusement, il n'est pas possible à ce stade de l'étude de conclure définitivement sur le mécanisme à l'origine des différences observées. En effet, à la fois le départ de charges de l'anode vers la cathode et la réorientation permettent d'expliquer la diminution d'intensité des bandes d'absorption pour les deux techniques. Néanmoins, la diminution globale en

intensité de toutes les bandes (vibration des groupements phosphates et tellurites) est vraisemblablement due à la diminution de la force d'oscillateur suite au départ des cations de l'anode. Enfin ces résultats confortent les interprétations faites lors de l'analyse des franges de Maker.

Il faudrait compléter ce travail par une étude en spectroscopie PM-IRRAS (Polarisation Modulation-Infrared Reflection Absorption Spectroscopy). En effet, cette technique, contrairement à la spectroscopie en réflexion spéculaire, est sensible à l'anisotropie structurale locale. Elle permettrait donc de lever l'ambiguïté quant à l'origine de la GSH.

²¹ Narazaki A. et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** n°1 (2001) pp214-217

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objet d'une part la mise au point d'un appareillage fiable pour le traitement de poling et d'autre part, l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux présentant des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux en vue de la réalisation d'un dispositif électro-optique. Ces milieux devaient présenter un fort coefficient non linéaire d'ordre deux. Le cahier des charges que nous nous étions fixé était d'obtenir un verre ayant un d_{33} supérieur à la silice vitreuse polée et de l'ordre de 1pm/V. Nous avons pour cela étudié des matériaux vitreux massiques de compositions originales et mis en place un protocole expérimental adapté à chaque composition.

Après une étude bibliographique poussée, le choix des matériaux s'est donc porté sur des verres oxygénés devant répondre à deux critères : une non linéarité d'ordre trois importante et une hyperpolarisabilité microscopique importante.

Notre premier choix s'est porté sur des verres de silice vitreuse (verres Heraeus™ de types Infrasil 301 et Suprasil). Ces matériaux ont servi de référence vis à vis des nombreuses études publiées par ailleurs relatives à ce matériau. Le travail entrepris a abouti aux résultats suivants :

Nous avons validé l'appareillage de poling en obtenant un signal SH reproductible dans les silices vitreuses.

La technique des franges de Maker a permis d'accéder aux coefficients non linéaires d_{33} , au rapport $\frac{d_{31}}{d_{33}}$ et à l'épaisseur de la strate non linéaire. Nous avons montré la puissance de cet

outil de caractérisation tout en soulignant les limites d'utilisation. Ainsi, ces différents paramètres sont donnés avec une erreur de l'ordre de 10%.

L'importance de la concentration en cations H^+ et Na^+ dans les mécanismes de GSH de par le mécanisme de migration de charges permet d'expliquer la rupture de la centro-symétrie dans le verre.

Le coefficient non linéaire d_{33} obtenu dans le meilleur des cas est de l'ordre de 0,05pm/V ce qui est un environ deux ordres de grandeur inférieurs à la valeur recherchée. Cette valeur correspond toutefois aux ordres de grandeurs publiés dans la littérature récente.

Conclusion générale

Nous avons étendu notre étude à des matériaux originaux. Tout d'abord, le choix s'est porté sur des verres borophosphates de calcium comportant des ions de configuration électronique d^0 Nb(V) en concentration variable. Le travail entrepris a abouti aux résultats suivants :

Dans un premier temps, au-delà d'une caractérisation physico-chimique de ces matériaux (analyse chimique, densité, analyse thermique différentielle), l'étude réalisée portait sur la caractérisation structurale approfondie du réseau vitreux phosphate à travers une étude spectroscopique infrarouge. Nous avons mis en évidence :

Une rupture et un raccourcissement des chaînes phosphates ainsi qu'une diminution des groupements hydroxyles présents dans la matrice phosphate avec l'introduction croissante en Nb_2O_5 .

Un environnement octaédrique $[NbO_6]$ distordu autour de l'ion Nb^{5+} avec une liaison Nb-O non pontante courte. Pour de fortes concentrations, ces entités tendent à devenir plus symétrique et à s'organiser en réseau 2D et 3D au sein du matériau avec la création de ponts Nb-O-Nb.

Les verres présentent de bonnes qualités optiques mais aussi une excellente homogénéité et une fenêtre de transparence étendue, compatible avec les longueurs d'ondes utilisées pour les télécommunications. L'avantage de ces verres vis à vis de la silice vitreuse est leur composition modulable permettant d'ajuster leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires. Ils présentent en effet, outre leurs possibilités de GSH, des indices non linéaires de troisième ordre relativement élevé tout en ayant dans le proche infrarouge une bonne qualité optique. Cette non linéarité $\chi^{(3)}$ est directement liée à la présence des entités $[NbO_6]$ possédant une forte hyperpolarisabilité.

Les conditions de poling ont été optimisées pour la température et pour le contrôle de la reproductibilité des résultats des matériaux massifs. Cela nous a permis de mettre en évidence un aspect fondamental : la zone non linéaire dans ces verres est confinée à la surface sur une épaisseur inférieure à $20\mu m$ et est fonction de la concentration molaire en Nb_2O_5 qui conditionne la structure vitreuse.

