



**HAL**  
open science

# Elaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de carbure de silicium

Johann Bouclé

► **To cite this version:**

Johann Bouclé. Elaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de carbure de silicium. Matériaux. Université du Maine, 2004. Français. NNT : . tel-00007825

**HAL Id: tel-00007825**

**<https://theses.hal.science/tel-00007825>**

Submitted on 21 Dec 2004

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

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

# THÈSE

*Pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université du Maine***

*Spécialité : Physique de la Matière Condensée*

Présentée et soutenue publiquement le 5 Novembre 2004 par :

**Johann BOUCLÉ**

---

**Élaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux  
hybrides à base de nanocristaux de carbure de silicium**

---

*Composition du Jury :*

M. A. IBANEZ	Laboratoire de Cristallographie (Grenoble)	Rapporteur
M. J. JOSEPH	Ecole Centrale de Lyon	Examinateur
M. S. LEFRANT	Institut des Matériaux Jean Rouxel (Nantes)	Rapporteur
M. J-F. TASSIN	Laboratoire Polymères, colloïdes, interfaces (Le Mans)	Examinateur
Mme N. HERLIN-BOIME	Services des photons, Atomes et molécules (CEA Saclay)	Codirecteur de thèse
M. A. KASSIBA	Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (Le Mans)	Directeur de thèse

*Thèse préparée au sein des laboratoires :*

***Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé***

Université du Maine, CNRS-UMR 6087  
Av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9  
Site web : <http://www.lpec.univ-lemans.fr/>

***Service des Photons, Atomes et Molécules***

Laboratoire François Perrin, CEA CNRS-URA 2453  
CEA/DSM de Saclay, Bat. 522, 91191 Gif sur Yvette cedex  
Site web : <http://www-drecam.cea.fr/spam/>

*Adresse électronique de l'auteur : johann\_boucle@yahoo.fr*

*L'expérimentation scientifique...*



*...vue par Garfield (Jim Davis).*

## Remerciements

---

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Mr **A. Kassiba** (Professeur LPEC) et Mme **N. Herlin-Boime** (Chercheur CEA), pour leur confiance et leurs conseils précieux tout au long de ces années.

D'autre part, mes plus vifs remerciements vont à Messieurs **A. Ibanez**, **J. Joseph**, **S. Lefrant** et **J-F. Tassin** pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Je remercie Mr **A. Bulou**, directeur du LPEC, pour son aide concernant les analyses Raman, ainsi que tous les chercheurs et enseignant-chercheurs ayant contribué de près ou de loin aux résultats de cette thèse. En particulier, je salue Mr **J. Emery** pour les spectres RMN, Mme **A. Desert** pour la diffraction des rayons X et Mr **M. Tabellout** pour les mesures de relaxation diélectrique. J'adresse un merci particulier à Mr **J-F. Bardeau** pour son aide en spectrométrie Raman, son dynamisme, son humour et l'attention qu'il a toujours portée à mon travail. Je remercie également Mme **J. Lemoine** (secrétaire) et Messieurs **G. Niesseron** (ingénieur de Recherche) et **G. Ripault** (technicien) pour leur aide.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mr **A. Eichenberger**, technicien minutieux et inventif, toujours prêt à me dépanner et avec l'aide duquel ce travail a été possible.

Dans un autre registre, je tiens à saluer mes collègues thésards, **Monique Body** et **Yann Bulois** pour avoir supporté l'ordre approximatif de mon bureau, ainsi que tous les doctorants, postdoctorants et stagiaires du laboratoire ayant contribué à une bonne ambiance.

J'adresse un merci particulier à Mesdames **S. Kodjikian** (Laboratoire des Oxydes et des Fluorures, Le Mans) et **V. Montembault** (Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire, Le Mans) pour les séances MET et les mesures de viscosité.

Je salue Mr **D. Normand**, directeur du SPAM au CEA et j'exprime ma reconnaissance à Mme **C. Reynaud**, à la tête de l'équipe Edifices Nanométriques, pour ses conseils et son dynamisme. Je la remercie également de tout cœur d'avoir accepté de relire mon manuscrit de thèse et d'avoir participé à la mise en valeur de ce travail.

Au sein du laboratoire SPAM, j'adresse un merci aux différents chercheurs ayant volontairement donné de leur temps, en particulier, Mr **H. Pérez** pour ses compétences en Chimie, et tout spécialement Mme **M. Mayne-L'Hermite** pour sa constante gentillesse et le temps passé aux analyses MET. J'adresse un merci particulier à Mr **X. Armand** (Ingénieur chimiste au SPAM jusqu'en 2003) pour sa contribution.

Je tiens à remercier Mr **D. Porterat** pour sa bonne humeur et son implication dans tous les domaines imaginables, Mr **D. Crozat** et son équipe technique pour son humour et sa simplicité, ainsi que Mesdames **J. Bandura** et **V. Gerecny** (secrétaires) pour leur disponibilité à mon égard.

Je salue de plus mon ancien partenaire de bureau et de pyrolyse laser, **Romuald Dez**, pour nos discussions relaxantes, toujours constructives et ses conseils en rollers.

Une nouvelle fois, je remercie tous les thésards de l'équipe du SPAM (**Emanuela Marino**, **Mathieu Pinault**, **Hicham Idrissi**, **Delphine Onidas** et les autres) pour l'ambiance particulièrement détendue et leur aide en toutes circonstances.

Egalement sur le centre du CEA de Saclay, je remercie Mr **P. Viel** pour les mesures de profilométrie, Mme **D. Colson** du SPEC pour les analyses de DRX et Mr **J-M. Verbavatz** de la DSV pour les séances de microscopie.

D'autre part, ce travail de recherche a été réalisé en étroite collaboration avec L'institut de Physique de l'université Pédagogique de Czestochowa en Pologne qui m'a accueilli à maintes reprises sous la responsabilité de Mr **I. Kityk** que je tiens à remercier. De même, je remercie la patience de tous les chercheurs et techniciens polonais, avec lesquels j'ai pu améliorer mon anglais (aidé le plus souvent d'un langage à base de signes, difficile à définir en quelques mots...). En particulier, je pense à Mr. **S. Tkaczik** pour son aide concernant le dépôt par spin-coating.

Je remercie particulièrement Mme **M. Makowska-Janusik** pour les résultats de modélisation numérique et surtout sa gentillesse à mon égard et le plaisir que j'ai toujours eu à échanger avec elle.

Mes plus vifs remerciements vont à Mr. **J. Sanetra**, chercheur polonais à l'institut de Physique de l'université de Cracovie, pour son « doigté » dans l'élaboration d'échantillons, sa bonne humeur caractéristique et nos discussions diverses et variées toujours relaxantes.

De même, je salue par ces quelques lignes Mr. **A. Majchrowski** de l'institut des Sciences Appliquées de Varsovie, pour sa gentillesse lors de nos collaborations.

Enfin, j'adresse un merci particulier à mes amis, ma famille et en particulier à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix scolaires depuis le primaire (certains choix sont très délicats en CP, si, si...) et sans lesquels je n'aurais probablement pas pu continuer dans cette voie.

Une dernière pensée aux gentils lapins du centre de Saclay ayant contribué, durant les nuits sur le site du CEA, à un esprit champêtre propice à la détente.



*A toi Murielle, la femme de ma vie, ma lumière...*

*143.*



<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>15</b>
<hr/>	
<b>PARTIE I : DESCRIPTION DES EFFETS ELECTRO-OPTIQUES ET REVUE SUR LES MATÉRIAUX NON LINEAIRES</b>	<b>I-21</b>
<hr/>	
<b>I.A. INTRODUCTION</b>	<b>I-23</b>
<b>I.B. LA MODULATION ELECTRO-OPTIQUE</b>	<b>I-23</b>
I.B.1. INTRODUCTION AUX EFFETS ELECTRO-OPTIQUES	I-23
I.B.2. LES EFFETS NON LINEAIRES	I-26
I.B.2.a. Dipôle moléculaire et Polarisation de la matière	I-26
I.B.2.b. Variation de permittivité diélectrique induite	I-31
I.B.2.c. Définition des tenseurs Pockels et Kerr	I-32
I.B.2.d. Biréfringence et déphasage induit	I-35
I.B.3. LES EFFETS ELASTO-OPTIQUES	I-38
I.B.3.a. Contribution au premier ordre	I-39
I.B.3.b. Contribution au second ordre	I-40
<b>I.C. LES CLASSES DE MATERIAUX ELECTRO-OPTIQUES</b>	<b>I-41</b>
I.C.1. LES CRISTAUX INORGANIQUES	I-41
I.C.2. LES MATERIAUX ORGANIQUES	I-41
I.C.2.a. Les molécules conjuguées	I-42
I.C.2.b. Les polymères ferroélectriques	I-44
I.C.2.c. Les polymères amorphes dopés ou systèmes « guest-host »	I-45
I.C.2.d. Les polymères fonctionnalisés	I-45
I.C.2.e. Polymères « cross-linked »	I-46
I.C.2.f. Les polymères cristaux liquides	I-47
I.C.2.g. Modulateurs organiques électro-optiques	I-47
<b>I.D. MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES</b>	<b>I-48</b>
I.D.1. REVUE SUR LES SYSTEMES HYBRIDES	I-48
I.D.2. SYSTEMES HYBRIDES A BASE DE NANOCRISTAUX DE SiC	I-49
I.D.2.a. Propriétés non linéaires du SiC cristallin	I-50
I.D.2.b. Le SiC sous forme de nanocristaux	I-51
I.D.2.c. Matériaux hybrides SiC/polymère	I-51
I.D.3. SIMULATIONS NUMERIQUES DU SYSTEME A BASE DE SiC	I-52
I.D.3.a. Résultats de modélisations sur « clusters » SiC	I-52
I.D.3.b. Simulation sur le système hybride PMMA/SiC	I-53
<b>I.E. CONCLUSION</b>	<b>I-58</b>

<b>PARTIE II : ELABORATION DES NANOCOMPOSITES</b>	<b>II-59</b>
<hr/> <hr/>	
<b>II.A. INTRODUCTION</b>	<b>II-61</b>
<b>II.B. SYNTHESE DES PARTICULES SIC PAR PYROLYSE LASER</b>	<b>II-61</b>
II.B.1. PRESENTATION ET PRINCIPE DE LA METHODE	II-61
II.B.2. DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL	II-63
II.B.2.a. Préparation et déroulement d'une synthèse	II-65
II.B.2.b. Recuit thermique des nanopoudres	II-65
<b>II.C. DISPERSION DES PARTICULES DANS LE POLYMERE</b>	<b>II-66</b>
II.C.1. COMPOSITION DU MELANGE	II-66
II.C.2. DISPERSION PAR ULTRASON	II-67
II.C.2.a. Dispositif expérimental de sonification	II-68
II.C.2.b. Préparation et dispersion d'une solution SiC/polymère/solvant	II-68
<b>II.D. DEPOT DES FILMS MINCES PAR SPIN-COATING</b>	<b>II-70</b>
II.D.1. PARAMETRES EXPERIMENTAUX INFLUENTS	II-70
II.D.2. DESCRIPTION EXPERIMENTALE DU DEPOT	II-71
II.D.2.a. Nature et préparation des substrats	II-72
II.D.2.b. Mise au point de la procédure de dépôt	II-72
II.D.2.c. Traitement thermique des films	II-73
<b>II.E. ALIGNEMENT DES CHROMOPHORES : LE POLING</b>	<b>II-74</b>
II.E.1. CHOIX DE LA DEUXIEME ELECTRODE	II-74
II.E.2. METHODE DE POLING PAR ELECTRODES	II-77
<b>II.F. CONCLUSION</b>	<b>II-78</b>

**PARTIE III : METHODES DE CARACTERISATION ET INSTRUMENTATION  
ELECTRO-OPTIQUE**

**III-79**

<hr/> <hr/>	
<b>III.A. INTRODUCTION</b>	<b>III-81</b>
<b>III.B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES</b>	<b>III-81</b>
III.B.1. METHODES STANDARDS DE CARACTERISATION	III-81
III.B.2. L'INTERFEROMETRIE OPTIQUE	III-84
<b>III.C. LA GRANULOMETRIE LASER</b>	<b>III-88</b>
III.C.1. LA SPECTROSCOPIE PAR CORRELATION DE PHOTONS	III-88
III.C.1.a. Principe de la mesure des tailles de particules en solution	III-88
III.C.1.b. Principe de la mesure par SCP	III-90
III.C.1.c. Description et principe du granulomètre	III-92
III.C.2. APPLICATION A LA DISPERSION DE PARTICULES DANS L'EAU	III-95
III.C.2.a. Paramètres physiques des suspensions	III-95

III.C.2.b. Effet de la sonification	III-95
III.C.3. PARAMETRES DES SOLUTIONS SIC/POLYMERE/SOLVANT.....	III-97
<b>III.D. CARACTERISATION ELECTRO-OPTIQUE.....</b>	<b>III-98</b>
III.D.1. RELATION ENTRE SYMETRIE DES FILMS ET BIREFRINGENCE.....	III-98
III.D.1.a. Expression des indices perturbés dans le repère propre (Ox'y'z')	III-101
III.D.1.b. Expression de la biréfringence dans le repère du laboratoire	III-103
III.D.2. LA METHODE DE SENARMONT : LE REGIME STATIQUE.....	III-105
III.D.2.a. Intensité transmise	III-106
III.D.2.b. Mesure des coefficients électro-optiques	III-108
III.D.3. LA METHODE DE SENARMONT EN REGIME DYNAMIQUE.....	III-109
III.D.3.a. Calcul des intensités modulées transmises	III-112
III.D.3.b. Détermination des coefficients électro-optiques effectifs	III-114
III.D.3.c. Validité des approximations	III-116
III.D.4. MONTAGE EXPERIMENTAL.....	III-117
III.D.4.a. Mesure des intensités lumineuses	III-119
III.D.4.b. Mesure de IOT0	III-120
III.D.4.c. Description d'une mesure	III-120
III.D.5. INCERTITUDE SUR LA MESURE.....	III-121
III.D.5.a. Incertitude sur la mesure de $V^0$	III-121
III.D.5.b. Incertitude sur le paramètre du premier ordre	III-122
III.D.5.c. Incertitude sur le paramètre du second ordre	III-123
III.D.5.d. Estimation des incertitudes instrumentales	III-124
III.D.6. ETALONNAGE EN FREQUENCE.....	III-125
<b>III.E. CONCLUSION.....</b>	<b>III-126</b>
<b>PARTIE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION</b>	<b>IV-127</b>
<hr/>	
<b>IV.A. INTRODUCTION.....</b>	<b>IV-129</b>
<b>IV.B. PROPRIETES DES NANOPARTICULES DE SIC.....</b>	<b>IV-129</b>
IV.B.1. PARAMETRES DE SYNTHESE PAR PYROLYSE LASER.....	IV-129
IV.B.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES NANOPOUDRES.....	IV-131
IV.B.3. MORPHOLOGIE ET STRUCTURE.....	IV-133
IV.B.3.a. Résultats de Microscopie	IV-133
IV.B.3.b. Ordre à grande distance (diffraction des rayons X)	IV-137
IV.B.3.c. Ordre local (Résonance magnétique nucléaire)	IV-139
IV.B.4. SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES.....	IV-143
IV.B.4.a. Etude par absorption infra rouge	IV-143
IV.B.4.b. Analyse Raman	IV-146
IV.B.5. PROPRIETES DES CENTRES PARAMAGNETIQUES.....	IV-151
IV.B.5.a. Densité en centres paramagnétiques	IV-151
IV.B.5.b. Nature des centres paramagnétiques	IV-153

IV.B.5.c. Bilan de l'étude par RPE	IV-156
<b>IV.C. MISE AU POINT DES FILMS MINCES SiC/POLYMERE</b>	<b>IV-157</b>
IV.C.1. RESULTATS DE LA DISPERSION DANS L'EAU	IV-158
IV.C.1.a. Protocole de dispersion et résultats	IV-158
IV.C.1.b. Dispersion aqueuse utilisant un dispersant polymérique	IV-161
IV.C.1.c. Effet de la concentration	IV-163
IV.C.1.d. Stabilité	IV-164
IV.C.2. DISPERSION DES SOLUTIONS SiC/POLYMERE/SOLVANT	IV-165
IV.C.2.a. Résultats de dispersion du système SiC/polymère/solvant	IV-166
IV.C.2.b. Bilan des mesures par granulométrie	IV-174
IV.C.3. DEPOTS DES FILMS MINCES HYBRIDES	IV-175
IV.C.3.a. Paramètres de dépôt par spin-coating	IV-175
IV.C.3.b. Paramètres des films minces	IV-177
IV.C.3.c. Microscopie sur les composites hybrides	IV-178
IV.C.4. BILAN SUR L'ELABORATION DES FILMS MINCES	IV-179
<b>IV.D. PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DES COMPOSITES</b>	<b>IV-180</b>
IV.D.1. FONCTIONNALITE ELECTRO-OPTIQUE DES FILMS MINCES	IV-180
IV.D.1.a. Paramètres électro-optiques du premier ordre $r_e$	IV-182
IV.D.1.b. Optimisation des paramètres expérimentaux de poling	IV-182
IV.D.1.c. Paramètres électro-optiques du second ordre $B_e$	IV-185
IV.D.2. CONTRIBUTIONS ELASTO-OPTIQUES	IV-186
IV.D.2.a. Mesures en fréquence	IV-186
IV.D.2.b. Mesures sur le système modèle PMMA/DR1	IV-188
IV.D.2.c. Influence du système de serrage	IV-190
IV.D.2.d. Influence de l'espaceur	IV-192
IV.D.2.e. Bilan sur l'influence de la géométrie	IV-194
IV.D.3. INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	IV-195
IV.D.3.a. Effet de la concentration	IV-195
IV.D.3.b. Effet de l'état de surface et de la structure des particules	IV-201
IV.D.3.c. Influence de la matrice hôte	IV-206
IV.D.3.d. Stabilité dans le temps	IV-210
<b>IV.E. CONCLUSION ET DISCUSSION</b>	<b>IV-212</b>

---

**CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

**215**

---

<b>ANNEXES</b>	<b>223</b>
<hr/> <hr/>	
ANNEXE 1 : MILIEU FAIBLEMENT ORIENTE – CALCUL DE $\chi_{ijk}^{(2)}$	225
ANNEXE 2 : LA MESURE DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES	228
ANNEXE 3 : DESCRIPTION DES EFFETS ELASTO-OPTIQUES	234
ANNEXE 4 : LES POLYTYPES SIC	239
ANNEXE 5 : TRANSMISSION DU MONTAGE DE SENARMONT	241
ANNEXE 6 : PLANS DU SUPPORT A 45° A BRIDE	246
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>247</b>
<hr/> <hr/>	
<b>LISTE DES PUBLICATIONS</b>	<b>263</b>
<hr/> <hr/>	
<b>RESUMES de thèse (français – anglais)</b>	<b><i>Dos</i></b>
<hr/> <hr/>	

**LISTE DES PRINCIPALES ABREVIATIONS :**

BET	Brunauer, Emmett, Teller (théorie associée à la mesure de surface spécifique)
bs	brute de synthèse
$d_l$	Diamètre moyen des agrégats en suspension estimé par SCP
$d_s$	Diamètre moyen des petites particules en suspension estimé par SCP
DM	Dynamique moléculaire
DRX	Diffraction des rayons X
DTI	Distribution de taille en intensité
DTN	Distribution de taille en nombre
DTV	Distribution de taille en volume
EO	Electro-optique
ITO	« Indium Tin oxyde » : électrode transparente d'oxyde d'indium dopé à l'étain
IR	Infra-rouge
MET	Microscopie électronique à transmission
PC	Poly(bisphénol A carbonate)
PMMA	Poly(méthylméthacrylate)
PVK	Poly(N-vinylcarbazole)
RDM	Régulateur de débit massique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RMS	Fonction « écart quadratique moyen »
RPE	Résonance paramagnétique électronique
SCP	Spectroscopie à corrélation de photons
SiC	Carbure de silicium
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultra violet
$Z_{ave}$	Diamètre moyen des distributions de taille en intensité estimé par SCP

## **INTRODUCTION GENERALE**



## **INTRODUCTION GENERALE**

---

---

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et régulier. A partir de méthodes de synthèse variées, il est en effet possible de réaliser des architectures diverses présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules...). Les propriétés physiques de ces nanomatériaux, aussi bien d'un point de vue mécanique, électronique ou optique, peuvent différer notablement de celles de la matière sous forme massive. En particulier, de profonds bouleversements ont été prédits et observés concernant les propriétés dans le domaine de l'optique linéaire et non linéaire. Pour une classe de matériaux tels que les semi-conducteurs sous forme de nanocristaux, ces modifications de propriétés peuvent être ajustées par la taille des cristallites [Alivisatos96] et par leur structure. Il est ainsi possible de modifier les excitations et absorptions caractéristiques par des effets de confinement. De plus, en raison d'une surface spécifique importante à cette échelle de taille, la surface externe des nanocristaux contribue de façon prépondérante aux propriétés physiques des particules.

Depuis une période récente et pour exploiter les propriétés de ces nanocristaux, on assiste au développement de composites hybrides utilisant une matrice organique ou inorganique et incorporant des nanocristallites. Les applications visées concernent des procédés pour la photo- ou l'électroluminescence, ainsi que l'élaboration de matériaux photoréfractifs ou électro-optiques. C'est cette dernière fonctionnalité que nous avons cherché à exploiter par l'association de nanocristallites de carbure de silicium avec une matrice polymère.

Dans le domaine des matériaux électro-optiques, la mise au point de fibres optiques à faibles pertes depuis le début des années 70 a permis l'émergence des télécommunications par voie optique. On assiste depuis au développement régulier de systèmes fonctionnels adaptés au transport optique de l'information. Dans ce contexte et pour répondre aux contraintes technologiques, la demande en composants spécifiques à hautes performances de taille réduite et d'un faible coût n'a cessé de croître. L'effort de recherche sur les matériaux à propriétés non linéaires, jusqu'alors principalement restreint aux matériaux inorganiques, s'est ainsi porté sur le développement de matériaux organiques, compatibles avec une mise en œuvre aisée et peu coûteuse. En étroite relation avec la mise au point de ce nouveau type de matériaux, l'ingénierie moléculaire a permis l'obtention de molécules présentant de fortes hyperpolarisabilités du deuxième et troisième ordre pour des applications spécifiques variées, rendues possibles par la grande flexibilité des structures envisageables. La structuration des ces molécules dans des polymères amorphes, puis leur incorporation par voie chimique dans la structure même des polymères, a permis la création d'effets non linéaires importants et stables. Ainsi, des applications en modulation électro-optique ont été illustrées par la mise au

point de systèmes organiques « guest-host » intégrés, basés sur une structuration en guide d'onde compatible avec la technologie du silicium. Leurs performances s'avèrent comparables, voire meilleures, que celles des cristaux traditionnels, avec des bandes passantes élevées (plus de 100GHz dans certains cas) et une grande facilité d'intégration dans des procédés optoélectroniques.

Dans ce contexte, le but de ce travail est d'exploiter les propriétés non-linéaires de matrices hybrides à base de carbure de silicium nanocristallin, dans le but de réaliser des modulateurs électro-optiques aux performances équivalentes à celles des cristaux traditionnels. Cette approche peut permettre de tirer profit aussi bien des propriétés spécifiques des nanocristaux inorganiques, que de leur interaction avec la matrice hôte organique. En effet, le carbure de silicium (SiC) s'avère être un bon candidat pour des applications variées en raison de son polytypisme et de ses propriétés mécaniques et thermiques. D'un gap électronique variant de 2.2 à 3.3 eV en fonction du polytype, le SiC constitue un matériau de choix pour des applications en électronique de puissance notamment. Plus spécifiquement, les propriétés non linéaires du SiC, jusqu'alors assez peu exploitées dans des systèmes fonctionnels, ont fait l'objet d'études expérimentales exhaustives et théoriques concernant les susceptibilités du second ordre (1991-1996).

Depuis, des nanocristaux de SiC à propriétés bien contrôlées ont été obtenus, notamment par pyrolyse laser. Leur structuration avec un polymère hôte permet d'envisager des propriétés améliorées exploitables dans une grande variété d'applications. Les premières structurations des nanocristaux SiC dans une matrice organique polymère ont permis de montrer l'existence d'une réponse non linéaire par la génération de seconde harmonique [Kityk00c] et par la caractérisation électro-optique [Bouclé02].

S'appuyant sur ces études préliminaires, ce travail propose la réalisation et la caractérisation d'un matériau hybride SiC/polymère à propriétés électro-optiques améliorées. La méthode de structuration est choisie afin d'aboutir à un procédé simple, peu coûteux et compatible avec les contraintes imposées par l'application potentielle du matériau en tant que modulateur électro-optique.

Afin de comprendre l'origine des effets non linéaires dans ce système hybride particulier, différents échantillons de nanocristaux de SiC, se différenciant par leur taille (de 13 à 40 nm), leur composition chimique et leur état de surface ont été synthétisés par pyrolyse laser. De même, les matrices organiques hôtes ont été choisies en fonction de leur activité électrique. Le poly(méthylméthacrylate) (PMMA), souvent utilisé dans les matériaux organiques pour l'optique, constituera la matrice de référence utilisée principalement dans ce travail. Le choix d'une matrice photoconductrice de poly(N-vinylcarbazole) (PVK) de nature différente à la première permettra une comparaison directe avec le PMMA, illustrant l'effet de la matrice hôte sur la réponse non linéaire du composite. Enfin, de même nature chimique

mais présentant de meilleures propriétés thermiques, mécaniques et optiques que le PMMA, le poly(bisphénol A carbonate) (PC) constitue la troisième matrice utilisée au cours de cette étude. Ce manuscrit s'articule en quatre parties principales.

La Partie I est dédiée à la présentation des effets électro-optiques considérés et au formalisme théorique permettant de les quantifier. Après un rappel général sur l'interaction non linéaire d'une onde électromagnétique avec la matière, seront présentés les effets Pockels, Kerr et élasto-optiques, ainsi qu'une introduction aux effets non linéaires dans les milieux organiques. En particulier, la stabilité de la réponse non linéaire sera discutée, de même que l'étape d'orientation des centres actifs du matériau (chromophores), indispensable à l'observation d'effets non linéaires du second ordre. Une revue des différentes classes de matériaux électro-optiques, suivie d'une bibliographie sur les matériaux hybrides organiques/inorganiques pour les applications non linéaires seront ensuite présentées. L'étude se focalisera alors sur les systèmes à base de SiC, dont les propriétés seront illustrées au travers de résultats de simulations numériques sur le système SiC/PMMA.

La partie II décrit les étapes d'élaboration des matériaux hybrides SiC/polymère. L'étude présentera dans un premier temps la méthode de synthèse des nanoparticules SiC par pyrolyse laser, procédé permettant un contrôle des propriétés chimiques, morphologiques et structurales des nanoparticules. En second lieu, la stratégie de structuration des nanoparticules dans le matériau hybride est abordée. Celle-ci nécessite la mise en solution des nanopoudres afin d'aboutir à des suspensions précurseurs homogènes et stables avec le polymère dissout. La procédure de dépôt des films composites à partir de ces solutions initiales SiC/polymère/solvant est ensuite décrite, de même que tous les impératifs nécessaires à l'obtention de films minces de qualité optique. Pour finir, les étapes de structuration du composant final seront présentées. Elles comportent le recuit thermique des films, l'ajout de la seconde électrode et la procédure d'alignement nécessaire pour l'obtention d'un milieu non-centrosymétrique.

La Partie III est consacrée à la présentation des différentes méthodes de caractérisation. Un premier paragraphe décrit les techniques courantes utilisées pour sonder la composition, la morphologie et la structure des échantillons de nanopoudres SiC. Une description de la mesure des épaisseurs et indices de réfraction des films minces par interférométrie optique sera ensuite présentée. Nous verrons de plus comment cette technique peut permettre de caractériser la géométrie particulière de nos échantillons. D'autre part, la qualité de la dispersion des nanoparticules de SiC dans les solutions de polymère dissout, qui conditionne la qualité du matériau final, nécessite l'utilisation d'une technique particulière de granulométrie : la spectroscopie à corrélation de photons (SCP). Une description de la

méthode et de la procédure de mesure appliquée à l'exemple de la dispersion de particules de SiC dans l'eau permettra d'en souligner les contraintes.

Enfin, le montage expérimental utilisé pour la caractérisation des propriétés électro-optiques des échantillons sera présenté. Le choix de la technique s'avère assujéti aux contraintes découlant de l'utilisation de films minces organiques. En effet, d'un seuil de claquage bas, la structure des échantillons ne permet pas l'application de champs électriques statiques intenses, et l'adaptation d'une technique couramment utilisée, basée sur le montage polarimétrique de Sénarmont, sera présentée.

La partie IV de ce travail contient l'ensemble des résultats expérimentaux associés à cette étude. En particulier, les propriétés des nanoparticules de SiC seront présentées et discutées, permettant de mettre en avant leurs spécificités : influence du rapport C/Si sur l'état de surface, nature et concentration des centres paramagnétiques, etc. La mise en suspension des particules, qui constitue une étape cruciale du procédé d'élaboration, sera ensuite évaluée au travers des résultats de granulométrie par SCP. Dans un premier temps dédiée aux suspensions aqueuses de SiC, cette partie permettra de mettre en évidence le rôle prépondérant de l'état de surface des grains sur le comportement en solution des particules.

Finalement, les résultats des mesures électro-optiques seront présentés, par la détermination des coefficients Pockels et Kerr effectifs. L'étude des différents systèmes SiC/polymère mettra en avant l'effet de l'incorporation des nanoparticules sur le comportement électro-optique des films minces. De plus, l'utilisation de différentes configurations (échantillons structurés en sandwich, présence d'une couche d'espaceur...) permettra de quantifier la part des contributions élasto-optiques sur la réponse globale des composites. Une comparaison des réponses électro-optiques à différentes concentrations en particules et en utilisant différents polymères sera ensuite menée afin de décrire et comprendre l'origine de l'effet non linéaire du système hybride. Complété par une étude de la stabilité de la réponse électro-optique dans le temps, l'ensemble des résultats doit permettre d'évaluer les performances électro-optique des films minces SiC/polymère.

**PARTIE I : DESCRIPTION DES EFFETS ELECTRO-  
OPTIQUES ET REVUE SUR LES MATERIAUX NON  
LINEAIRES**



## I.A. INTRODUCTION

---

Ce travail ambitionne l'élaboration et l'étude d'un matériau hybride SiC/polymère à propriétés électro-optiques (EO) améliorées – c'est à dire à propriétés non linéaires – par l'association de nanocristaux inorganiques de SiC avec une matrice hôte polymère.

Cette première partie porte sur la description théorique des effets non linéaires et de l'effet électro-optique en particulier. Ce chapitre va permettre d'introduire les coefficients effectivement mesurés au cours de ce travail, ainsi que les classes de matériaux dans lesquels l'effet électro-optique est exploité : cristaux inorganiques, polymères, systèmes « guest-host », etc. La suite de cette partie est constituée d'une revue sur les propriétés non linéaires des systèmes hybrides organique/inorganiques, puis l'étude se focalisera sur les systèmes à base de SiC. Pour ce faire, les effets non linéaires associés au SiC massif, puis sous forme de nanocristaux, seront décrits, de même que les premiers résultats sur des systèmes hybrides à base de nanocristaux SiC. L'étude s'appuiera alors sur deux séries de résultats de simulation numérique illustrant les interactions entre les deux constituants introduites par la structuration et les effets de l'interface SiC-polymère.

## I.B. LA MODULATION ELECTRO-OPTIQUE

---

### I.B.1. INTRODUCTION AUX EFFETS ELECTRO-OPTIQUES

D'un point de vue microscopique, un matériau est constitué d'atomes ou de molécules. L'application d'un champ électrique associé à une onde électromagnétique sur le milieu a pour effet d'induire une réorganisation électronique représentée par des dipôles oscillants microscopiques  $\vec{\mu}$  – encore appelés dipôles moléculaires. L'existence de tels dipôles induit à l'échelle macroscopique l'apparition d'une polarisation  $\vec{P}$  rendant compte de la réponse du milieu à l'application du champ électrique oscillant. Dans la plupart des phénomènes courants, et compte tenu des amplitudes des sources de champ électromagnétique conventionnelles (soleil, lampes à incandescence...), la relation liant le champ électrique et la polarisation créée dans le milieu est linéaire, rendant compte de l'absorption du milieu et de sa capacité à propager la lumière.

Néanmoins, avec l'avènement des sources laser depuis les années 1960, les amplitudes du champ électrique associé à l'onde lumineuse deviennent du même ordre de grandeur que le champ de cohésion de la matière, permettant l'apparition de termes supplémentaires dans la polarisation. L'observation d'effets non linéaires traduit alors une modification de la réponse du milieu soumis aux champs intenses. D'un point de vue microscopique, les distributions de charges n'oscillent plus seulement en phase avec l'onde incidente, mais jouent le rôle de

termes sources, induisant l'apparition de fréquences multiples. Ces modifications traduisent le comportement non linéaire de la matière et permettent l'interaction entre différentes ondes jusqu'alors indépendantes.

Parmi les effets non linéaires, les effets EO constituent une classe particulière d'effets pour lesquels la matière interagit avec un champ électrique statique  $\vec{E}$  de forte amplitude. La polarisation macroscopique induite par l'action du champ se traduit par une variation  $\Delta\epsilon$  de la permittivité diélectrique  $\epsilon$  du milieu. Les effets EO correspondent ainsi à la variation de la permittivité haute fréquence du milieu sous l'action d'un champ électrique statique de forte amplitude. D'un point de vue de l'onde optique, la permittivité diélectrique s'exprime en fonction de l'indice de réfraction  $n$  du milieu et de la permittivité diélectrique du vide  $\epsilon_0$  :

$$\epsilon = \epsilon_0 n^2$$

La variation de permittivité  $\Delta\epsilon$  se traduit alors par une variation  $\Delta n$  de l'indice de réfraction du milieu :

$$\Delta\epsilon = 2\epsilon_0 n\Delta n$$

Les effets électro-optiques sont généralement représentés en utilisant l'imperméabilité diélectrique du milieu définie par :

$$B = \frac{1}{n^2}$$

De sorte qu'une variation de l'indice de réfraction du milieu soit équivalente à une variation de l'imperméabilité diélectrique. Dans le cadre des effets non linéaires, cette dernière s'exprime par un développement en série du champ électrique statique  $E$  appliqué :

$$\begin{aligned}\Delta B &= \Delta B^{(1)} + \Delta B^{(2)} + \dots \\ \Delta B &= rE + RE^2 + \dots\end{aligned}$$

Le terme au premier ordre en champ électrique  $\Delta B^{(1)} = rE$  correspond à l'effet EO linéaire ou effet « Pockels », représenté par le coefficient Pockels  $r$ . Le terme quadratique (ou du second ordre)  $\Delta B^{(2)} = RE^2$  correspond à l'effet « Kerr », représenté par le coefficient  $R$ .

Pour les milieux présentant un centre de symétrie, la variation d'imperméabilité diélectrique – ou de la même façon la variation de l'indice de réfraction – doit être la même pour une direction du champ électrique et pour la direction opposée. Ainsi, l'effet EO du premier ordre ou effet Pockels est observable seulement dans les matériaux non-

centrosymétriques. A l'opposé, l'effet Kerr de nature quadratique existe dans les milieux isotropes comme dans les milieux non-centrosymétriques.