Suivant la composition, les études réalisées en GSH par la simulation des franges de Maker ont abouti aux résultats suivants :

La concentration croissante en oxyde de niobium ne semble pas modifier le signal SH et ceci malgré l'exaltation de la susceptibilité d'ordre trois. La GSH semble étroitement liée à la structure vitreuse du verre. Ainsi nous avons pu mettre en évidence la contribution de la réorientation de bouts de chaînes phosphate dans le mécanisme de GSH dans le cas du verre 30% Nb_2O_5 -70%BPCa directement corrélée à la structure vitreuse. Dans le cas du verre

Conclusion générale

50%Nb₂O₅-50%BPCa, seul le mécanisme de migration de charges permet d'expliquer la GSH de manière analogue aux résultats obtenus avec la silice vitreuse.

La valeur du coefficient d₃₃ est globalement identique, quelles que soient les compositions vitreuses et de l'ordre de 0,25pm/V. C'est 5 fois la valeur du coefficient d₃₃ de la silice pour une épaisseur de la zone non linéaire comparable.

Nous avons poursuivi l'étude avec une première tentative de poling de couche mince du verre 30%Nb₂O₅-70%BPCa. Nous avons effectué :

La mise en place du protocole expérimental permettant la réalisation de couches minces du verre 30%Nb₂O₅-70%BPCa de bonne qualité (reproductibilité du process de fabrication par PVD, conservation de la composition entre la couche mince et le verre massif, structure vitreuse compacte et qualité optique optimale).

Une première série de poling de ces couches ainsi que la caractérisation en GSH correspondante. Le signal SH est fortement corrélé au substrat sur le lequel est déposé la couche mince. Nous n'avons pu obtenir une GSH efficace dans la couche mince et l'étude doit être poursuivie.

Les propriétés très attractives de verres à base d'oxyde de tellure nous ont amenés après une analyse bibliographique à nous intéresser au verre TeO₂-Pb(PO₃)₂-Sb₂O₃. L'objectif principal visant à développer un procédé adapté à ce type de matériau à été largement atteint. Nous avons montré que :

Ce matériau a de remarquables propriétés optiques (large fenêtre de transparence, forts indices optiques linéaires et non linéaires) ainsi qu'une bonne stabilité chimique et thermique.

L'étude structurale par spectroscopie a montré que le verre est constitué de deux sous réseaux formés d'une part d'entités TeO₃₊₁ et d'autre part de chaînes courtes phosphates formées de dimères [P₂O₇]⁴⁻ et de monomères [PO₄]³⁻.

Un travail de fond a été mené pour mieux comprendre les modifications induites à l'intérieur du matériau vitreux lors du poling en corrélation avec ses caractéristiques structurales. L'origine possible le plus souvent évoquée pour le $\chi^{(2)}$ est liée au couplage entre le $\chi^{(3)}$ du matériau et le champ statique interne E_{dc}. C'est ce mécanisme qui est prépondérant dans ce verre tellurite au détriment du mécanisme de réorientation d'entités polaires par le champ externe généralement évoqué pour ces systèmes vitreux. Ceci a été démontré par spectroscopie d'impédance complexe, spectroscopie IR et par la caractérisation des franges de Maker.

Conclusion générale

Enfin, la valeur de d_{33} est la plus élevée des matériaux étudiés et de l'ordre de 0,33pm/V. Cette valeur correspond à une composition donnée. L'étude est à poursuivre avec d'autres compositions dans ce système vitreux.

En résumé nous avons clairement mis en évidence la possibilité d'observer une non linéarité de second ordre importante dans des matériaux vitreux différents de la silice vitreuse habituellement étudiée. Grâce au développement d'un traitement de poling thermique contrôlé, nous avons effectivement pu générer un signal de second harmonique dans des verres massiques de compositions modulables. L'origine de ce signal SH est directement corrélée à l'établissement d'un champ électrique statique interne. Il semble que les limites aient été atteintes pour les coefficients d_{33} quant au mécanisme de migration de charges (dans les conditions étudiées dans le cadre de ce travail). Il semble pouvoir être possible d'accroître encore ces coefficients en introduisant des entités polaires hyperpolarisables dans le verre. Le signal SH résultant viendrait alors s'ajouter et augmenterait d'autant les coefficients non linéaires. Une autre voie à étudier serait de diversifier et explorer de nouveaux traitements de poling (poling assisté par irradiation et poling alternatif par exemple).

L'application de ces matériaux à la réalisation de dispositifs électro-optiques n'est pas encore d'actualité. Bien que les mécanismes soient clairement connus, il reste à inventer le matériau vitreux susceptible de concurrencer les matériaux déjà existant sur le marché.

Le sujet de la génération de second harmonique dans les verres par polarisation thermique est un sujet largement ouvert qui mobilise encore de nombreux laboratoires dans le monde dont l'I.C.M.C.B. qui, avec l'aide de ses collaborations, reste un laboratoire performant dans ce domaine.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Abe M., Kitagawa T., Hattori K., Himeno A., Ohmori Y., *Electr. Lett.*, **32 n°10** (1996) pp893-894
- Abelès F., *Optical Properties of Solids*, North Holland Publishing Company (1972) Amsterdam-London
- Alley T.G., Brueck S.R.J., Myers R.A., *J. Non Cryst Solids*, **242** (1998) pp165-176
- Alley T.G., Brueck S.R.J., *Opt. Lett.*, **23 n°15** (1998) pp1170-1172
- Bell R.T., Bird N.F., Dean P., *J. Phys. C : Solid State Phys.*, **1** (1968) pp299
- Berreman D.W., *J. Opt. Soc. Am.*, **62 n°4** (1972) pp502-510
- Berthereau A., Fargin E., Villesuzanne A., *J. Solid State Chem.*, **126** (1996) pp143-151
- Berthereau A., Le Luyer Y., Olazcuaga R., LeFlem G., *Mat. Res. Bull.*, **29 n°9** (1994) pp933-941
- Berthereau A., Thèse Université de Bordeaux – 1995 – "*Matériaux vitreux pour l'optique non linéaire*"
- Bidault O., Goux P., Kchikech M., Belkaoumi M., Maglione M., *Phys. Rev. B*, **49 n°12** (1994) pp7868-7873
- Blanchandin S., Thèse Université de Limoges – 2000 – "*Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes TeO_2-WO_3 et $TeO_2-Nb_2O_5-Bi_2O_3$* "
- Blanchard F., Dept of Geology, Univ. of Florida, ICDD Grant-in-Aid (1990)
- Bloembergen N., Chang R.K., Jha S.S., Lee C.H., *Phys Rev.* **128 n°2** (1962) pp606-622
- Boyd W., *Nonlinear Optics*, Academic Press, (1992)
- Braun M., Bauer F. Vogtmann Th., Schwoerer M., *J. Opt. Soc. Am. B*, **15 n°12** (1998) pp2877-2884
- Buffeteau T., Blaudez D., Péré E., Desbat B., *Appl. Spectrosc.*, **43 n°6** (1989) pp1027-1032
- Bystroem A., *Mineral. Geol.*, **20** (1945) pp1-5
- Canioni L., Rivet S., Sarger L., Barille R., Vacher P., Voisin P., *Opt. Lett.*, **26 n°8** (2001) pp515-517
- Cardinal T., Fargin E., LeFlem G., Couzi M., *Eur. J. State Inorg. Chem.*, **33** (1996) pp597-605

Bibliographie

- Cardinal T., Richardson K.A., Shim H., *J. Non Cryst. Solids*, **276-257** (1999) pp353-360
- Cardinal T., Thèse Université de Bordeaux – 1997 – "*Propriétés optiques non linéaires des verres borophosphates de titane et de niobium*"
- Chemla D.S et Zyss J., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press (1987)
- Coelho R., *Physics of Dielectrics for the Engineer*, Fundamental Studies in Engineering, (1978)
- Datong C., Fetterman H.R., Chen A., *Appl. Phys. Lett.*, **70 n°25** (1997) pp3335-3337
- Dianov E.M., Kazansky P.G., Steparov D.Y., *Sov. J. Quant. Elect.*, **19 n°5** (1989) pp575-576
- Dmitriev V. G., *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer – Verlag (1991) Berlin
- Ducel J.F., Videau J.J., Couzi M., *Phys. Chem. Glasses*, **34 n°5** (1993) pp212-218
- Dutreilh-Colas M., Thèse Université de Limoges – 2001 – "*Nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire : synthèse et étude structurale de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes $TeO_2-Tl_2O-Ga_2O_3$ et $TeO_2-Tl_2O PbO$* "
- Efimov A.M., *J. of Non Cryst. Solids*, **209** (1997) pp209-226
- Efimov A.M., *J. of Non Cryst. Solids*, **232-234** (1998) pp99-106
- El Jazouli A., Viala J.C., Parent C., LeFlem G., *J. Solid State Chem.*, **73** (1988) pp433-439
- Franken P.A., Hill A.E., Peters C.W., *Phys. Rev. Lett.*, **7** (1961) pp118-120
- Fujiwara T., Takahashi M., Ikushima I.J., *Appl. Phys. Lett.*, **71 n°8** (1997) pp1032-1034
- Galeener F.L., Lead Better A.J., Stringfellow M.W., *Phys. Rev. B*, **27 n°2** (1983) pp1052-1078
- Galeener F.L., *The physics and Technology of Amorphous SiO_2* , Plenum NY (1988)
- Guégan H., Thèse Université de Bordeaux – 1990 – "*Les analyses nucléaires, application à la passivation des composants III V*"
- Herman W.N. et Hayden L.M., *J. Opt. Soc. Am. B*, **12 n°3** (1995) pp416-427
- Hiroaki I., Horinouchi S., Asakuma N., Fukao K., *J. Appl. Phys.*, **84 n°10** (1998) pp5415-5418
- Hosono H., Abe Y., Kinser D.L., Weeks R.A., Muta K., *Phys. Rev. B*, **46 n°18** (1992) pp11445-11451