Les effets Pockels et Kerr correspondent à des effets EO purs, où la variation de permittivité diélectrique est une conséquence directe de l'application du champ électrique statique. Ces effets, dont l'origine correspond à un réarrangement électronique à l'échelle microscopique, sont décrits de façon détaillée au cours de cette première partie. Dans le cadre de ce travail, le rôle de l'incorporation des nanoparticules de SiC dans la matrice hôte sur la réponse EO des composites SiC/polymère peut ainsi permettre d'apporter des éléments de réponse sur l'organisation microscopique et l'interaction des nanoparticules avec le polymère.

A côté des effets EO d'origine électronique, la caractérisation complète du système SiC/polymère nécessite la prise en compte des contributions indirectes à la variation de l'indice de réfraction. En effet, un champ électrique statique  $E$  appliqué sur un matériau est susceptible de le déformer, permettant l'apparition d'une variation indirecte d'imperméabilité diélectrique. Si les notations «  $eo$  » et «  $el$  » désignent respectivement les effets EO directs (effets Pockels et Kerr) et indirects, la variation d'imperméabilité diélectrique totale s'exprime alors par :

$$\Delta B = \Delta B^{eo} + \Delta B^{el}$$
$$\text{Avec } \Delta B^{eo} = rE + RE^2$$

Les effets indirects correspondent aux effets élasto-optiques, qui, de la même façon que les effets EO directs, induisent des contributions au premier et au second ordre dans le développement de la variation d'imperméabilité diélectrique du milieu :

$$\Delta B^{el} = aE + AE^2$$

Le terme au premier ordre correspond à l'effet piézo-optique inverse, c'est à dire l'apparition d'une déformation du matériau par application du champ électrique. De façon indirecte, cette déformation induit une variation de permittivité diélectrique du milieu. Le terme au second ordre en  $AE^2$  contient l'effet d'électrostriction, ainsi que l'effet d'attraction des électrodes dans le cas où le champ électrique est créé par l'application d'une tension électrique entre deux électrodes associées à l'échantillon. Ces deux derniers effets induisent une déformation du milieu dont l'expression présente une dépendance quadratique en fonction du champ électrique appliqué. La Figure I-1 présente de façon schématique la réponse d'un matériau à l'application d'un champ électrique statique de forte intensité.

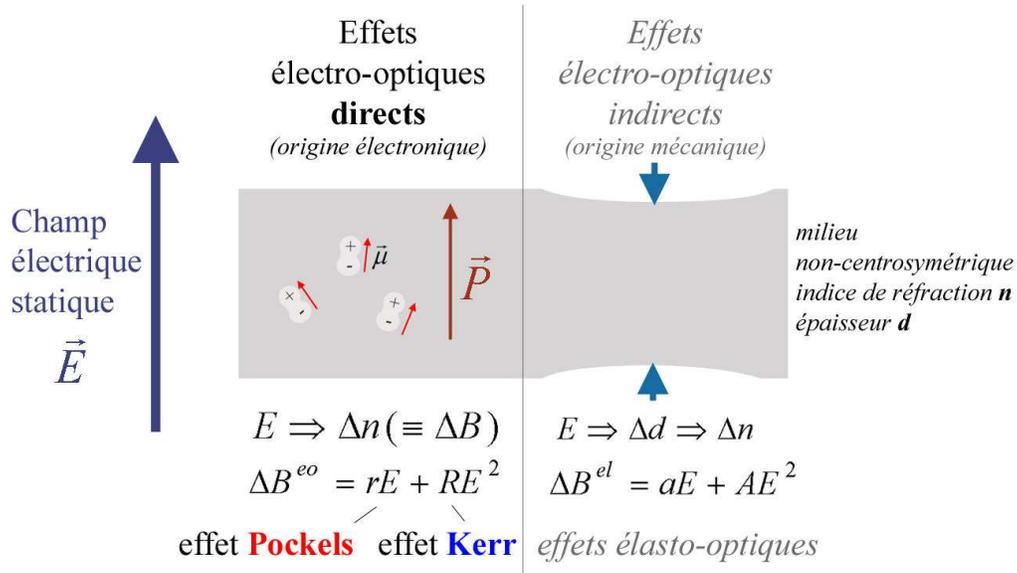


Figure I-1 : Effets électro-optiques directs et indirects

Les premiers paragraphes de ce chapitre présentent la description théorique relative aux effets EO directs, par les expressions du dipôle moléculaire et de la polarisation macroscopique. Ces différentes notions permettront d'introduire les hyperpolarisabilités moléculaires et susceptibilités non linéaires à la base des phénomènes EO. La considération de l'origine électronique de ces phénomènes permettra d'introduire la notion de non-centrosymétrie comme condition nécessaire à l'observation d'une modulation EO linéaire dans le système SiC/polymère, de structure similaire aux matériaux organiques dopés par des molécules non linéaires. Une description phénoménologique des contributions élasto-optiques sera de plus présentée.

## I.B.2. LES EFFETS NON LINEAIRES

[Born59, Huard93, Bruhat96, Sauter96]

### I.B.2.a. Dipôle moléculaire et Polarisation de la matière

D'une façon générale, l'action d'une onde électromagnétique sur un milieu diélectrique induit une réorganisation microscopique des charges, représentée classiquement par l'apparition d'un dipôle moléculaire  $\vec{\mu}$ . Dans la plupart des cas, le dipôle moléculaire s'exprime par une relation linéaire en champ électrique. Néanmoins, dans le cadre des effets non linéaires, un développement à un ordre supérieur est rendu nécessaire par les fortes intensités de l'onde électromagnétique.

Soit  $\vec{E}^\omega = \vec{E}_r^\omega e^{-i(\omega\vec{k}\cdot\vec{r})}$ , le champ électrique de pulsation  $\omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{k} = (\omega/c)\vec{s} = (2\pi n/\lambda)\vec{s}$  associé à l'onde électromagnétique appliquée sur le milieu.  $\vec{E}_r^\omega$  correspond à l'amplitude de l'onde,  $\vec{s}$  est un vecteur unitaire colinéaire au vecteur d'onde,  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde dans le vide, et  $n$  correspond à l'indice de réfraction du milieu dans la direction considérée. Soit (OXYZ), le repère microscopique associé au dipôle moléculaire  $\vec{\mu}$ , et «  $I, J, K, L$  » des indices parcourant les directions associées OX, OY et OZ désignées par les valeurs  $I, J, K, L = 1, 2$  et  $3$  respectivement (par convention, le repère macroscopique du laboratoire est désigné par (Oxyz), et représenté par les indices  $i, j, k, l = 1, 2$  et  $3$  correspondant aux axes Ox, Oy et Oz respectivement).

L'interaction non linéaire de la matière avec l'onde électromagnétique s'exprime à l'aide d'un développement de la composante  $\mu_I$  du dipôle moléculaire<sup>1,2</sup> :

$$\mu_I = \mu_I^0 + \varepsilon_0 \alpha_{IJ}(-\omega_1; \omega_1) E_J^I + \varepsilon_0 \beta_{IJK}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_J^I E_K^I + \varepsilon_0 \gamma_{IJKL}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_J^I E_K^I E_L^I + \dots \quad (I-1)$$

Dans cette expression,  $\varepsilon_0$  correspond à la permittivité diélectrique du vide et  $\mu_I^0$  est la composante  $I$  du dipôle statique moléculaire éventuellement non nul. Le champ électrique impliqué  $\vec{E}^I$  correspond au champ local ou champ de Lorentz. En effet, du fait de son environnement local, la valeur effective du champ électrique dans lequel baigne l'atome diffère sensiblement de la valeur du champ électrique extérieur appliqué. Dans le cas général, le champ de Lorentz s'exprime en fonction du champ macroscopique extérieur à partir des facteurs de champ locaux  $f_{Ij}^\omega$  ou facteurs de Lorentz :

$$E_I^I = f_{Ij}^\omega E_j^\omega \quad (I-2)$$

A la fréquence optique  $\omega$ , les facteurs de champ locaux s'expriment à l'aide de la formule de Lorentz-Lorentz :

$$f^\omega = \frac{n_\omega^2 + 2}{3}$$

<sup>1</sup> Par convention, les sommations sur les indices consécutifs sont sous-entendues (règle de sommation d'Einstein). Ainsi, l'écriture  $a_i = B_{ij} c_j$  est équivalente à  $a_i = \sum_{j=1}^3 B_{ij} c_j$

<sup>2</sup> Dans l'espace des fréquences

Avec  $n_\omega$ , l'indice de réfraction à la fréquence optique.

Dans l'expression (I-1), le terme  $\alpha_{IJ}(-\omega_1; \omega_1)$  correspond à la polarisabilité linéaire de l'atome ou de la molécule considérée et dans le cas général, prend la forme d'un tenseur de rang deux.  $\beta_{IJK}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$  et  $\gamma_{IJKL}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$  correspondent aux hyperpolarisabilités quadratiques et cubiques respectivement, définies dans le repère microscopique associé à la molécule considérée<sup>3</sup>.

L'existence de dipôles moléculaires génère à l'échelle macroscopique une polarisation  $\bar{P}$  du milieu. Dans le repère du laboratoire (Oxyz), celle-ci s'exprime par :

$$\bar{P} = N \langle \bar{\mu} \rangle \quad (I-3)$$

$N$  représente la densité volumique de dipôles moléculaires. La notation «  $\langle \rangle$  » désigne la moyenne sur l'orientation des  $N$  dipôles moléculaires élémentaires. D'une façon similaire à l'expression de  $\bar{\mu}$ , la polarisation peut s'exprimer dans l'espace des fréquences comme un développement en série du champ électrique appliqué (on se place dans le repère du laboratoire et on considère que le matériau ne subit pas de modifications irréversibles sous l'action du champ électrique). Les composantes de  $\bar{P}$  sont alors données par :

$$P_i = P_i^0 + \varepsilon_0 \left( \chi_{ij}^{(1)}(-\omega_1; \omega_1) E_j^\omega + \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j^\omega E_k^\omega + \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega \right) + \dots \quad (I-4)$$

$\bar{P}^0$  représente la polarisation statique du milieu, si elle existe. Cette relation fait intervenir les tenseurs de susceptibilités linéaires  $\chi_{ij}^{(1)}$  et non linéaires  $\chi_{ijk}^{(2)}$ ,  $\chi_{ijkl}^{(3)}$ . Les exposants entre parenthèses correspondent à l'ordre du développement en champ électrique. Les susceptibilités non linéaires expriment la possibilité pour des ondes électromagnétique se propageant dans le milieu de se « mélanger ». Les dipôles microscopiques sont alors susceptibles de rayonner à des fréquences différentes de l'onde incidente et agissent comme termes sources dans les équations de propagation. Suivant les fréquences des ondes optiques

---

<sup>3</sup> Les arguments entre parenthèses  $(-\omega_T; \omega_1, \omega_2, \omega_3 \dots)$  sont ajoutés par convention, et permettent de caractériser de façon rapide l'interaction non linéaire au sein de la matière. Le terme  $\omega_T$  est ajouté de sorte que  $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 \dots - \omega_T = 0$ . Les pulsations  $\omega_1, \omega_2, \omega_3 \dots$  correspondent aux différentes fréquences impliquées dans l'interaction non linéaire.

impliquées, les phénomènes de génération de seconde harmonique (représenté par le tenseur de susceptibilité  $\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1)$ ), de rectification optique ( $\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega_1, -\omega_1)$ ) ou encore de génération de troisième harmonique ( $\chi_{ijkl}^{(3)}(-3\omega_1; \omega_1, \omega_1, \omega_1)$ ) sont couramment observés<sup>4</sup>.

Les tenseurs de susceptibilités présentent des propriétés de symétrie particulières suivant leur parité. De façon générale, ils possèdent une invariance par permutation deux à deux des fréquences impliquées et des indices correspondants. Ainsi :

$$\begin{aligned}\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) &= \chi_{jik}^{(2)}(\omega_1; -\omega_3, \omega_2) \\ \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) &= \chi_{jikl}^{(3)}(\omega_1; -\omega_4, \omega_2, \omega_3)\end{aligned}$$

De plus, si les fréquences impliquées se situent loin des fréquences de résonance du système – c'est à dire loin des fréquences d'absorption – les tenseurs  $\chi_{ijk}^{(2)}$  et  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  sont indépendants de l'ordre dans lequel les champs interagissent avec le milieu [Kleinman62]. De cette façon, les permutations sur tous les indices sont possibles, indépendamment des fréquences impliquées. Par exemple, pour le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre 2, on peut écrire :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)}$$

➤ *Les effets électro-optiques*

Les effets EO constituent une classe particulière des effets non linéaires pour lesquels l'interaction avec la matière a lieu entre une onde optique à haute fréquence et un champ électrique statique  $\vec{E}$ . Les composantes de la polarisation s'expriment alors par :

$$P_i = P_i^0 + \varepsilon_0 \left( \underbrace{\chi_{ij}^{(1)}(-\omega; \omega)}_{\text{Terme Pockels}} + \underbrace{\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; 0, \omega)}_{\text{Terme Kerr}} E_k + \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega) E_k E_l \right) E_j^\omega \quad (I-5)$$

Le milieu est dans ce cas considéré non linéaire par rapport au champ électrique statique  $\vec{E}$  de forte intensité, mais linéaire par rapport à l'onde de fréquence optique  $\vec{E}^\omega$ . Dans l'équation (I-5), le terme linéaire en champ électrique statique correspond à l'effet

---

<sup>4</sup> On note que certains auteurs ajoutent des facteurs multiplicatifs entiers aux termes de susceptibilité, reflétant le nombre de dégénérescences induites par permutation des champs. D'autres préfèrent inclure ces facteurs dans la définition des susceptibilités. Ces distinctions sont importantes d'un point de vue expérimentale pour comparer des valeurs de susceptibilités non linéaires estimées par différents auteurs.

Pockels et fait intervenir la susceptibilité non linéaire  $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; 0, \omega)$ . Le terme quadratique en champ électrique statique faisant intervenir la susceptibilité  $\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$  correspond à l'effet Kerr<sup>5</sup>.

On note que le terme Pockels n'est observable que dans les matériaux non-centrosymétriques du fait qu'un changement de signe du champ électrique statique appliqué induit un effet non linéaire de signe opposé, incompatible avec une centrosymétrie du milieu.

Les relations (I-1), (I-3) et (I-5) permettent d'exprimer les tenseurs de susceptibilité en fonction des propriétés microscopiques du milieu :

$$P_i^0 = N \langle \mu_i^0 \rangle$$

$$\chi_{ij}^{(1)}(-\omega; \omega) = N \langle \alpha_{IK}(-\omega; \omega) f_{KJ} \rangle = N \langle \alpha_{IJ}^*(-\omega; \omega) \rangle$$

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; 0, \omega) = N \langle \beta_{IMN}(-\omega; 0, \omega) f_{MJ} f_{NK} \rangle = N \langle \beta_{IJK}^*(-\omega; 0, \omega) \rangle \quad (I-6)$$

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega) = N \langle \gamma_{IMNP}(-\omega; 0, 0, \omega) f_{MJ} f_{NK} f_{PL} \rangle = N \langle \gamma_{IJKL}^*(-\omega; 0, 0, \omega) \rangle \quad (I-7)$$

Les notations avec le symbole « \* » signifient que les corrections dues au champ local sont prises en compte. Ainsi, les susceptibilités non linéaires correspondent à la moyenne spatiale des hyperpolarisabilités moléculaires. L'orientation des dipôles de la matière est alors un élément déterminant pour observer une réponse non linéaire du second ordre. Les cristaux, présentant une structure ordonnée, sont adaptés à l'observation d'effets non linéaires importants du fait de la périodicité du réseau. En revanche, un milieu dans lequel les centres polarisables sont susceptibles d'être distribués aléatoirement présente un caractère centrosymétrique. C'est le cas notamment pour les systèmes organiques dopés par des molécules non linéaires, de même que pour le système SiC/polymère étudié au cours de ce travail. Un alignement des dipôles moléculaires est ainsi nécessaire pour qu'une réponse non linéaire du premier ordre soit observable. Cet alignement – désigné par le terme de « poling » – est réalisé classiquement par l'application d'un champ électrique statique extérieur sur le système [Williams84]. Sous l'action du champ de poling  $\vec{E}_p$ , les dipôles moléculaires ont tendance à s'aligner, brisant la centrosymétrie du milieu et permettant l'observation d'une

---

<sup>5</sup> On remarque que le terme Pockels est un terme linéaire en champ statique, et un terme non linéaire d'ordre deux d'un point de vue général décrit par l'équation (I-4). De la même façon, l'effet Kerr est un effet électro-optique d'ordre deux par rapport au champ statique, mais néanmoins un effet non linéaire du troisième ordre d'un point de vue général.

susceptibilité macroscopique du second ordre non nulle. La procédure de poling appliquée aux matériaux non linéaires organiques sera décrite plus précisément au cours des paragraphes suivants. D'autre part, le calcul des susceptibilités non linéaires du second ordre  $\chi_{113}^{(2)}$  et  $\chi_{333}^{(2)}$  pour un milieu faiblement orienté par poling est présenté en Annexe 1, illustrant l'origine microscopique de la réponse non linéaire d'ordre 2 et le rôle de l'hyperpolarisabilité moléculaire  $\beta_{ijk}$ .