Bibliographie

- Houde Walter S.N., Peters P.M., Stebbins J.F., Zeng Q., *J. of Non Cryst. Solids*, **286 n°1-2** (2000) pp118-131
- Jeansannetas B., Blanchandin S., Thomas P., Marchet P., *J. Solid State Chem.*, **146 n°2** (1999) pp329-335
- Jerphagnon J. et Kurtz S.K., *J. Appl. Phys.* **41 n°4** (1970) pp1667-1681
- Jost K.H., *Acta Cryst.*, **17** (1964) pp1539
- Kazansky P.G. et Russel P.St.J., *Opt. Com.*, **110** (1994) pp611-614
- Kazansky P.G., Russel P.St.J., *Elect. Lett.*, **18 n°9** (1993) pp693-695
- Kazansky P.G., Dong L., Russel P.St.J., *Elect. Lett.*, **19 n°10** (1994) pp701-703
- Kazansky P.G., Dong L., Russel P.St.J., *Elect. Lett.*, **30 n°16** (1994) pp1345-1347
- Kazansky P.G., Dong L., Russel P.St.J., *Opt. Lett.*, **21 n°7** (1996) pp468-470
- Khaled J., Fujiwara T., Ohama M., Ikushima A.J., *J. Appl. Phys.*, **87 n°5** (2000) pp2137-2141
- Kleinman D.A., *Phys Rev.* **128 n°4** (1962) pp1761-1775
- Kuzykand M.G., Dirk C.W., *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, Dekkered M., New York (1998) pp8-25
- Le Calvez A., Thèse Université de Bordeaux – 1997 – "*Etude par des méthodes d'optique non linéaires de milieux semi-organisés et amorphes*"
- Le Calvez A., Freyz E., Ducasse A., Bragg Grating, Photosensitivity, and Poling in Glass Fibers and Waveguides: Applications and Fundamentals. Technical Digest, Postconference Ed. Opt. Soc. Am., Washington, DC, USA; (1997) pp p.342-345
- Lecourt B., Thèse Université de Bordeaux – 1998 – "*Ellipsométrie spectroscopique conventionnelle et généralisée de films moléculaires ultraminesces*"
- Lines M.E., *Phys Rev. B*, **43 n°14** (1990) pp11978-11990
- Liu Q., Zhao X., Tanaka K., Narazaki A., *Opt. Com.*, **198** (2001) pp187-192
- Liu Q., Gan F., Zhao X., Tanaka K., Narazaki A., *Opt. Lett.*, **26 n°17** (2001) pp1347-1349
- Mac Kale A.G., Knapp G.S., Chan S.K., *Phys. Rev. B*, **33** (1986) pp841-846

Bibliographie

- Maillard A., Thèse Université de Bourgogne – 1989 – "*Préparation après croissance d'échantillons monodomains de BaTiO₃ en vue d'utilisation optique*"
- Maker P.D., Therhune R.W., Nisonoff M., Savage C.M., *Phys. Rev. Lett.* **8 n°1** (1962) pp21-22
- Margulis W., Triques A.L.C., Cordeiro C.M.B., Balestrieri V., Lesche B., *Appl. Phys. Lett.*, **76 n°18** (2000) pp2496-2498
- Margulis W., Laurell F., Lesche B., *Lett. Nature*, **378 n°14** (1995) pp699-701
- Margulis W. et Österberg U., *Opt. Lett.*, **12 n°1** (1987) pp57-59
- Márquez E., Ramirez Malo J., Villares P., Jimenez Garay R., Ewen P.J.S., Owen A.E., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **25** (1991) pp535-541
- Matsumoto S., Fujiwara T., Ikushima A.J., *Opt. Mat.*, **18** (2001) pp19-22
- McLaughlin J.C., Tagg S.L., Zwanziger J.W., Haeffner D.R., *J. Non Cryst. Solids*, **274** (2000) pp1-8
- Michalowicz A. Thèse Université Paris Val de Marne – 1990 – "*Méthodes et programmes d'analyse des spectres EXAFS. Application à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques*"
- Mihailova B., Savatinova I., Savova I., Konstantinov L., *Solid State Com.*, **116** (2000) pp11-15
- Mizrahi V., Österberg U., Krautschik C., Stegeman G.I., Sipe J.E., Morse T.F., *Appl. Phys. Lett.*, **53 n°7** (1988) pp557-558
- Mochida N., Sekya T., Ohtsuka A., Tonokawa M., *Nippon Seramikusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **96 n°10** (1988) pp973-979
- Mukherjee N., Myers N.A., Brueck S.R.J., *J. Opt. Soc B*, **11 n°4** (1994) pp665-669
- Myers R.A., Mukherjee N., Brueck S.R.J., *Opt. Lett.*, **16 n°22** (1991) pp1732-1734
- Narazaki A., Tanaka K., Hirao K., Soga N., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81 n°10** (1998) pp2735-2737
- Narazaki A., Tanaka K., Hirao K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **84 n°1** (2001) pp214-217
- Narazaki A., Tanaka K., Hirao K., Soga N., *J. Appl. Phys.*, **83 n°8** (1998) pp3986-3990
- Narazaki A., Tanaka K., Hirao K., Soga N., *J. Appl. Phys.*, **85 n°4** (1999) pp2046-2051

Bibliographie

- Nazabal V., Fargin E., LeFlem G., *J. Appl. Phys.*, **88 n°11** (2000) pp6245-6251
- Nazabal V., Fargin E., LeFlem G., *J. Non Cryst. Solids*, **270 n°1-3** (2000) pp223-233
- Nazabal V., Fargin E., LeFlem G., *J. Synchrotron Rad.*, **8 n°2** (2001) pp788-790
- Nazabal V., Thèse Université de Bordeaux – 1999 – "Génération de second harmonique dans des verres oxydes polarisés thermiquement
- Okada A., Ishii K., Mito K., Sasaki K., *J. Appl. Phys.*, **74 n°1** (1993) pp531-535
- Österberg U., Margulis W., *Opt. Lett.*, **11 n°8** (1986) pp516-518
- Pruneri V., Samoggia F., Bonfrate G., Kazansky P.G., Yang G.M., *Appl. Phys. Lett.*, **74 n°17** (1999) pp2423-2425
- Pruneri V., Bonfrate G., Kazansky P.G., Takebe H., *Appl. Phys. Lett.*, **74 n°18** (1999) pp2578-2580
- Pureur D., Liu A.C., Digonnet M.J.F., Kino G.S., *Opt. Lett.*, **23 n°5** (1998) pp588-590
- Qiu M., Vilaseca R., Cojocar C., Martorell J., Mizunami T., *J. Appl. Phys.*, **88 n°8** (1999) pp4666-4670
- Qiu M., Takagaki Y., Egawa S., Mizunami T., Vilaseca R., *Opt. Com.*, **172** (1999) pp97-101
- Qiu M., Egawa S., Horimoto K., Mizunami T., *Opt. Com.*, **189** (2001) pp161-166
- Qiu M., Mizunami T., Shimomura T., Ohtaki M., *Opt. Rev.*, **8 n°3** (2001) pp159-162
- Quiquempois Y., Villeneuve A., Dam D., Turcotte K., Maier J., Stegeman G., *Electr. Lett.*, **36 n°8** (2000) pp733-734
- Quiquempois Y., Martinelli G., Duthérage P., Bernage P., Niay P., Douay M., *Opt. Com.*, **176** (2000) pp479-487
- Quiquempois Y., Thèse Université de Lille – 1999 – "Création et caractérisation d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans les verres massifs et dans les fibres optiques à base de silice"
- Rodriguez V. et Sourisseau C., *J. Opt. Soc. Am. B*, soumis
- Saleh B.E.A. et Teich M.C., *Fundamentals of Photonics*, Wiley – Interscience (1991)

Bibliographie

- Santran S., Thèse Université de Bordeaux – 2000 – "*Caractérisation non linéaire de composants optiques d'une chaîne laser de forte puissance*"
- Sasaki Y., Ohmari W., *Appl. Phys. Lett.*, **39** n°6 (1981) pp466-468
- Sciau P., Lapasset J., Moret J., *Acta Cryst. C*, **42** (1986) pp1688-1690
- Shelby J.E., Vitco J., Benner R.E., *Com of Am. Ceram. Soc.*, **64** n°4 (1982) C59
- Shen Y.R., *Principles of Nonlinear Optics*, Wiley – Interscience, (1984) New York
- Silva M.A.P., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Poulain M., *J. Phys. Chem. Solids*, **62** (2001) pp1055-1060
- Simon I., *Modern Aspects of Vitreous States*, Ed J.D. Mackenzie Butterworth, London, (1960)
- Singer K.D., Kuzyck M.G., John J.E., *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, **4** (1987) pp968-976
- Statman D. et Georges J.A. III, *J. Appl. Phys.*, **80** n°2 (1996) pp654-661
- Stolen R.H. et Tom H.W.K., *Opt. Lett.*, **12** n°8 (1987) pp585-587
- Stranford G.T. et Condrate R.A. Sr, *J. Mat Sci. Lett.*, **3** (1984) pp303-306
- Stranford G.T. et Condrate R.A. Sr, *J. Solid State Chem.*, **52** (1984) pp248-253
- Suratwala T.I., Steele R.A., Wilke G.D., Campbell J.H., Takeuchi K., *J. of Non Cryst. Solids*, **263-264** (2000) pp213-227
- Swanepoel R., *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, **16** (1983) pp1222-1241
- Szczyrbowski J., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **11** (1978) pp583-591
- Takebe H., Kazansky P.G., Russell P.St.J., Morinaga K., *Opt. Lett.*, **21** n°7 (1995) pp468-468
- Tanaka K., Kashima K., Hirao K., Soga N., Mito A., *J. Non Cryst. Solids.*, **185** (1995) pp123-126
- Tanaka K., Narazaki A., Hirao K., Soga N., *J Non Cryst. Solids.*, **203** (1996) pp49-54
- Tanaka K., Narazaki A., Hirao K., Soga N., *J. Appl. Phys.*, **79** n°7 (1996) pp3798-3800
- Tanaka K., Narazaki A., Yonesaki Y., Hirao K., *J. Phys. Cond. Matter*, **12** (2000) L513-518
- Tanaka K., Narazaki A., Hirao K., *Opt. Lett.*, **25** n°4 (2000) pp251-253
- Teo B.K., *EXAFS : Basic Principles and Data Analysis*, Ed Springer-Verlag (1986) Berlin

Bibliographie

Van Meerssche M. et Feneau-Dupont J., *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Editions Peeters (1984)

Walrafen G.E., Samanta S.R., *J. Chem. Phys.*, **69** (1978) pp493-495

Wright A.C., *J. of Non Cryst. Solids*, **179** (1994) pp84-90

Xu Z., Liu L., Hou Z., Yang P., Liu X., *Opt. Com.*, **174** (2000) pp475-479

Xue Ming L. et Ming-De-Z., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) pp4881-4883

Xue Ming L. et Ming-De-Z., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) pp4069-4076