#### I.B.2.b. Variation de permittivité diélectrique induite

A l'échelle microscopique, comme à l'échelle macroscopique, les phénomènes non linéaires modifient les propriétés électriques de la matière. Le champ électrique résultant à l'échelle du matériau comporte un terme du au champ électrique extérieur appliqué, et un terme de polarisation  $\vec{P}$  comportant des contributions non linéaires. On représente ce champ global par le vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$  qui s'exprime sous la forme :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}^\omega + \vec{P} = \epsilon \vec{E}^\omega \quad (I-8)$$

D'une façon générale, les vecteurs déplacement et champ électrique ne sont pas colinéaires, du fait des propriétés de symétrie du milieu considéré. La permittivité diélectrique  $\epsilon$  s'exprime sous la forme d'un tenseur de rang 2, dont les composantes décrivent les propriétés diélectriques du milieu en fonction de la direction considérée :

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^r = \epsilon_0 n_{ij}^2 \quad (I-9)$$

$\epsilon_{ij}^r$  correspond aux composantes du tenseur de permittivité diélectrique relative.

L'expression de l'indice de réfraction  $n_{ij}$  n'est valide que dans le repère où le tenseur de permittivité diélectrique est diagonal. Ce repère constitue le repère propre diélectrique du milieu, et les indices  $i, j = 1, 2$  et  $3$  définissent alors les directions propres Ox, Oy et Oz respectivement.

L'interaction non linéaire du milieu avec le champ statique  $\vec{E}$  de forte intensité se caractérise par une modification de la permittivité diélectrique  $\epsilon$  du milieu. Cette variation de la permittivité diélectrique se déduit de l'expression du déplacement électrique défini par (I-8) et de l'expression de la polarisation non linéaire (I-5) :

$$\Delta\epsilon_{ij}(E) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_k + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_k E_l = \Delta\epsilon_{ij}^{(1)} + \Delta\epsilon_{ij}^{(2)} \quad (I-10)$$

Terme Pockels                      Terme Kerr

Ainsi, les effets EO du premier ordre (terme Pockels) et du second ordre (terme Kerr) se caractérisent par une modification de la permittivité haute fréquence du milieu sous l'action d'un champ électrique statique. On note que d'après la relation (I-9), la variation de la permittivité diélectrique est équivalente à une variation de l'indice de réfraction du milieu dans la direction de propagation considérée :

$$\Delta\epsilon_{ij} = 2\epsilon_0 n_{ij} \Delta n_{ij}$$

### I.B.2.c. Définition des tenseurs Pockels et Kerr

De façon générale, les propriétés optiques du milieu, considéré anisotrope, sont décrites par l'ellipsoïde des indices. Celui-ci s'exprime à partir de l'imperméabilité diélectrique relative définie par :

$$B_{ij} \epsilon_{jk}^r = \delta_{ik} \quad (I-11)$$

soit  $B_{ij} = \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij}$  (valide dans le repère propre diélectrique)

L'application du champ électrique statique de composantes  $E_i$  se traduit par une perturbation de l'ellipsoïde des indices, qu'on exprime à partir du tenseur d'imperméabilité diélectrique relative et des tenseurs Pockels  $r_{ijk}$  et Kerr  $R_{ijkl}$  par :

$$\Delta B_{ij} = \Delta B_{ij}^{(1)} + \Delta B_{ij}^{(2)}$$

$$\Delta B_{ij}^{(1)} = r_{ijk} E_k \quad (I-12) \quad \text{Effet Pockels}$$

$$\Delta B_{ij}^{(2)} = R_{ijkl} E_k E_l \quad (I-13) \quad \text{Effet Kerr}$$

La perturbation au premier ordre en champ statique  $\Delta B_{ij}^{(1)}$  correspond à l'effet Pockels, représenté par le tenseur  $r_{ijk}$  de rang 3 à 27 composantes dépendant de la symétrie du milieu.

Le terme au second ordre  $\Delta B_{ij}^{(2)}$  correspond à l'effet Kerr, représenté par le tenseur  $R_{ijkl}$  d'ordre 4.

➤ Relation entre  $r_{ijk}$  et  $\chi^{(2)}$

Pour relier les tenseurs EO aux susceptibilités non linéaires, on exprime la variation du tenseur d'imperméabilité en fonction de celle du tenseur de permittivité diélectrique. Pour ce faire, on écrit l'équation (I-11) sous la forme plus condensée :

$$B \cdot \epsilon^r = I \quad (I-14)$$

Avec  $I$  la matrice identité. En différenciant au premier ordre cette expression et en multipliant à droite par  $B$  on obtient :

$$\Delta B^{(1)} + B \Delta \epsilon^{r(1)} B = 0$$

$$\text{Soit donc : } \Delta B_{ij}^{(1)} = -B_{ik} \Delta \epsilon_{kl}^{r(1)} B_{lj}$$

En remplaçant les termes  $B_{ij}$  par leurs expressions en fonction de l'indice de réfraction du milieu, on obtient :

$$\Delta B_{ij}^{(1)} = -\frac{1}{n_{ik}^2} \Delta \epsilon_{kl}^{r(1)} \frac{1}{n_{lj}^2} \quad (I-15)$$

Les expressions (I-10), (I-12) et (I-15) permettent d'écrire les composantes du tenseur Pockels en fonction des composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire du second ordre:

$$r_{ijk} = -\frac{1}{n_{ip}^2} \chi_{pqk}^{(2)} (-\omega; 0, \omega) \frac{1}{n_{qj}^2} \quad (I-16)$$

Cette expression n'est valide que dans le repère propre diélectrique, du fait que seules les composantes diagonales de  $1/n_{ij}^2$  sont non nulles.

➤ Relation entre  $R_{ijkl}$  et  $\chi^{(3)}$

On procède d'une façon analogue à celle utilisée ci-dessus, en différenciant la relation (I-11) au deuxième ordre :

$$\Delta B_{ij}^{(2)} = -B_{ik} \Delta \epsilon_{kl}^{r(2)} B_{lj} - 2 \Delta B_{ik}^{(1)} \Delta \epsilon_{kl}^{r(1)} B_{lj} \quad (I-17)$$

Les expressions (I-10), (I-13) et (I-17) permettent d'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta B_{ij}^{(2)} = & -\frac{1}{n_{ik}^2} \chi_{klmn}^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega) \frac{1}{n_{lj}^2} E_m E_n \\ & + \frac{1}{n_{ik}^2} \chi_{kim}^{(2)}(-\omega, 0, \omega) \frac{1}{n_{mp}^2} \chi_{pq}^{(2)}(-\omega, 0, \omega) \frac{1}{n_{qj}^2} E_m E_q \end{aligned}$$

Soit donc, en terme de tenseur Kerr :

$$R_{ijkl} = -\frac{1}{n_{im}^2} \chi_{mnkl}^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega) \frac{1}{n_{nj}^2} + \frac{1}{n_{ik}^2} \chi_{kiq}^{(2)}(-\omega; 0, \omega) \frac{1}{n_{ql}^2} \chi_{qjl}^{(2)}(-\omega; 0, \omega) \frac{1}{n_{lj}^2} \quad (I-18)$$

L'expression des composantes du tenseur Kerr fait intervenir un terme proportionnel au tenseur  $\chi^{(3)}$  et un terme proportionnel au tenseur  $\chi^{(2)}$  appelé terme d'avalanche ou de « cascading », illustrant le fait qu'un effet non linéaire du second ordre se répercute à l'ordre trois. Dans le cadre de cette thèse, on se limite à l'étude de matériaux pour lesquels le terme d'avalanche est toujours inférieur au terme faisant intervenir la susceptibilité non linéaire  $\chi^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega)$ . On obtient ainsi l'expression des composantes du tenseur Kerr en fonction des composantes du tenseur de susceptibilité d'ordre 3:

$$R_{ijkl} = -\frac{1}{n_{im}^2} \chi_{mnkl}^{(3)}(-\omega; 0, 0, \omega) \frac{1}{n_{nj}^2} \quad (I-19)$$

A partir des propriétés de symétrie des tenseurs de susceptibilités  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  décrites précédemment et des expressions (I-16) et (I-19), on montre que les tenseurs  $r_{ijk}$  et  $R_{ijkl}$  sont invariants par permutation des deux premiers indices. On utilisera alors la notation contractée de ces deux indices ( $ij \rightarrow i$ ) définie par :

$$\begin{array}{ll} 11 \rightarrow 1 & 23 \rightarrow 4 \\ 22 \rightarrow 2 & 13 \rightarrow 5 \\ 33 \rightarrow 3 & 12 \rightarrow 6 \end{array}$$

Ainsi, les tenseurs Pockels et Kerr s'expriment par  $r_{ik}$  et  $R_{ikl}$  avec l'indice  $i = 1 \dots 6$  et les indices  $k, l = 1 \dots 3$  correspondant aux directions x, y et z du repère considéré (composantes du champ électrique statique). De cette façon, le tenseur Pockels est représenté par un tenseur (3 x 6) à 18 composantes :

$$r_{ik} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{bmatrix}$$

Suivant la symétrie du milieu considéré, il est possible de réduire les composantes des tenseurs EO. Chaque groupe de symétrie est ainsi associé à une forme particulière de ces tenseurs, définie par l'existence d'un certain nombre de coefficients nuls ou égaux entre eux. Cette particularité sera illustrée au cours de la Partie III, dans le cas des échantillons SiC/polymère sous forme de films minces.

#### I.B.2.d. Biréfringence et déphasage induit

Comme nous l'avons vu au cours des paragraphes précédents, l'action du champ électrique statique se traduit par une variation de la permittivité diélectrique du milieu, ou de façon équivalente, par une variation de l'indice de réfraction ou de l'imperméabilité diélectrique relative. Cette dernière s'exprime dans le repère propre diélectrique par :

$$B'_{ij} = B_{ij} + \Delta B_{ij} = \left( \frac{1}{(n + \Delta n)^2} \right)_{ij}$$

En effectuant un développement limité au premier ordre et en introduisant les tenseurs électro-optiques, la variation d'indice de réfraction induite au premier et au second ordre par effets électro-optiques s'exprime par :

$$\begin{cases} \Delta n_{ij}^{(1)} = -\frac{1}{2} n_{ij}^3 r_{ijk} E_k \\ \Delta n_{ij}^{(2)} = -\frac{1}{2} n_{ij}^3 R_{ijkl} E_k E_l \end{cases} \quad (I-20)$$

L'action du champ électrique  $E_i$  se traduit par une perturbation de l'ellipsoïde des indices. Dans le cas où seul l'effet Pockels est pris en compte, l'équation de l'ellipsoïde perturbé s'écrit :

$$B'_{ij} x_i x_j = \left[ \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij} + r_{ijk} E_k \right] x_i x_j = 1$$

Les indices de réfraction des modes propres associés à la propagation d'une onde électromagnétique dans le milieu se déterminent à partir de l'ellipsoïde des indices perturbé. Suivant la forme du tenseur Pockels, l'ellipsoïde des indices est déformé suivant la direction de ses axes propres (influence des termes diagonaux du tenseur  $r_{ijk}$ ), et/ou subit une rotation définie à partir des valeurs non diagonales du tenseur Pockels. Les modes propres de propagation sont alors déterminés en diagonalisant le tenseur d'imperméabilité perturbé  $B'_{ij}$ . Les valeurs propres correspondent aux nouveaux indices propres de réfraction (perturbés par le champ) et les vecteurs propres définissent les modes propres de propagation.

➤ *Déphasage induit*

Une onde se propageant sur une longueur  $L$  dans le milieu biréfringent se décompose en deux modes propres d'indices de réfraction différents. Les deux modes propres sont ainsi déphasés d'une quantité  $\Gamma$  définie par :

$$\Gamma = \frac{2\pi L \Delta n}{\lambda}$$

Dans le cas où seules les composantes diagonales du tenseur perturbé d'imperméabilité relative sont non nulles (pas de rotation de l'ellipsoïde des indices), la biréfringence  $\Delta n'$  s'exprime par :

$$\Delta n'_{ij} = n'_j - n'_i = n_j - n_i + \frac{1}{2} (n_j^3 r_{jjk} - n_i^3 r_{iik}) E_k = \Delta n_{ij}^0 + \Delta n_{ij}(E)$$

Le premier terme correspond à la biréfringence naturelle des indices non perturbés, si elle existe, et le second terme correspond à la biréfringence induite par application du champ

électrique. D'une façon générale, la biréfringence induite peut s'exprimer à l'aide d'un coefficient Pockels  $r$  s'exprimant en fonction des composantes du tenseur  $r_{ijk}$  et des indices de réfraction impliqués :

$$\Delta n(E) = \frac{1}{2} n^3 r E \quad (I-21)$$

Le déphasage entre les deux modes de propagation s'exprime alors par :

$$\Gamma = \frac{2\pi L \Delta n^0}{\lambda} + \frac{\pi L n^3 r E}{\lambda} = \Gamma^0 + \Gamma(E) \quad (I-22)$$

La plupart du temps, le champ électrique  $E$  est créé par application d'une tension  $V$  aux bornes du matériau EO, la distance  $d$  désignant l'écartement entre les électrodes. Ainsi :

$$\Gamma(E) = \Gamma(V) = \frac{\pi L n^3 r V}{\lambda d}$$

On définit la tension demi-onde  $V_\pi$  comme étant la tension nécessaire à appliquer sur le système pour induire un déphasage de  $\pi$  entre les deux modes de propagation :

$$\Gamma(V) = \frac{\pi V}{V_\pi}$$

De sorte que  $V_\pi$  soit définie par l'expression :

$$V_\pi = \frac{\lambda}{n^3 r} \frac{d}{L} \quad (I-23)$$

La tension demi-onde, dépendante des dimensions du système, est représentative des performances du modulateur pour la configuration particulière considérée. Les différentes techniques de caractérisation électro-optique, basées sur la mesure du déphasage  $\Gamma$  introduit par l'échantillon, sont décrites en Annexe 2 de ce travail.

Concernant l'effet Kerr, la biréfringence au second ordre associée s'écrit de la même façon par l'introduction d'un coefficient  $R$  fonction des composantes  $R_{ijkl}$  impliquées tel que :

$$\Delta n^{(2)} = \frac{1}{2} n^3 R E^2$$

Plus souvent et pour des raisons historiques, la biréfringence au second ordre est représentée à l'aide d'une constante de Kerr notée  $B$  et définie par :

$$\Delta n^{(2)} = \lambda B E^2$$

De sorte que :

$$B = \frac{n^3 R}{2 \lambda}$$

Cette constante de Kerr  $B$ , de même que le coefficient Pockels  $r$ , sera mesurée et discutée au cours des caractérisations EO sur le système SiC/polymère.

### **I.B.3. LES EFFETS ELASTO-OPTIQUES**

L'action d'un champ électrique sur un matériau induit dans le cas général la modification de ses propriétés diélectriques. C'est le cas des effets EO directs décrits précédemment et dont l'origine microscopique correspond à un réarrangement de la densité électronique à l'échelle de l'atome ou la molécule. A l'échelle macroscopique et dans la plupart des cas, une déformation du matériau peut aussi être observée, induisant de façon indirecte une variation de la permittivité diélectrique. Ces effets, dénommés effets élasto-optiques<sup>6</sup>, contribuent à la biréfringence induite par l'action du champ électrique.

On exprime la variation de permittivité diélectrique totale du milieu  $\Delta \epsilon_{ij}$  par la somme des deux contributions directes ( $eo$ ) et indirectes ( $el$ ) :

$$\Delta \epsilon_{ij} = \Delta \epsilon_{ij}^{eo} + \Delta \epsilon_{ij}^{el} \quad (I-24)$$

---

<sup>6</sup> Une description détaillée des effets élasto-optiques est présentée en Annexe 3 de ce travail.

Le premier terme  $\Delta\epsilon_{ij}^{eo}$  correspond aux effets directs d'origine électronique (termes Pockels et Kerr). Le second terme  $\Delta\epsilon_{ij}^{el}$  est associé aux effets élasto-optiques indirects d'origine mécanique. Celui-ci, de même que pour les effets EO directs, comporte des contributions au premier et au second ordre en champ électrique :

$$\Delta\epsilon_{ij}^{el} = \Delta\epsilon_{ij}^{el(1)} + \Delta\epsilon_{ij}^{el(2)}$$

### I.B.3.a. Contribution au premier ordre

La contribution au premier ordre correspond à une déformation du matériau par effet piézo-électrique inverse. L'effet piézo-électrique, représenté par le tenseur  $d_{ijk}$  d'ordre 3, correspond à la polarisation du diélectrique par l'application d'une contrainte. L'effet inverse correspond à une contraction du matériau par application d'un champ électrique. De même que l'effet Pockels, l'effet piézo-électrique est un effet linéaire par rapport au champ électrique statique, observable dans les milieux non-centrosymétriques. A partir des définitions précédentes, la variation de la permittivité diélectrique au premier ordre induite par effet piézo-électrique inverse s'exprime par (cf. Annexe 3):

$$\Delta\epsilon_{ij}^{el(1)} = \epsilon_0 a_{ijkl}^{(1)} d_{mkl} E_m \quad (I-25)$$

Le tenseur  $a_{ijkl}^{(1)}$  est le tenseur élasto-optique du premier ordre, représentant le couplage entre les déformations du milieu induites sous champ électrique et la variation de permittivité diélectrique associée. A partir des expressions (I-12), (I-15) et (I-25), on exprime le coefficient Pockels effectif  $\tilde{r}_{ijk}$  comportant les contributions EO directes et indirectes au premier ordre :

$$\tilde{r}_{ijk} = r_{ijk} + r_{ijk}^{EL} \quad (I-26)$$

$$r_{ijk}^{EL} = -\frac{a_{ijpq}^{(1)} d_{kpq}}{n_{ip}^2 n_{qj}^2} \quad (I-27)$$

Dans la suite de ce travail, ce sont les composantes de ce tenseur effectif qui seront déterminées. Par souci de simplicité de notation et parce que les effets directs et indirects ne

seront pas directement découplés au cours de cette étude, on utilisera le symbole  $r$  pour désigner le tenseur effectif total  $\tilde{r}$ .

### I.B.3.b. Contribution au second ordre

La contribution élasto-optique au second ordre correspond à la somme de deux effets : l'électrostriction et l'attraction des électrodes.