ANNEXE

		Silices vitreuses		Borophosphate de Calcium dopé oxyde de Nobium		Phosphate de Plomb Dopé oxyde de Tellure (25%) 70%TeO2-25%Pb(PO3)2 - Sb2O3		
Meilleures performances optiques obtenues à l'ordre 2 (d33)		Infrasil	Suprasil	BPCA-30%Nb2O5	BPCA-50%Nb2O5	Pb(PO3)2 70%TeO2	Pb(PO3)2 70%TeO2	LiNbO3
Conditions de poling	T poling (°C)	300	300	300-380	325	225	250	
	Tension (kV)	4		4				
	Atmosphère	Air		Air		Vide secondaire (< 10-5 bar)		
	Durée (min)	60		60				
Propriétés optiques linéaires	Indice n @ 1,064µm	1,45	1,449	1,78	1,89	1,957	1,957	2,155
	Indice n @ 0,532 µm	1,462	1,461	1,801	1,917	1,986	1,986	2,233
Propriétés optiques non-linéaires ORDRE 2	Profondeur de poling L (µm)	24	10	9	22	7	27	
	d33 (pm/V) @ 1,064µm	0,05	0,03	0,25	0,21	0,29	0,33	34,4
	d31/d33	0,32	0,31	0,25	0,33	0,32	0,35	
	Chi(2) 33 (pm/V)	0,10	0,06	0,50	0,42	0,58	0,66	68,80
	Dn/E = n3.r/2 = 2.d/n (pm/V)	0,07	0,04	0,28	0,22	0,30	0,34	31,93
	Perfo relative / LiNbO3 (%)	0,22	0,13	0,88	0,70	0,93	1,06	100,00
Propriétés optiques non-linéaires ORDRE 3	Chi(3) @ 0,8µm (10-21 m²/V²)	0,11	0,15	1,08	1,94	2,44	2,44	
	n2 @ 0,8µm (10-19 m²/W²)	0,31	0,33	2,14	3,24	3,56	3,56	
Analyse	Chi(2)/Chi(3) ~Ed (V/m)	9,09E+08	4,00E+08	4,63E+08	2,16E+08	2,38E+08	2,70E+08	
	Ed * L ~ Delta(Q/Capa) (V)	2,18E+04	4,00E+03	4,17E+03	4,76E+03	1,66E+03	7,30E+03	

FIG 1 - Propriétés non linéaires ORDRE 2

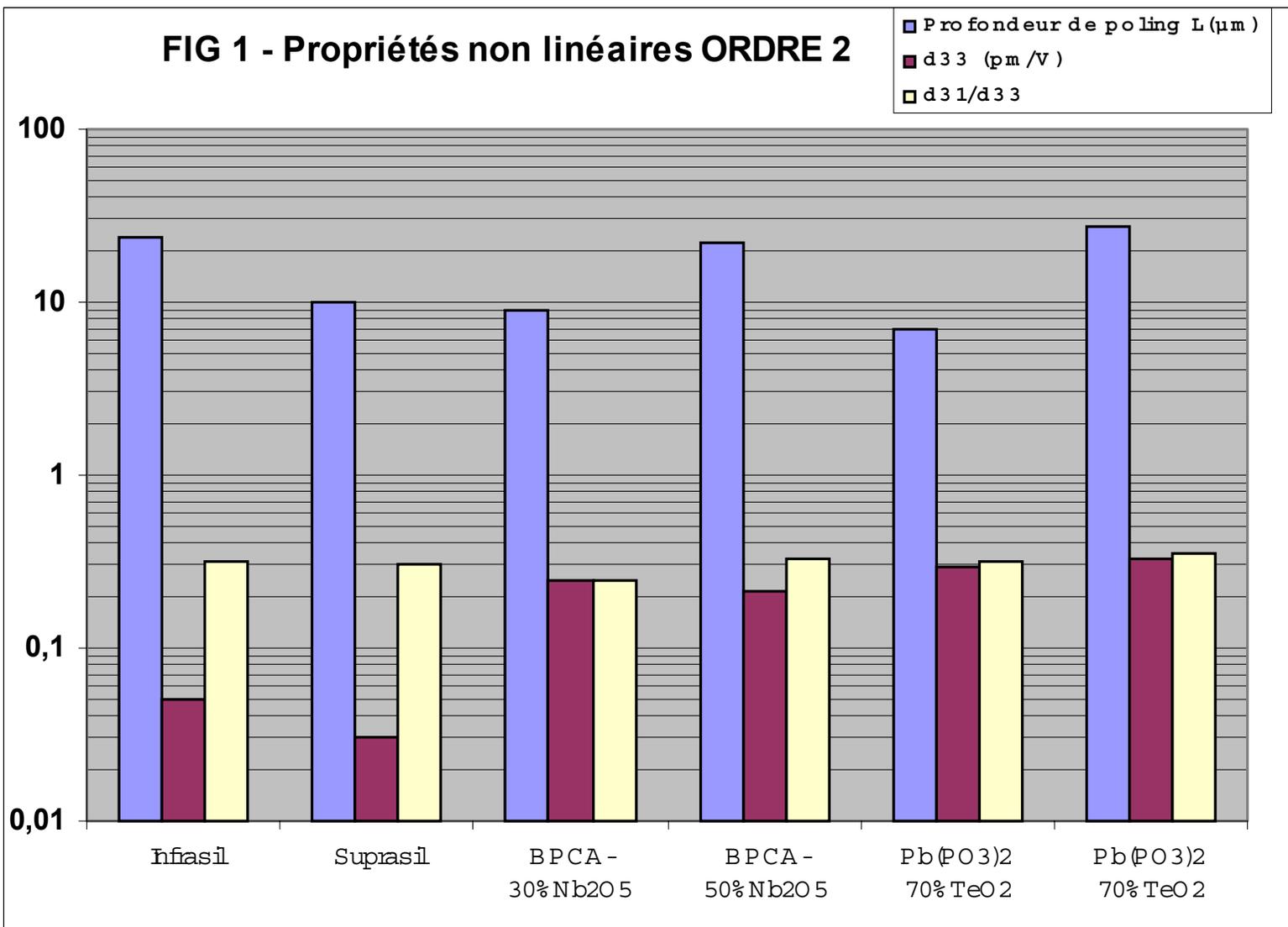
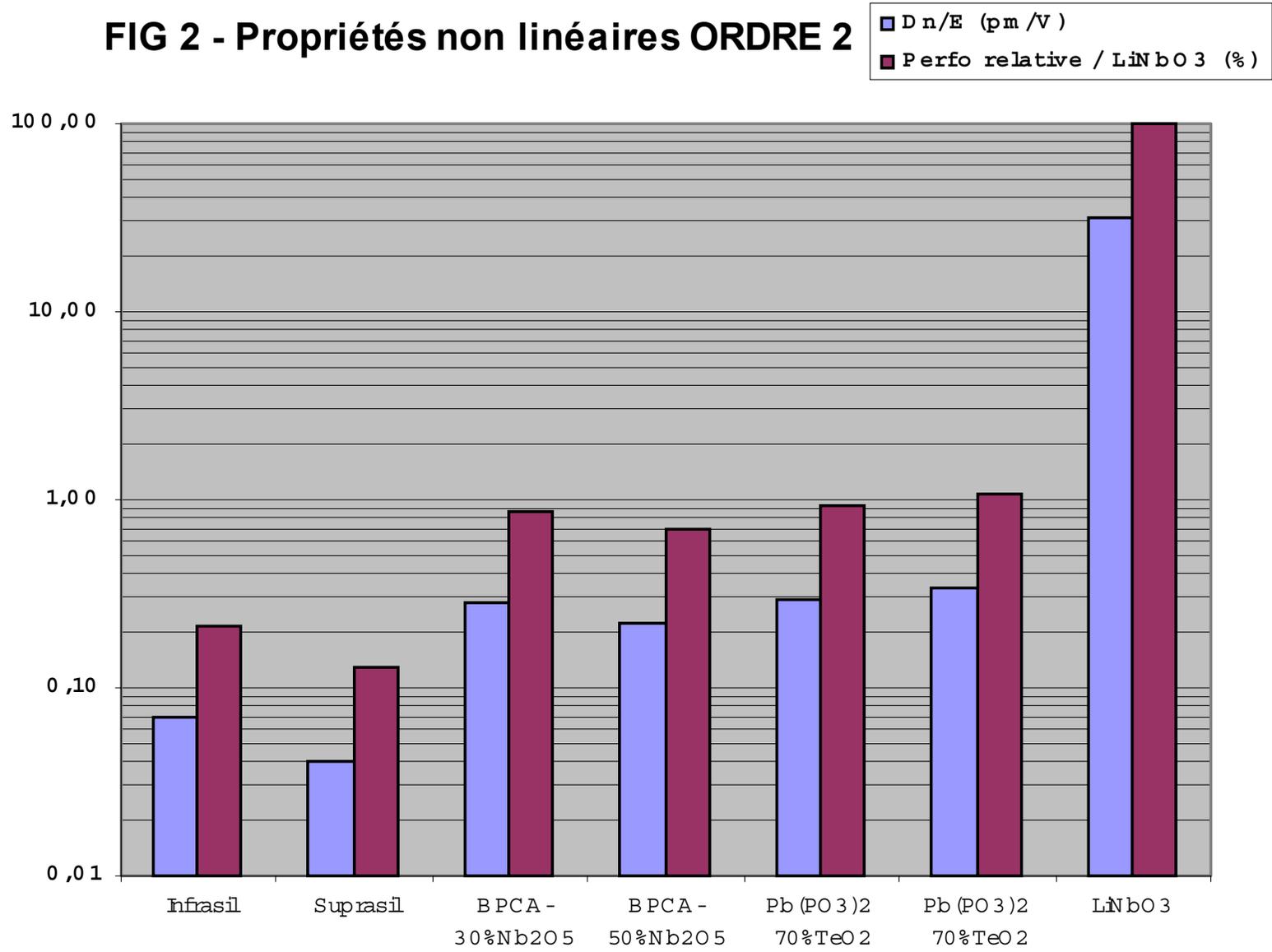
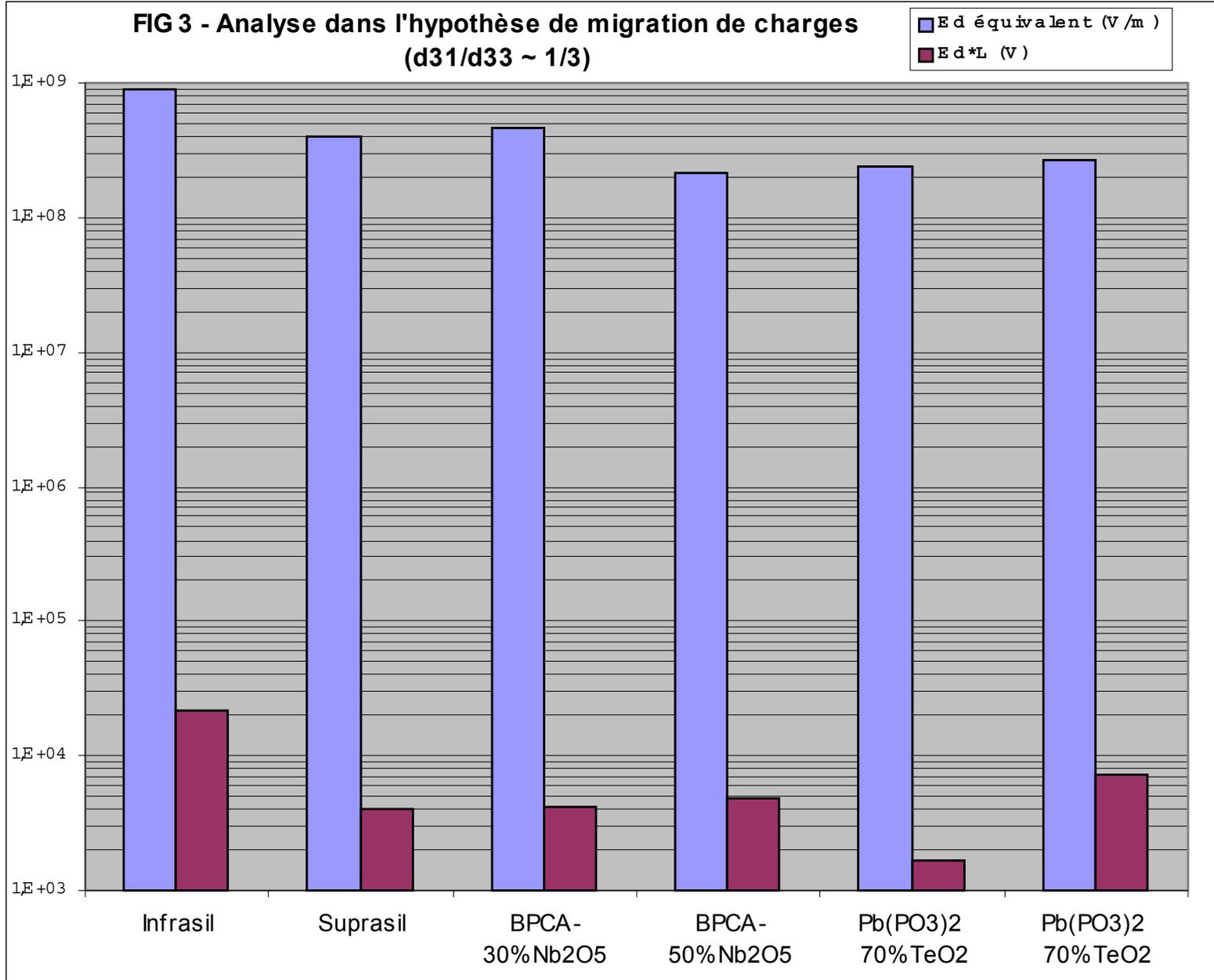