Le phénomène d'électrostriction correspond à la déformation du matériau sous l'action d'un champ électrique. Cet effet se distingue de l'effet piézo-électrique inverse par une variation quadratique de la déformation en fonction du champ électrique et par le fait qu'il n'induit pas d'effet inverse. Son origine est due à une tendance de la matière à se concentrer dans les zones de ventres de champ électrique. L'effet électrostrictif se traduit par une contraction du matériau, ayant pour effet une augmentation de la permittivité diélectrique du milieu.

Le second effet correspond au phénomène d'attraction des électrodes. Celui-ci correspond aux forces de pression électrostatique induites entre les charges électriques localisées aux électrodes de part et d'autre de l'échantillon. Cette force se traduit par une contraction du milieu.

Ainsi, les effets élasto-optiques du second ordre induisent une variation de permittivité diélectrique définie par (cf. Annexe 3):

$$\Delta \epsilon_{ij}^{el(2)} = \epsilon_0 a_{ijkl}^{(2)} K_{klmn} E_m E_n \quad (I-28)$$

Avec  $a_{ijkl}^{(2)}$  le tenseur élasto-optique du second ordre et  $K_{ijkl}$  le tenseur d'ordre 4 représentant les effets d'électrostriction et d'attraction des électrodes :

$$K_{ijkl} = M_{ijkl} - \frac{1}{2c_{ijkl}} \epsilon_{kl}$$

Où  $M_{ijkl}$  est le tenseur d'électrostriction et  $c_{ijkl}$  correspond au tenseur des constantes de rigidité élastique. A partir de ces définitions, on exprime le tenseur Kerr effectif  $\tilde{R}_{ijkl}$  comportant les contributions EO directes et indirectes au second ordre :

$$\tilde{R}_{ijkl} = R_{ijkl} + R_{ijkl}^{el} \quad (I-29)$$

$$R_{ijkl}^{el} = -\frac{a_{ijmn}^{(2)} K_{mnl}}{n_{im}^2 n_{nj}^2} \quad (I-30)$$

De la même façon que pour le tenseur Pockels effectif, on utilisera la notation simplifiée  $R_{ijkl}$  pour désigner le coefficient effectif comportant les deux contributions.

## **I.C. LES CLASSES DE MATERIAUX ELECTRO-OPTIQUES**

---

### **I.C.1. LES CRISTAUX INORGANIQUES**

[Dimitriev91, Salvestrini04]

Depuis la découverte des effets non linéaires, les cristaux inorganiques ont été largement étudiés et utilisés en tant que modulateurs, convertisseurs de fréquence, filtres ou dispositifs Q-switch exploitant leurs propriétés EO. La plupart du temps sous forme de monocristaux non-centrosymétriques, leur seuil de dommage élevé permet l'utilisation de fortes intensités lumineuses à des fréquences élevées requises par la plupart des applications. Parmi les cristaux les plus utilisés, citons le phosphate de potassium deutéré (KDP) ou le niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>). Leurs propriétés non linéaires se traduisent par de forts coefficients Pockels. Citons par exemple un coefficient effectif  $r_c = r_{33} - (n_o / n_e)^3 r_{13} = 19.9$  pm/V pour LiNbO<sub>3</sub> [Aillier89], correspondant à des coefficients  $r_{13} = 9.6$  pm/V et  $r_{33} = 30.2$  pm/V ou encore  $r_{c2} = r_{33} - (n_o / n_e)^3 r_{23} = 28$  pm/V pour KTP (KTiOPO<sub>4</sub>) [Salvestrini04]. L'utilisation aisée en configuration transverse (axe optique perpendiculaire au faisceau lumineux) permet l'obtention de faibles tensions demi-ondes. Néanmoins, la croissance de monocristaux, l'existence d'instabilités thermiques ainsi qu'une fenêtre de transmission étroite ont conduit depuis les années 70 à l'étude et au développement de matériaux organiques à propriétés non linéaires.

### **I.C.2. LES MATERIAUX ORGANIQUES**

[Marder97, Ghebremichael97, Yesodhaa04]

Les matériaux organiques se sont imposés dans le domaine de l'optique non linéaire depuis le début des années 80 avec la découverte des propriétés de génération de seconde harmonique du polyvinylidène orienté (PVDF). Depuis, de nombreux matériaux polymères ont été étudiés, développés et mis en œuvre dans des systèmes variés tirant profit de leur

implémentation peu coûteuse. Les matériaux organiques possèdent une excellente transparence dans le domaine visible et proche infra rouge, ainsi que des constantes diélectriques généralement plus faibles que pour les matériaux inorganiques. Celles-ci permettent des temps de réponse sub-picoseconde, plus courts que dans le cas des cristaux. En particulier, la grande processabilité des polymères et l'« ingénierie moléculaire » bien développée sur ce type de systèmes, permettent des applications en optoélectronique intégrée ou en optique guidée.

Comme nous l'avons vu au cours des paragraphes précédents, la compréhension de la réponse non linéaire macroscopique d'un matériau passe par celle des propriétés des molécules constitutives. L'origine des effets non linéaires dans les systèmes organiques est de nature électronique. Un modèle à deux états proposé au début des années 1970, conduit à exprimer l'hyperpolarisabilité quadratique en fonction des moments dipolaires de l'état fondamental  $\vec{\mu}_f$  et de l'état excité  $\vec{\mu}_e$  associés à une molécule [Oudar77]:

$$\beta \propto \frac{\vec{\mu}_{fe} (\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_f)}{E_{fe}^2}$$

$E_{fe}$  correspond à la différence des énergies du niveau fondamental et du niveau excité, et  $\vec{\mu}_{fe}$  correspond au moment dipolaire de transition entre les deux états. A partir de ce modèle, l'obtention de molécules à fortes hyperpolarisabilités, requises pour l'obtention d'effets non linéaires, consiste à induire un fort transfert de charge afin de favoriser l'état dipolaire excité plutôt que l'état fondamental. La polarisation induite, liée au déplacement dissymétrique du nuage électronique de la molécule, permet l'observation d'effets non linéaires quadratiques.

#### I.C.2.a. Les molécules conjuguées

Les molécules conjuguées sont des molécules présentant un fort transfert de charge par la présence d'un système d'électrons délocalisés qui permet de forts effets non linéaires. Les molécules présentant des cycles aromatiques (liaisons  $\pi$ ) ou des doubles liaisons sont de bons candidats pour la réalisation de tels systèmes [Sauteret76]. La dissymétrie est réalisée en introduisant un groupement donneur (amine, méthyle...) et un groupement accepteur d'électrons (halogène, cyano...) de part et d'autre du système délocalisé (Figure I-2).

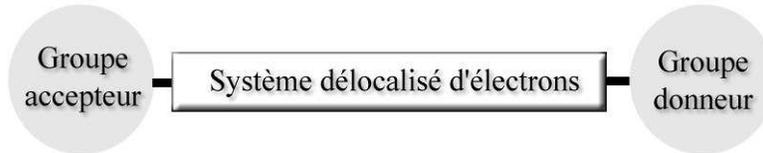


Figure I-2 : Structure d'une molécule conjuguée à forte hyperpolarisabilité quadratique

Un tel schéma de principe permet le développement d'une grande variété de molécules conjuguées adaptées à un ensemble important d'applications spécifiques. Par exemple, il est possible de citer les molécules de 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène (DANS) et de N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline ou disperse red 1 (DR1), et dont les structures chimiques sont présentées Figure I-3.

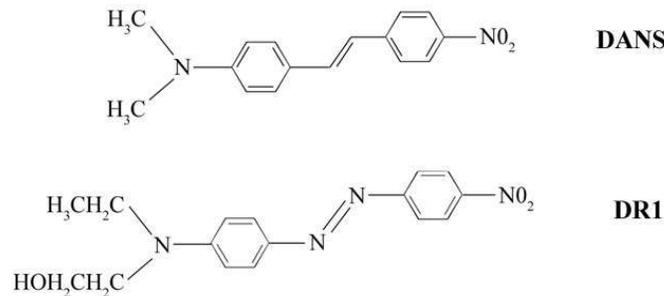


Figure I-3 : Structure chimique des molécules conjuguées DANS et DR1

A ce type de molécules, souvent appelées molécules « push-pull », sont associés des moments dipolaires élevés et des hyperpolarisabilités moléculaires importantes leur conférant des propriétés non linéaires intéressantes et largement exploitées.

A partir de ces briques organiques élémentaires, qu'on désigne d'une façon générique par le terme de « chromophores », l'obtention d'un matériau organique présentant une forte susceptibilité non linéaire du second ordre  $\chi^{(2)}$  à l'échelle macroscopique nécessite que celui-ci cristallise dans un groupe non-centrosymétrique. Dans le cas contraire, les chromophores organiques distribués aléatoirement dans le matériau induisent un effet moyen globalement nul. Cette contrainte est levée au cours des étapes de structuration du matériau. Dans une majorité des cas, la non-centrosymétrie est obtenue par la procédure de poling, rendue possible grâce aux propriétés thermiques des matériaux organiques. En portant le matériau à une température proche de la température de ramollissement, la mobilité des

chromophores augmente, permettant leur orientation sous l'action d'un champ électrique extérieur.

Deux configurations standards sont le plus largement utilisées : la procédure de poling par électrode et la méthode Corona [Mortazavi89, Giacometti99] (voir Figure I-4).

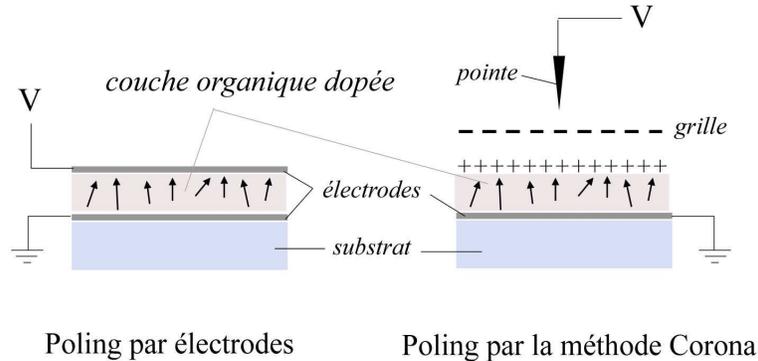


Figure I-4 : Principe des procédures de poling par électrode et par la méthode corona

La première méthode est la plus simple à mettre en œuvre du fait de l'utilisation directe des électrodes de l'échantillon associées à la caractérisation EO. La méthode Corona utilise comme seconde électrode une pointe ou un fil, placée à quelques dizaines de millimètres du film polymère. En créant une différence de potentiel avec l'électrode sur laquelle est déposé le film, elle permet l'ionisation de la couche d'air superficielle, chargeant la surface du film organique et permettant l'application de champs électriques de polarisation plus intenses que pour la méthode par électrodes. Néanmoins, les impuretés présentes dans la couche organique ou dans la couche d'air séparant le film de la pointe induisent des claquages fréquents.

On note d'autre part que des méthodes de poling optiques sont de plus en plus étudiées et utilisées sur les systèmes guest-host [Charra93, Si98] permettant d'induire une orientation effective importante des chromophores.

A partir de ces considérations, les systèmes organiques les plus couramment utilisés pour leurs propriétés non linéaires, et spécifiquement pour leurs propriétés EO, sont maintenant présentés, de même que les valeurs des coefficients EO associés.

#### I.C.2.b. Les polymères ferroélectriques

L'atout des composés ferroélectriques est lié à leur moment dipolaire permanent, à l'origine d'un champ électrique interne qui préserve l'orientation des chromophores après suppression du champ de poling. Il est possible de citer l'exemple du copolymère cristallin de fluorure de polyvinylidène/trifluoroéthylène (PVF-TrFE) présentant une modulation EO stable dans le temps [Berry88]. Néanmoins, ces composés diffusent la lumière à cause de leur

structure cristalline, limitant leur utilisation optique. De plus, les susceptibilités non linéaires restent faibles (0.5 pm/V) du fait de la faible hyperpolarisabilité des liaisons impliquées.

#### I.C.2.c. Les polymères amorphes dopés ou systèmes « guest-host »

Ce type de système correspond à la codissolution des chromophores avec un polymère hôte pour former un matériau solide dopé [Hill87, Singer90]. La possibilité d'utiliser une matrice polymère de structure amorphe induit une transparence importante et une grande qualité optique du composé formé. La plupart du temps, le matériau est structuré en film mince solide déposé à partir de la solution mère par différentes techniques : spin-coating, dip-coating, etc. Néanmoins, la codissolution des deux constituants limite la concentration du dopant, et donc les effets non linéaires induits.

La technique de synthèse nécessite l'orientation par poling des chromophores une fois le matériau formé et le choix de la matrice polymère hôte conditionne la stabilité du système orienté. L'application du champ de poling nécessite que la matrice soit ramollie, c'est à dire placée à une température proche de la température de transition vitreuse du système  $T_g$ . C'est pourquoi la stabilité d'orientation d'un système guest-host est d'autant plus grande que la température de transition vitreuse du polymère hôte est élevée. Les matrices hôtes le plus souvent utilisées correspondent au poly(méthylméthacrylate) (PMMA), polycarbonate (PC) ou polystyrène (PS). La relaxation des chromophores au cours du temps est effectuée par la mesure d'une propriété non linéaire du film au cours du temps, comme la génération de seconde harmonique [Singer91] ou le coefficient Pockels [Goodson96]. Le désavantage le plus important des systèmes guest-host correspond à la diminution de la température de transition vitreuse induite par le dopage en chromophores à cause de l'augmentation de la plasticité du composite.

Des mesures effectuées sur le système modèle PMMA dopé par la molécule de DR1 estiment un coefficient Pockels pur de l'ordre de 0.1 pm/V [Goodson96]. Néanmoins, l'ingénierie moléculaire sur les systèmes guest-host permet l'obtention de forts coefficients associés à une grande variété de matériaux organiques :  $r_{33}$  de 10 à 25 pm/V [Shi01, Park04, Anestopoulos04].

#### I.C.2.d. Les polymères fonctionnalisés

Afin d'augmenter la stabilité d'orientation des systèmes amorphes dopés, le développement de matrices hôtes à base de polymères fonctionnalisés ou copolymères est une approche prometteuse. En effet, la création de liaisons chimiques entre le chromophore et la matrice hôte permet d'abaisser la mobilité de la molécule active après suppression du champ de polarisation, tout en permettant une concentration en chromophores beaucoup plus importante que dans le cas des polymères dopés. Les chromophores sont généralement greffés

soit sur la chaîne principale du polymère hôte (« main-chain ») ou le plus souvent en tant que groupements fonctionnels latéraux (« side-chain »). Les copolymères ainsi formés présentent alors des propriétés non linéaires améliorées et plus stables. L'utilisation d'espaces entre la chaîne principale et le groupement actif agit sur la stabilité et sur l'ordre orientationnel induit par poling. Par exemple, on peut citer le système modèle PMMA fonctionnalisé par le DR1 [Michelotti96] et dont la structure est présentée Figure I-5.

De tels composés permettent une réponse EO de l'ordre de 5 à 45 pm/V [Beltrani01, Bertram03, Do04] et présentant une stabilité thermique améliorée par rapport au système guest-host.

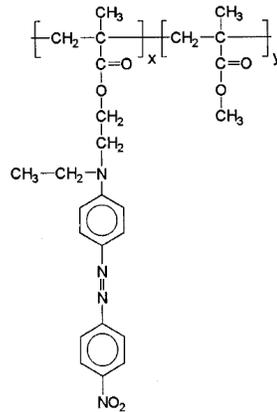


Figure I-5 : Structure du copolymère DRI-MMA/MMA

#### I.C.2.e. Polymères « cross-linked »

Les systèmes à polymères fonctionnalisés offrent l'avantage de maintenir le chromophore dans une orientation relativement figée après suppression du champ de polarisation. La relaxation des propriétés non linéaires est de ce fait limitée, mais cependant toujours présente. Afin de figer de façon plus importante le mouvement de la matrice hôte à température ambiante, des procédés de « cross-linking » ont été développés pour rigidifier l'environnement polymère par création de liaisons chimiques entre chaînes entrecroisées. Ces procédés sont le plus souvent activés par l'application d'un champ électrique statique [Jungbauer90], sous irradiation lumineuse [Zhang00, Park01] ou par chauffage.

La réponse EO linéaire associée à ce type de systèmes est limitée par une concentration inférieure en chromophores due aux liaisons entre chaînes polymères. Néanmoins, des coefficients Pockels de l'ordre de 14 pm/V sont mesurables dans le système associé à la molécule de DR1 [Michelotti98]. Des études récentes sur des polymères « auto-crosslinkable » activés thermiquement ont permis la mesure de coefficients  $r_{33}$  de l'ordre de 57 pm/V à 633 nm [Lee99].

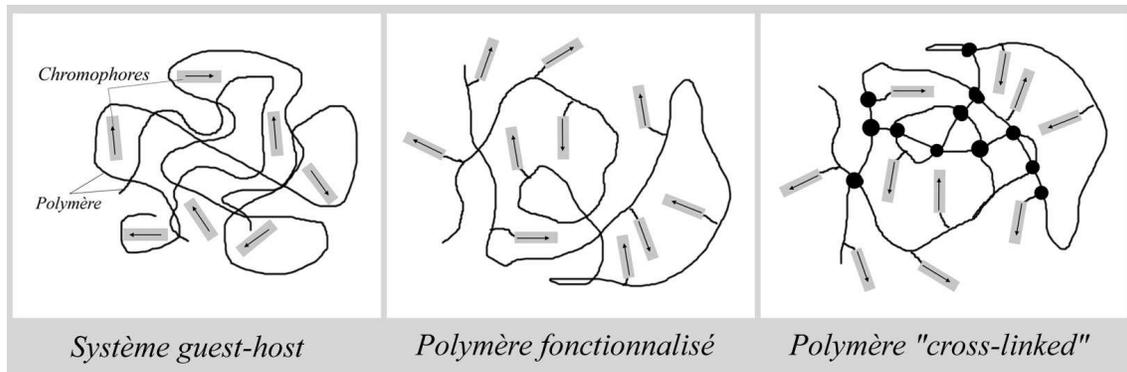


Figure I-6 : Les différents systèmes organiques à propriétés non linéaires

#### I.C.2.f. Les polymères cristaux liquides

Les matrices organiques à base de polymères cristaux liquides ont tendance à présenter des domaines orientés lorsque la température augmente. Les paramètres d'ordre associés à l'orientation des molécules non linéaires sont alors en général plus importants que dans le cas des systèmes organiques amorphes ou fonctionnalisés. L'orientation est néanmoins difficile à établir à l'aide d'un champ électrique statique, du fait d'instabilités thermodynamiques se produisant à partir d'une valeur seuil du champ appliqué. Les copolymères cristaux liquides ont été développés depuis les années 80 [Lipscomb87] et présentent une susceptibilité non linéaire du deuxième ordre de l'ordre de 1 à 15 pm/V [McCulloch91], exploitée principalement pour la génération de seconde harmonique [Fuh97].

#### I.C.2.g. Modulateurs organiques électro-optiques

A partir des différents types de systèmes organiques décrits précédemment, le développement de composants optoélectroniques a été possible. L'étape de structuration des matériaux organiques en guide d'ondes à faibles pertes [Thackara88] a permis l'obtention d'interrupteurs « tout-optiques » ou « switches », mais aussi de coupleurs ou de modulateurs utilisant la plupart du temps une géométrie de type Mach-Zehnder ou branchement en Y (Figure I-7). Ces composants, compatibles avec la micro-intégration, permettent d'atteindre des performances équivalentes à celles des cristaux inorganiques [Sirringhaus98, DeRidder99, Dalton02, Labbé02] : tensions de commande<sup>7</sup> de l'ordre de quelques dizaines de volts [Thackara95] à quelques volts [Lee00, Shi00] ; fréquences d'utilisations élevées [Chen97, Lee02], principalement grâce aux faibles constantes diélectriques des milieux organiques.

<sup>7</sup> Equivalente à la tension demi-onde définie au paragraphe I.B.2.d.

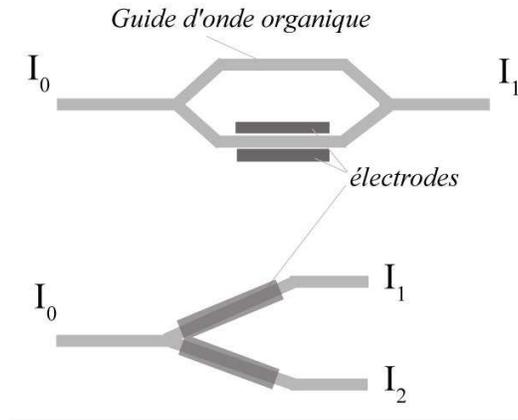


Figure I-7 : Structures typiques de modulateurs organiques (Mach-Zehnder en haut, Y-branch en bas)

## I.D. MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES/INORGANIQUES

Suite à l'avènement des systèmes organiques dans le domaine de l'optique non linéaire, des études ont été menées sur des systèmes composites hybrides mêlant les propriétés de l'organique et de l'inorganique. S'inscrivant dans ce contexte, ce travail cherche à exploiter les potentialités non linéaires offertes par la structuration de nanocristaux de SiC dans une matrice polymère. Après une présentation sur les systèmes hybrides organique/inorganiques possédant des effets non linéaires, l'intérêt de l'étude sur le système SiC/polymère sera discuté. Pour ce faire, les propriétés non linéaires du SiC sous forme massive seront abordées, puis celles déduites de simulations numériques sur des clusters SiC nanocristallin incorporés dans une matrice organique.

### I.D.1. REVUE SUR LES SYSTEMES HYBRIDES

Depuis le début des années 90, les études concernant de nouveaux matériaux hybrides organiques/inorganiques se sont développées. L'enjeu consiste à tirer profit des propriétés des deux constituants, et au travers de leur association, d'aboutir à un matériau fonctionnel à propriétés améliorées [Boyd96, Stucky01]. En effet, à l'échelle nanométrique, les propriétés de la matière deviennent dépendantes de la taille par confinement quantique [Alivisatos96] et en raison de la contribution prépondérante de la surface par rapport au volume.

Avec l'exploitation croissante des systèmes à l'échelle nanométrique, l'obtention de nanocristaux semi-conducteurs inorganiques a conduit rapidement à leur incorporation dans des matrices verres à grand gap, exploitant ainsi les propriétés du confinement [Ekimov96]. Plus récemment, des approches basées sur l'utilisation d'une matrice organique permettent

une structuration du nanocomposite final en bénéficiant à la fois de la mise en œuvre aisée d'un matériau organique, et des propriétés électroniques et optiques des chromophores inorganiques.

Dans ce contexte, les propriétés de transport de charge ont été étudiées dans des systèmes variés [Wang96]. De même, l'incorporation de nanocristaux inorganiques de CdS dans des matrices polymères à base de PVK ou de p-paraphénylène vinylène (PPV) a permis l'obtention et la mise en évidence de propriétés d'électroluminescence [Colvin94, Dabbousi95], luminescence [Tamborra04] ou de photoconduction [Wang00]. D'autres applications plus récentes telles que le développement de matériaux pour l'effet laser [Helmer03] ou en tant que mémoires de nouvelle génération [Möller03] tirent profit de l'association de la matière sous forme organique et inorganique.

Il est aussi possible de citer l'exemple de composites hybrides utilisant un approche différente par l'association d'un polymère de poly(*p*-phénylène vinylène) et de silicium à porosité nanométrique, dédiés au développement de diodes luminescentes [Nguyen00].

Parallèlement, les matériaux hybrides à propriétés non linéaires pour l'optique se sont développés de façon importante avec par exemple la mise en évidence de la génération de seconde harmonique dans des cristaux hybrides de type 2-amino-5-nitropyridinium chloride (2A5NPCl) [Horiuchi99]. L'association de cristaux à propriétés EO à l'échelle nanométrique dans des matrices polymères transparentes est une approche exploitée depuis [Yang03, Yuwono03], de même que l'utilisation du procédé sol-gel pour l'obtention de matrices solides dopées par des chromophores inorganiques [Reisfeld02, Teyssier04].

Une autre approche consiste à incorporer des chromophores organiques dans une matrice solide inorganique par le procédé sol-gel [Ibanez98, Sanchez99, Canva02]. Cette voie a permis l'obtention de matériaux à propriétés améliorées, notamment en limitation optique [Sanz01] ou pour la génération de seconde harmonique [Guo03]. Ce dernier phénomène a été observé de la même façon dans une matrice silicaté dopée par la molécule de DR1 ayant fait l'objet d'une procédure optique d'orientation [Kitaoka99]. Spécifiquement, l'incorporation de chromophores conjugués « push-pull » dans une matrice inorganique a permis l'obtention de coefficient de génération de seconde harmonique de l'ordre de 50 pm/V [Brusatin04].

## **I.D.2. SYSTEMES HYBRIDES A BASE DE NANOCRISTAUX DE SiC**

Les études concernant l'utilisation des nanocristaux de SiC comme chromophores se révèlent jusqu'à présent réduites dans la littérature et concernent principalement la mesure de photoluminescence de nanocristaux de SiC incorporés dans des matrices inorganiques de silice [Guo01, Chen03]. Néanmoins, une série de résultats est associée au système hybride organique/inorganique poly(méthylméthacrylate)(PMMA)/SiC synthétisé par polymérisation *in situ* [Konorov03]. Dans l'étude de Konorov et al., les nanoparticules de SiC sont

synthétisées par pyrolyse laser, de même que dans ce travail. Les films composites sont déposés à partir d'un mélange de solvant contenant les particules dispersées et le polymère, auquel est ajouté un catalyseur utilisé pour déclencher la polymérisation. La caractérisation des échantillons ainsi obtenus est effectuée par la mesure de génération de seconde et troisième harmonique. Néanmoins, l'étude se concentre sur la mise en évidence de la technique comme sonde effective pour la détection de la présence d'agglomérats de SiC absorbants, permettant la mesure du seuil de dommage optique des nanocomposites, ainsi que sur le rôle significatif de la diffusion dans leur réponse non linéaire [Konorov04].

Le travail de recherche décrit par ce mémoire vise à exploiter les propriétés optiques non linéaires du SiC nanocristallin associé à des matrices polymères. L'étude de tels systèmes se justifie par les propriétés intrinsèques des nanocristallites de SiC et par celles aux interfaces découlant de leur structuration avec une matrice hôte. Ce paragraphe se propose de présenter dans un premier temps les propriétés non linéaires du SiC sous forme de cristal massif, puis les spécificités associées à sa forme nanocristalline. La stratégie de structuration des particules sera ensuite discutée, en s'appuyant sur les études préliminaires qui ont permis d'envisager l'application du nanocomposite pour la modulation EO.

#### I.D.2.a. Propriétés non linéaires du SiC cristallin

Le carbure de silicium est le seul composé stable semi-conducteur IV-IV à grand gap (de 2.2 à 3.3 eV). Utilisé comme matériau céramique pour ses propriétés mécaniques et thermiques, le SiC présente de plus des propriétés électroniques et optiques exploitées en micro-électronique haute puissance et haute température. Son polytypisme permet de contrôler ses principales propriétés (gap électronique, indice de réfraction...) (cf. Annexe 4 sur le polytypisme du SiC).

Les propriétés non linéaires du carbure de silicium sous forme de cristal massif ont été pour la première fois caractérisées au début des années 70 pour un polytype SiC de structure hexagonale [Singh71]. S'appuyant sur ces premiers résultats, plusieurs séries de calculs théoriques de susceptibilité non linéaire  $\chi^{(2)}$  ont été menées et comparées à l'expérience pour différents polytypes [Chen94, Rashkeev98, Niedermeier99]. Ces études ont montré l'existence d'une réponse non linéaire d'ordre 2, notamment pour les polytypes 6H-SiC (hexagonal) et 3C-SiC (cubique). Par la mesure de génération de seconde harmonique, un coefficient  $\chi_{zzz}^{(2)}$  de l'ordre de  $\sim 20$  pm/V est ainsi estimé, illustrant la potentialité du SiC cristallin pour des applications d'optique non linéaire.

Concernant les propriétés de modulation EO, l'existence d'une réponse du premier ordre a été démontrée dans une couche mince du polytype 3C-SiC sur substrat de silicium, par la mesure du coefficient Pockels  $r_{41}$  estimé à 2.7 pm/V (mesuré à 633nm) [Tang91]. Plus

récemment, la réalisation d'un guide d'onde du même polytype a permis d'exploiter cette propriété, par la réalisation de modulateurs ou de capteurs basés sur l'effet EO [Vonsovici00] et les potentialités du SiC en tant que matériau photonique compatible avec la technologie du silicium sont depuis mises en avant [Reed02].

#### I.D.2.b. Le SiC sous forme de nanocristaux

Depuis plusieurs années, le SiC sous forme nanocristalline (ncSiC) suggère de fortes potentialités, du fait de ses propriétés électroniques et optiques modifiées à cette échelle. D'un point de vue expérimental, ces potentialités ont été démontrées par la caractérisation des propriétés électroniques et diélectriques des nanopoudres [Charpentier99b, Kassiba00]. Parallèlement, des études théoriques ont été développées, mettant en évidence l'influence des contributions polytypiques et celle de la taille des particules sur leur structure en bandes d'énergie et le gap électronique associé [Kityk00].

D'autre part, l'état de surface devient un attribut prépondérant des nanopoudres, pouvant présenter des caractéristiques d'oxydation en surface des grains ou des modifications superficielles de nature chimique par l'interaction avec le milieu extérieur. De plus, il a été montré que la faible dimensionalité des particules facilite la relaxation et la reconstruction de surface. La présence de lacunes chargées et un réarrangement des couches atomiques externes ont ainsi été mis en évidence en tant qu'attribut intrinsèque du SiC nanocristallin [Kityk00b]. La présence d'une couche de reconstruction SiC, dont la structure est intermédiaire à celle du cristal massif et du SiC amorphe, semble démontrée. Ainsi en plus des propriétés d'optiques linéaires et non linéaires introduites par la présence des polytypes cristallins, les nanoparticules de SiC présentent des spécificités intrinsèques se démarquant de celles du SiC massif et permettant d'envisager des effets d'interface importants.

#### I.D.2.c. Matériaux hybrides SiC/polymère

Afin d'exploiter ces propriétés, une structuration des nanoparticules est nécessaire. L'utilisation d'une matrice organique, dont la mise en œuvre est simple et peu coûteuse, est une voie prometteuse. Les potentialités de cette stratégie sont d'autant plus importantes que la présence de phases de carbone ou de silicium en excès dans les échantillons de nanopoudres SiC confère un état de surface modifié des particules [Kassiba02], permettant d'envisager une interaction supplémentaire de nature électrostatique avec la matrice hôte.

Le premier système guest-host basé sur l'incorporation de nanoparticules de SiC dans une matrice photopolymère de oligoetheracrylate a ainsi été caractérisé par la génération de seconde harmonique photo-induite, mettant en évidence l'obtention d'une réponse non linéaire [Kityk00c]. Un coefficient  $\chi_{222}^{(2)}$  (SHG) de 10 pm/V a ainsi pu être estimé, suivi d'une première série de résultats théoriques [Kityk01] et expérimentaux [Kityk01b]

permettant de quantifier la contribution du polytype hexagonal sur la réponse non linéaire des particules incorporées.

La première caractérisation d'un effet EO dans le système guest-host à base d'une matrice photoconductrice de poly(N-vinylcarbazole) (PVK) dopée par des chromophores SiC a permis de mettre en évidence l'effet de l'incorporation des nanoparticules sur la réponse du matériau. Les premières mesures ont révélé des coefficients Pockels de l'ordre de 1 pm/V sur des composites non orientés (réponse locale) et non optimisés [Bouclé02].

C'est pourquoi ce travail, basé sur l'étude, le développement et l'optimisation d'un matériau EO à base de nanocristaux de SiC constitue une étape décisive pour comprendre et exploiter les propriétés non linéaires de ces systèmes. En particulier, l'utilisation de différents types d'échantillons de nanopoudres et de polymères hôtes doit permettre un premier éclaircissement sur l'interaction des particules avec la matrice organique, et la mise en évidence du rôle de l'état de surface des grains sur la réponse non linéaire des composites.

### **I.D.3. SIMULATIONS NUMERIQUES DU SYSTEME A BASE DE SiC**

Menées parallèlement aux travaux expérimentaux, plusieurs séries de résultats issues de simulations numériques sur le système à base de SiC nanocristallin ont été obtenues, dans le but de comprendre l'origine et la nature des phénomènes non linéaires dans les nanoparticules de SiC et dans le système hybride SiC/polymère. Ces simulations<sup>8</sup> sont basées sur des méthodes de pseudopotentiels, dynamique moléculaire et chimie quantique et permettent de donner des tendances sur les paramètres optiques des systèmes étudiés. Bien que les clusters construits numériquement ne reproduisent pas la complexité des nanoparticules réelles, ces résultats permettent de clarifier le rôle des paramètres de structure ou ceux relatifs à l'environnement SiC-polymère sur les réponses non linéaires des composites.

#### **I.D.3.a. Résultats de modélisations sur « clusters » SiC**

Une première série de résultats concerne une approche théorique mettant en avant le rôle prépondérant de la surface de reconstruction SiC dans la réponse non linéaire associée aux systèmes à base de nanoparticules [Kityk00, Kityk01c]. L'approche est menée par l'utilisation de méthodes « self-consistent » de pseudopotentiels à norme conservative pour la détermination des propriétés électroniques et de méthodes de dynamique moléculaire (DM) pour l'étude de la géométrie du cluster SiC étudié. Celle-ci est déterminée en considérant l'interface entre le cœur cristallin – de structure hexagonale et/ou cubique en proportions variables – et la surface de reconstruction perturbée. Par la considération de 30 à 40 atomes

---

<sup>8</sup> Les études présentées ici ont été développées principalement par I.V. Kityk et M. Makowska-Janusik (Institute of Physics, Pedagogical university of Czestochowa, Pologne) dans le cadre d'une étroite collaboration

dans les deux structures (Figure I-8), une procédure itérative d'optimisation énergétique est menée jusqu'à ce que les déplacements atomiques ne dépassent pas un certain seuil ( $0.4\text{\AA}$ ).

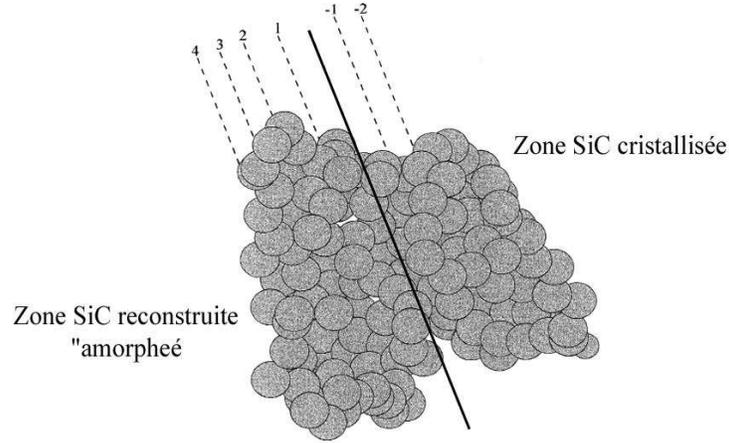


Figure I-8 : Structure de base d'un cluster SiC pour la modélisation l'interface

A partir de ces modélisations, la structure la plus probable est déterminée pour différents degrés d'hexagonalité (proportion du polytype 6H-SiC dans la structure). A partir de ces géométries, le calcul du coefficient de génération de seconde harmonique photo-induite montre une augmentation de la susceptibilité non linéaire du second ordre avec le taux d'hexagonalité [Kityk01, Kityk01c]. Ce résultat est concordant avec la non-centrosymétrie associée à l'empilement cristallin hexagonal par rapport à la structure cubique. De plus, les modélisations indiquent que la non-centrosymétrie de la densité de charge tire son origine de l'interface entre le cœur SiC cristallin et la surface reconstruite. Néanmoins, ces premières approches considèrent le cluster SiC (domaine cristallin + domaine reconstruit) dans le vide, et l'interaction avec un polymère hôte n'est pas prise en compte.