FIG 2 - Propriétés non linéaires ORDRE 2



**FIG 3 - Analyse dans l'hypothèse de migration de charges
($d_{31}/d_{33} \sim 1/3$)**



Etudes de la génération de second harmonique dans les verres d'oxydes polarisés thermiquement.

Le développement croissant des réseaux de télécommunication de fibre optiques nécessite la mise au point de systèmes optiques intégrés (amplificateurs, switch optique, WDM, DWDM, ...). La découverte de génération de second harmonique dans les verres ouvre de nouvelles perspectives d'application dans le domaine des télécoms. C'est dans ce contexte que nous avons débuté cette thèse par la recherche de nouveaux systèmes vitreux ($\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2 - \text{PbO} - \text{P}_2\text{O}_5$), qui après un traitement de poling présentent une forte susceptibilité non linéaire d'ordre deux. L'étude a porté sur la synthèse, le traitement de poling et les caractérisations physico-chimiques (structurales et optiques) des verres. Une application aux couches minces a été entreprise.

Mots clés : Verres phosphates, Verres tellurites, Spectroscopie vibrationnelle (Raman, IR), Traitement de poling, Appareil de poling, Optique non linéaire, Génération de second harmonique, Franges de Maker, Susceptibilités d'ordre deux et trois.

Second harmonic generation study in thermally poled oxide glass.

Second harmonic generation in thermally poled glass attracts much interest because it offers new opportunities in material research and optics development such as electro-optic devices. New glass compositions are studied ($\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2 - \text{PbO} - \text{P}_2\text{O}_5$). After a poling treatment, second harmonic generation is observed. Structural characterisations and nonlinear optical investigations ($\chi^{(2)}$ and $\chi^{(3)}$) are undergone. An original Maker fringes set-up is used. An application to thin layer material is made.

Key words: Phosphate glasses, tellurite glasses, Raman and IR spectroscopies, Poling treatment, Poling apparatus, Nonlinear optic, Second harmonic generation, Maker fringes, Second and three order susceptibilities.

Spécialité: Physico-chimie de la matière condensée.

Adresse

✉ I.C.M.C.B. C.N.R.S. [U.P.R. 9048]
87, avenue du Dr. A. Schweitzer
33608 PESSAC cedex
FRANCE
☎ +33 5 56 84 26 50
📠 +33 5 56 84 27 61
🌐 <http://www.icmcb.u-bordeaux.fr>