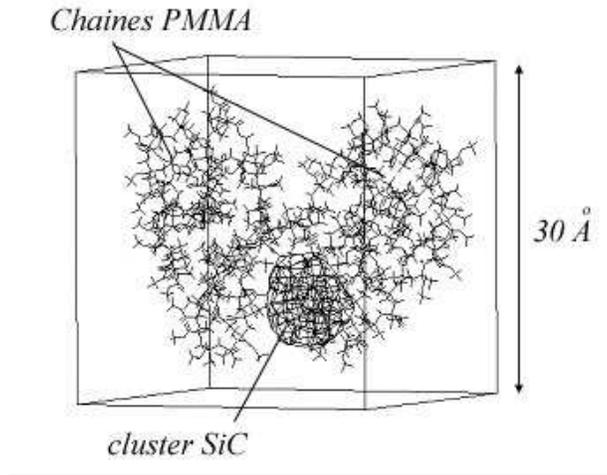
#### I.D.3.b. Simulation sur le système hybride PMMA/SiC

Suite à ces premières séries de modélisation, l'influence de la matrice organique sur la réponse non linéaire a été étudiée. En effet, du fait de la taille nanométrique des échantillons de SiC, l'interface entre les nanoparticules et le polymère contribue de façon importante aux propriétés du composite. L'objectif principal de la modélisation consiste à évaluer l'influence de l'environnement polymère sur les propriétés structurales et optiques (linéaires et non linéaires) des clusters SiC.

Pour ce faire, l'interaction locale entre l'hôte et le chromophore SiC a été modélisée par l'utilisation de méthodes de DM utilisant le logiciel Gromacs [Spoel02] pour la modélisation du système SiC/PMMA. De plus, des méthodes de calcul de chimie quantique

de type Hartree-Fock réduite et semi-empirique PM3 [Stewart89] sont mises en œuvre afin de déterminer les propriétés optiques linéaires et non linéaires des clusters SiC dans le vide et en interaction avec le polymère [MakowskaXX].

Deux clusters SiC, présentant les structure cubique 3C-SiC et hexagonale 6H-SiC, ont été étudiés. Pour ce faire, une maille élémentaire de 30 Å de côté, composée du cluster considéré (3C ou 6H) et de deux molécules polymères de PMMA constituées chacune de 63 monomères, est construite (Figure I-9).



**Figure I-9 : Structure de la maille élémentaire constituée d'un cluster SiC et des deux molécules de PMMA (logiciel Cerius<sup>9</sup>)**

Chaque cluster SiC se compose de 167 atomes (69 atomes de silicium et 98 de carbone). La taille des clusters a été choisie afin de reproduire les spectres d'absorption infra rouge expérimentaux [Kassiba02]. Les dimensions de la maille élémentaire sont choisies pour que les clusters SiC n'interagissent pas entre eux. La concentration massique en SiC correspond à 19% par rapport au polymère, en raison de la limitation du nombre de molécules de PMMA imposée par le temps de calcul.

La première phase de la modélisation consiste à déterminer la structure la plus probable de la maille élémentaire PMMA/cluster-SiC en procédant dans un premier temps à l'optimisation de la géométrie du cluster dans l'environnement polymère, initialement construit suivant la structure cristalline choisie (3C ou 6H). Pour ce faire, la maille élémentaire PMMA/SiC est relaxée par DM à 350K pendant 3 ns et par pas de 1 fs afin d'aboutir à un état d'équilibre moyen. A chaque itération, deux angles de torsion associés au polymère sont estimés (Figure I-10), afin d'évaluer la conformation adoptée par celui-ci.

<sup>9</sup> [www.accelrys.com/cerius2/](http://www.accelrys.com/cerius2/).

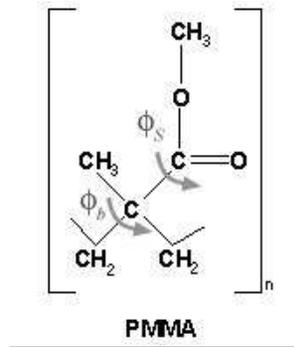


Figure I-10 : Définition des angles de torsions du PMMA

Afin de caractériser la modification structurale induite sur le cluster SiC par la présence du polymère, une comparaison est effectuée entre les propriétés du cluster SiC obtenu dans son environnement polymérique et des clusters SiC de référence obtenus dans le vide et dont la géométrie est optimisée. Ceux-ci sont construits à 0K à partir d'un cluster cristallisé idéal (3C ou 6H suivant le cas) qui constitue le premier cluster de référence. Le second cluster découle du premier en effectuant une optimisation de la géométrie sur la première couche externe d'atomes par une procédure de minimisation de l'énergie totale du système. En répétant la procédure, 6 structures de références construites dans le vide sont considérées pour chaque polytype (3C et 6H), présentant de 1 à 4 couches externes reconstruites, auxquelles sont ajoutées le cluster idéal cristallisé et le cluster entièrement relaxé apparentée à un cluster SiC amorphe.

Les propriétés optiques (spectres d'absorption UV [Makowska04]) et électroniques sont estimées par la méthode PM3 (semi-empirique, Hartree-Fock restreinte) sur les clusters SiC (aussi bien ceux issus de l'environnement polymère que ceux de références). Les hyperpolarisabilités quadratiques associées à la génération de seconde harmonique  $\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$  à  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$  seront finalement estimées sur ces clusters par l'utilisation d'un formalisme décrit par Kim et al. [Kim99].

#### ➤ Résultats de la modélisation

Les premiers résultats correspondent aux conformations les plus probables adoptées par les chaînes polymère dans la maille PMMA/SiC. L'étude montre que pour les deux mailles étudiées (PMMA/3C et PMMA/6H), le polymère adopte préférentiellement trois conformations identiques : *trans*, *gauche+* et *gauche-*. De plus, ces conformations sont les mêmes que dans des travaux réalisés sur des systèmes PMMA à base de chromophores organiques variés [Kim99]. De ce fait, la conformation adoptée par le polymère ne dépend pas

de la nature du chromophore. La modélisation permet d'autre part d'estimer une distance moyenne de 0.4 Å entre les clusters SiC et les groupes latéraux associés au PMMA.

Pour comparer les structures des clusters SiC relaxés dans l'environnement polymérique et celles des clusters SiC de référence, l'écart quadratique moyen entre les positions atomiques des structures (le cluster reconstruit + 1 cluster de référence) est estimé à l'aide de la fonction RMS. Celle-ci présente un minimum pour le cluster de référence dont la structure est la plus proche de celle du cluster reconstruit dans le polymère. La Figure I-11 présente les fonctions RMS associés aux clusters 3C et 6H dans l'environnement polymère.

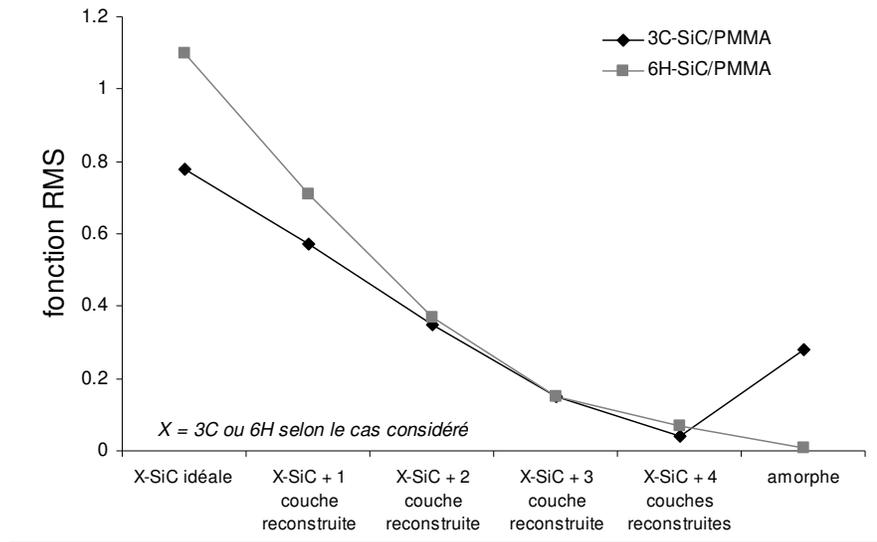


Figure I-11 : Fonctions RMS des clusters dans l'environnement PMMA

Les résultats montrent que le cluster 3C-SiC dans l'environnement polymère présente une structure proche du cluster de référence comportant 4 couches atomiques reconstruites, alors que le cluster 6H-SiC dans PMMA présente une structure relativement désordonnée. Ces résultats indiquent une modification de la structure externe des particules par l'environnement polymérique au travers de forts gradients de champ électrique à l'interface SiC/polymère. De telles modifications structurales pourraient alors avoir un impact important sur les propriétés linéaires et non linéaires du système hybride. Les paragraphes suivants cherchent à estimer ces impacts

La seconde phase de la modélisation consiste à quantifier l'influence du polymère sur les propriétés optiques du cluster SiC. Pour ce faire, une comparaison est effectuée entre les propriétés optiques des clusters 3C et 6H construits dans l'environnement polymère et les clusters de référence (3C ou 6H suivant le cas). En plus d'une modification structurale sur la géométrie du cluster, la présence des chaînes de PMMA se traduit par une contribution au

champ électrique local qu'il est nécessaire de prendre en compte pour le calcul des propriétés optiques des clusters issus de l'environnement PMMA. Dans ce but, un calcul du champ électrique effectif créé par les chaînes polymères donne des valeurs de 0.18, 0.20 et 0.81 GV/m suivant les directions x, y et z associées au cluster 3C SiC. Des valeurs de 0.23, 0.27 et 0.92 GV/m sont obtenues dans le cas du cluster hexagonal 6H.

Les spectres d'absorption associés aux clusters 3C et 6H dans leur environnement polymère sont ainsi estimés en ajoutant cette contribution et comparés à ceux des clusters SiC de références construits dans le vide. Le Tableau I-1 présente les positions des premiers pics d'absorption UV pour les clusters 3C et 6H dans l'environnement PMMA, ainsi que ceux associés aux clusters de références présentant une structure la plus proche (déterminés par le minimum de la fonction RMS dans chaque cas).

Structure considérée	Position du Premier pic d'absorption UV maximum (nm)	
	cluster 3C-SiC	cluster 6H-SiC
Cluster de référence 3C : 4 couches reconstruites	555	-
Cluster de référence 6H : amorphe	-	775
<b>Cluster 3C ou 6H-SiC dans PMMA</b>	611	962

**Tableau I-1 : Position du premier pic d'absorption UV pour les différents clusters SiC**

On constate que la position du premier pic d'absorption est modifiée pour les clusters 3C ou 6H incorporés dans l'environnement polymère, par rapport aux clusters de référence de structure apparentée. Ces observations sont compatibles avec une modification de la réponse optique des clusters en présence d'une matrice hôte, illustrant l'influence du champ électrique créée par la matrice organique sur les propriétés des nanoparticules.

Pour estimer l'influence du polymère sur les propriétés non linéaires des clusters SiC, des estimations de l'hyperpolarisabilité quadratique sont effectuées à la fois sur les clusters de références construits dans le vide et sur les clusters construits dans l'environnement polymère. Dans ce dernier cas, la contribution des chaînes polymères au champ électrique local est prise en compte. Le Tableau I-2 présente les estimations de  $\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega)$  associées aux différents clusters.

Structure considérée	Hyperpolarisabilité $\beta_{zzz}(-2\omega, \omega, \omega)$ (esu)	
	cluster 3C-SiC	cluster 6H-SiC
Cluster de référence 3C : 4 couches reconstruites	$\sim 0$	-
Cluster de référence 6H : amorphe	-	$0.03 \cdot 10^{-28}$
<b>Cluster 3C ou 6H-SiC construit dans PMMA</b>	<b><math>5.9 \cdot 10^{-28}</math></b>	<b><math>0.30 \cdot 10^{-28}</math></b>

*Tableau I-2 : Hyperpolarisabilités quadratiques calculées pour les différents clusters SiC*

On constate que les hyperpolarisabilités associées aux clusters dans l'environnement polymère sont supérieures à celles des clusters dans le vide présentant pourtant une structure apparentée (minimum de la fonction RMS). Ces résultats semblent ainsi indiquer une modification importante des propriétés non linéaires des clusters SiC par leur incorporation au sein de la matrice polymère.

Les modélisations effectuées sur les systèmes à base de SiC nanocristallin indiquent une influence importante de l'environnement polymère sur l'interface reconstruite des grains. Par la modification locale de la structure externe des clusters, ainsi que par l'interaction avec la matrice polymère représentée principalement par une contribution au champ électrique local, ces résultats montrent une augmentation des hyperpolarisabilités quadratiques induite par la structuration des clusters dans la matrice hôte. Les études expérimentales présentées au cours de ce travail doivent permettre d'apporter des éléments sur ces premiers résultats.

## I.E. CONCLUSION

Cette première partie a permis d'établir la description physique des effets non linéaires et électro-optiques, en définissant les coefficients effectifs Pockels  $r$  et Kerr  $B$  utilisés pour la caractérisation des composites SiC/polymère. De plus, la présentation des différentes classes de matériaux électro-optiques, ainsi qu'une revue sur les propriétés non linéaires des systèmes hybrides ont permis de placer le contexte de ce travail. Dans les matériaux hybrides à base de SiC, les effets électro-optiques sont une conséquence des propriétés non linéaires des nanocristallites et des effets d'interface avec le polymère hôte. Les simulations numériques esquissées dans ce chapitre permettent de mettre en relief les paramètres pertinents conditionnant la réponse électro-optique des composites, en particulier au travers de l'effet d'interface et de structure des clusters. Les parties suivantes se concentrent sur l'implémentation des films minces hybrides SiC/polymère et sur leur caractérisation électro-optique. Par l'utilisation de différentes matrices hôtes et échantillons de SiC variés, ce travail ambitionne une meilleure compréhension de l'effet électro-optique dans le système SiC/polymère.

**PARTIE II : ELABORATION DES  
NANOCOMPOSITES**



## **II.A. INTRODUCTION**

---

Cette partie est dédiée à la présentation des moyens mis en œuvre pour l'élaboration des films minces hybrides SiC/polymère. L'obtention de films de haute qualité optique incorporant des entités nanométriques a nécessité l'utilisation de techniques spécifiques. Les contraintes et les interactions au sein du matériau, ou suite à des sollicitations thermiques et électriques, ont du être prises en compte et optimisées de façon continue pour aboutir à un procédé efficace et le plus simple possible.

La première étape correspond à la synthèse des nanoparticules de SiC par la méthode de pyrolyse laser. Cette technique permet, par l'ajustement des paramètres expérimentaux, un contrôle des propriétés chimiques et physiques des particules (composition, taille, cristallinité). La dispersion des particules dans la matrice polymère est ensuite effectuée en deux étapes. Une première phase consiste à disperser les particules de nanopoudre avec le polymère dans un solvant bien choisi. La relative agglomération des nanoparticules de poudre brute conduit alors à utiliser un procédé de dispersion par ultrasons haute puissance, nécessaire à l'obtention de suspensions stables. La seconde étape consiste, à partir des suspensions précédentes, au dépôt de films minces par la méthode de spin-coating. Ce procédé adapté permet l'obtention de films organiques d'épaisseur submicronique variable à la fois par la viscosité des solutions initiales et par la vitesse utilisée lors du dépôt. Les concentrations en SiC et polymère ont alors été optimisées en tenant compte des contraintes liées à la méthode de dépôt et à l'agglomération des particules en solution.

Les dernières phases d'élaboration correspondent au recuit thermique des films sous vide et surtout à la procédure d'alignement électrique des chromophores ou « poling », permettant d'obtenir des matériaux non-centrosymétriques. La mise en œuvre expérimentale et le déroulement de ces étapes sont présentés en dernière partie du présent chapitre, ainsi qu'une discussion sur les choix adoptés quant à la nature de la seconde électrode et la structure finale des échantillons.

## **II.B. SYNTHÈSE DES PARTICULES SiC PAR PYROLYSE LASER**

---

### **II.B.1. PRESENTATION ET PRINCIPE DE LA METHODE**

La synthèse de particules ultra fines par pyrolyse laser d'un mélange gazeux a été initiée au début des années 80 au M.I.T. par Cannon et al. [Cannon82], puis développée dans les années suivantes [Suyama85]. C'est en 1987 que la technique est introduite au CEA [Cauchetier87, Cauchetier88]. Cette méthode de synthèse en phase gazeuse exploite l'absorption par l'un des composés moléculaires réactifs de la radiation émise par un laser

infrarouge. Le faisceau laser excite les états vibrationnels des molécules présentant la résonance infra rouge et induit leur dissociation. L'énergie transmise au réactif est ensuite redistribuée au reste du mélange gazeux par collisions et une dissociation complète des espèces réactives se produit. Dans les conditions de pression (proche de la pression atmosphérique) et de densité de puissance laser couramment utilisées, l'effet du laser est un effet purement thermique. Cependant, à la différence des méthodes de synthèse par pyrolyse en four, les temps caractéristiques de thermalisation du mélange sont ici très courts (de l'ordre de la microseconde). La zone de réaction, délimitée par le volume de recouvrement entre le faisceau laser et le flux de précurseurs gazeux, se matérialise par une flamme brillante dont la température est comprise entre 1200 et 1800°C pour des puissances laser de l'ordre de 500 à 1000 W.cm<sup>-2</sup> (conditions obtenues pour la synthèse de SiC avec faisceau laser non focalisé).

Plusieurs paramètres interviennent dans la compréhension globale des mécanismes de croissance au cœur de la flamme, et même dans le cas apparemment très simple de la croissance du SiC, l'ensemble du processus réactionnel n'est pas totalement élucidé. Néanmoins, il est admis que la nucléation homogène des espèces dissociées initie la formation de nanoparticules, celle-ci étant suivie d'une rapide croissance des grains par collisions [Lihman94].

Les vitesses de passage des espèces réactives dans la zone délimitée par le faisceau laser (une dizaine de millimètre) définissent les temps de résidence dans la zone de réaction. Ces vitesses sont principalement contrôlées par les débits de réactifs gazeux. Ainsi, pour des débits typiques de 20 à 2000 cc.min<sup>-1</sup>, les temps de résidence sont de l'ordre de 1 à 100 ms. Les précurseurs subissent un changement de température brutal du fait des forts gradients de température aux frontières de la zone de réaction (de l'ordre de 10<sup>6</sup> °C.s<sup>-1</sup>). Cet effet de trempe en sortie de zone de réaction limite la croissance des grains qui présentent ainsi des diamètres compris entre 10 et 100 nm avec une distribution de taille étroite.

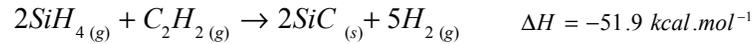
Le confinement des gaz réactifs est une caractéristique de la méthode et permet une réaction dans une enceinte « sans parois » qui évite la pollution des espèces formées. L'ensemble des paramètres expérimentaux de synthèse conditionne les propriétés chimiques, morphologiques et structurales des particules. Les débits de réactifs gazeux contrôlent principalement les temps de résidence dans la zone chaude, et donc, la taille des grains synthétisés, alors que la puissance laser, qui régit la température de flamme, influe directement sur la cristallinité des particules [Tougne93].

➤ *La synthèse de carbure de silicium*

La synthèse de nanopoudres de SiC est effectuée à partir d'un mélange de composition variable de silane (SiH<sub>4</sub>) et acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). La radiation laser permet l'excitation d'une raie rotationnelle de la bande d'absorption  $\nu_4$  du silane à 944 cm<sup>-1</sup>. Cette absorption correspond à la raie d'émission P20 délivrée par le laser infra rouge (longueur d'onde de 10.6 μm). La

puissance laser absorbée au cours de la synthèse se situe généralement entre 25 et 40 W pour une puissance laser initiale de 600 W.

La première phase du processus réactionnel correspond à la décomposition du silane par absorption de la radiation laser. L'acétylène, qui ne présente pas de résonance à la longueur d'onde employée, est dissocié par thermalisation du mélange. La formation des particules de SiC est finalement décrite par l'équation bilan suivante :



La méthode permet des rendements de réaction élevés. Ainsi, pour la synthèse de SiC, les rendements en masse peuvent atteindre 99 %. Les taux de production sont eux aussi importants, pouvant atteindre des valeurs de 100 g.h<sup>-1</sup> en laboratoire.

A débits constants de silane et d'acétylène, il est parfois souhaité de diminuer les temps de résidence dans la zone de réaction afin de favoriser la synthèse de petites particules [Herlin04]. Dans ces conditions particulières, le mélange réactif silane/acétylène est dilué par l'ajout d'hélium qui accélère ainsi l'entraînement et permet une diminution de la concentration en espèces réactives, ayant pour effet une diminution de la croissance des grains. Ces conditions seront utilisées pour l'obtention de certains échantillons de nanopoudres exploités dans cette étude.

### **II.B.2. DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL**

Le montage expérimental, représenté Figure II-1, est constitué d'un réacteur où le faisceau laser et le flux de réactifs se croisent orthogonalement. Le réacteur est une enceinte étanche composée de bras à l'extrémité desquels sont placées des fenêtres en KCl transparentes à la longueur d'onde d'émission du laser. Les réactifs gazeux sont introduits sous le réacteur au moyen d'une buse cylindrique de 2 mm de diamètre. Pour chaque voie de gaz, des régulateurs de débits massiques (RDM) assurent l'introduction d'une quantité constante de précurseurs au cours d'une expérience. En aval des RDM, les flux de silane et d'acétylène traversent un mélangeur puis sont dirigés vers la buse d'injection placée sous le réacteur. Le confinement des gaz précurseurs est assuré par un flux d'argon introduit par une buse appelée « cheminée », concentrique à celle d'introduction du mélange réactif. Des flux supplémentaires d'argon sont délivrés sur les fenêtres d'entrée/sortie du réacteur, afin d'éviter le dépôt de poudre et l'endommagement sous faisceau haute puissance.

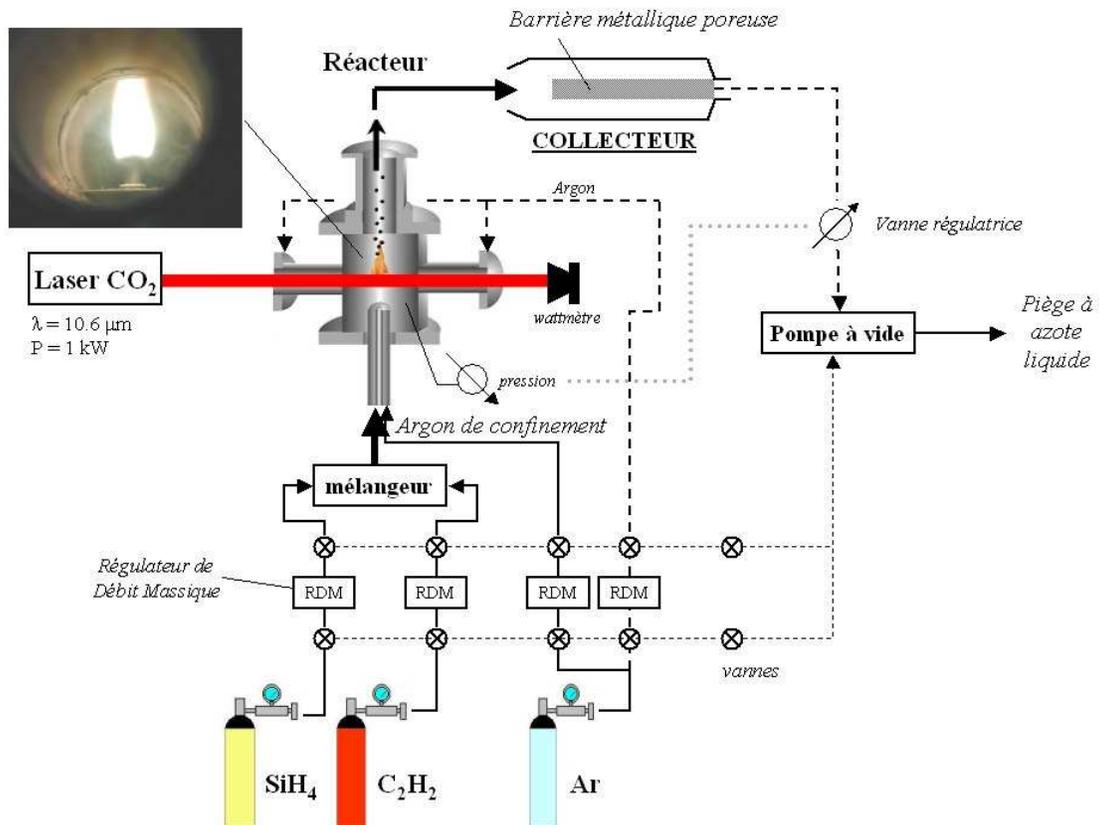
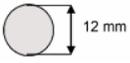
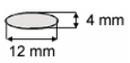


Figure II-1 : Dispositif expérimental de pyrolyse laser en phase gazeuse

En aval de l'enceinte de réaction, un système composé d'une pompe primaire et d'une vanne régulatrice couplée à un manomètre assure une pression constante dans le système au cours d'une synthèse en pompant à travers le collecteur. Celui-ci est constitué d'une enceinte en verre ou en métal, à l'intérieur de laquelle les produits de réaction sont collectés. Un filtre métallique poreux, qu'on appelle « barrière », permet le pompage en retenant les nanoparticules synthétisées. L'évacuation des gaz de réaction s'effectue en fin de synthèse, à la sortie de la pompe, au travers d'un piège à azote liquide. Afin de ne récolter que les nanoparticules issues de conditions stables de synthèse, on utilise généralement pendant les premières et dernières minutes de synthèse, un collecteur secondaire appelé « collecteur poubelle ». De cette façon, les échantillons synthétisés correspondent aux nanopoudres les plus homogènes possibles.

Le laser utilisé est un laser de découpe industrielle continu d'une longueur d'onde accordable de  $9.2$  à  $11.6 \mu\text{m}$ . De marque PRC Oerlikon, il délivre une puissance de  $750 \text{ W}$  en étant accordé sur la raie d'émission P20 à  $10.6 \mu\text{m}$ . Le faisceau est caractérisé par un profil gaussien et s'étend sur une tache circulaire de diamètre  $12 \text{ mm}$  lorsque le laser est utilisé dans une configuration non focalisée. Afin de faire varier les densités de puissance et d'optimiser le recouvrement du laser avec le flux de précurseurs gazeux, le faisceau laser peut être

focalisé par une lentille cylindrique. Les deux conditions de focalisation utilisées dans cette étude sont résumées Tableau II-1.

Focalisation	Dimensions de la tache laser	Focale (mm)	S (cm <sup>2</sup> )	Densité de puissance (kW.cm <sup>-2</sup> ) (Puissance incidente 700W)
-		-	1.13	0.62
Lentille cylindrique		500	0.38	1.8

**Tableau II-1 : paramètres de focalisation et densité de puissance laser de pyrolyse**

### II.B.2.a. Préparation et déroulement d'une synthèse

Pour une série particulière de nanopoudres, les régulateurs de débits massiques sont choisis et étalonnés en fonction des débits souhaités. Le silane étant un gaz pyrophorique, les étalonnages sont effectués en débits équivalents d'argon. Le montage est ensuite vidé (vide limite de l'ordre de 1 torr) et l'étanchéité vérifiée, puis placé en balayage d'argon à la pression choisie pour la synthèse. Pour ce faire, on ouvre la voie d'argon de confinement « cheminée », puis les voies d'argon qui servent à éviter le dépôt de poudre sur les fenêtres. Le pompage s'effectuant à travers la vanne de régulation, la pression est alors maintenue constante au cours du temps. Typiquement, les pressions utilisées au cours d'une synthèse sont comprises entre 500 à 750 torrs, soit une gamme inférieure ou égale à la pression atmosphérique.

L'acétylène, qui n'absorbe pas la radiation infra rouge, est le premier gaz réactif à être introduit, puis le laser est mis en action. On ouvre alors la voie silane, jusqu'à apparition de la flamme de réaction, qui marque le début de la synthèse. La flamme de réaction est très brillante, de quelques centimètres de hauteur et stable durant toute la synthèse. Dès que la quantité souhaitée de poudre est synthétisée, la voie silane est coupée, suivie, lorsque la flamme s'éteint, de la voie acétylène et le laser est stoppé. Après la purge des différentes voies de gaz, et après un balayage sous argon pendant 30 minutes, les collecteurs sont ouverts afin de récolter l'échantillon de nanopoudre synthétisé. Les gaz n'ayant pas réagis au cours de la réaction sont adsorbés dans le piège à azote liquide, lequel est placé sous flux d'hélium à la fin de l'expérience pour permettre le dégazage sous hotte.

### II.B.2.b. Recuit thermique des nanopoudres

Afin d'améliorer la cristallinité des échantillons, les nanopoudres brutes peuvent subir un recuit thermique dans un four graphite PYROX GE 80. Ce traitement, qui permet aussi une modification de l'état de surface des particules, est effectué pendant une heure sous flux d'argon à différentes températures allant de 1100°C à 1400°C. La vitesse de montée en

température utilisée est de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , puis, après le palier d'une heure à la température de recuit, on laisse le système refroidir jusqu'à la température ambiante (consigne fixée à  $33^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour la descente). Les échantillons de poudres sont préalablement dégazés sous vide secondaire, afin d'éliminer toute trace d'oxygène adsorbé.

Les paramètres expérimentaux employés pour la synthèse des échantillons utilisés dans cette étude sont présentés dans la Partie IV, de même que les propriétés chimiques, morphologiques et structurales des nanoparticules.

## **II.C. DISPERSION DES PARTICULES DANS LE POLYMERE**

---

La mise en forme du matériau nécessite la mise en suspension des particules avec le polymère. Cette étape cruciale conditionne la qualité du matériau final et l'enjeu consiste à séparer les grains nanométriques en évitant leur agglomération au sein du polymère hôte. La technique choisie repose sur l'utilisation d'un procédé simple de dispersion par ultrasons, dont les paramètres sont ajustés afin d'obtenir des suspensions stables. La qualité de la dispersion sera contrôlée par spectroscopie à corrélation de photons (technique SCP décrite au cours de la Partie III).

### **II.C.1. COMPOSITION DU MELANGE**

Le mélange initial est composé de trois constituants : les particules de SiC, le polymère et le solvant. Ce dernier est choisi afin de satisfaire à plusieurs critères :

➤ *1<sup>er</sup> critère* : dissolution du polymère

Le solvant utilisé doit permettre la dissolution des polymères hôtes. Le polymère principalement utilisé pour cette étude est le poly-(methyl méthacrylate) (PMMA) insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques tels que le toluène, le tétrahydrofurane (THF), le chloroforme, l'acétone ou encore le benzène. De même, le poly-(N vinylcarbazole) (PVK) et le poly-(bis phénol A carbonate) (PC) également utilisés dans cette étude, sont insolubles dans l'eau, et solubles dans ces même solvants, auxquels on peut ajouter le dichlorométhane par exemple. Les propriétés physiques des trois polymères sont résumées dans le Tableau II-2 (densité, température de transition vitreuse  $T_g$  et indice de réfraction à la longueur d'onde utilisée pour la caractérisation électro-optique).

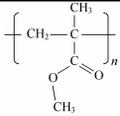
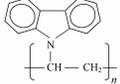
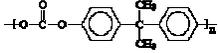
	Structure	Masse moléculaire moyenne (gpc)	Densité	T <sub>g</sub> (°C)	n <sub>633</sub>
<b>Poly(méthyl méthacrylate)</b> <i>PMMA (ACROS)</i>		15000	1.2	105-125	1.49
<b>Poly(N-vinyl carbazole)</b> <i>PVK (ACROS)</i>		90000	1.2	190-210	1.69
<b>Poly(Bis phenol A carbonate)</b> <i>PC (Sigma-Aldrich)</i>		64000	1.2	150	1.58

Tableau II-2 : Propriétés physiques des polymères utilisés

➤ 2<sup>ème</sup> critère : compatibilité avec la technique de spin-coating

La technique de dépôt par spin-coating, dont les caractéristiques seront développées dans le paragraphe suivant, nécessite un solvant possédant un taux d'évaporation suffisamment élevé afin d'obtenir des films minces d'épaisseur homogène et de haute qualité optique. Les solvants organiques précédemment cités présentent dans la plupart des cas des caractéristiques compatibles avec cette technique.

➤ 3<sup>ème</sup> critère : dispersion des particules de SiC

La qualité de la dispersion des particules de SiC dans le solvant est contrôlée par SCP. Au cours d'une étude préliminaire, il a été montré qu'il était possible d'obtenir des suspensions de nanopoudres de stabilité appropriée dans l'eau [BoucléXX], le chloroforme, le THF ou encore dans l'éthanol.

Le chloroforme, qui répond aux trois critères, a été choisi comme solvant pour le système polymère/SiC. Ce solvant permet en effet l'obtention de films minces présentant une surface plus lisse que dans le cas des autres solvants cités (phase de tests réalisée préalablement par l'observation sous microscope optique de la qualité des films déposés). Les caractéristiques des solutions utilisées pour le dépôt des films seront présentées en détail dans la Partie IV. Pour éviter la présence d'impuretés, le chloroforme est initialement filtré à l'aide de membranes de 0.2 µm de porosité.

## II.C.2. DISPERSION PAR ULTRASONS

Du fait de l'importante surface spécifique des nanopoudres, l'attraction électrostatique entre grains conduit très généralement à une agglomération des nanoparticules sous forme de poudre. Ceci est illustré par des observations en microscopie électronique à transmission sur

des nanopoudres synthétisées par pyrolyse laser (la morphologie des échantillons utilisés dans cette étude est présentée Partie IV). La séparation des particules en solution a donc nécessité l'utilisation d'un procédé par ultrasons haute puissance. Cette technique est largement utilisée dans le domaine des céramiques où l'obtention de matériaux denses repose sur une étape de mise en suspension des particules afin d'obtenir une barbotine la plus homogène possible. Des études concernant la dispersion de nanoparticules de SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiCN en milieux aqueux et organiques ont ainsi été menées [Čerović00]. Les concentrations en nanopoudres utilisées pour l'obtention de matériaux optiques transparents sont cependant plus faibles que celles utilisées dans le domaine des céramiques. La séparation des nanoparticules en solution est ici cruciale pour pouvoir exploiter leur dimension nanométrique. Une attention particulière sera portée au contrôle des suspensions par granulométrie.

#### II.C.2.a. Dispositif expérimental de sonification

L'obtention de suspensions de nanoparticules isolées a nécessité l'emploi d'une sonde ultrasons haute puissance de marque Bioblock Scientific/Vibracell<sup>TM</sup> associée à un contrôleur électronique pouvant délivrer à la sonde une puissance électrique maximum de 750W. La sonde est usinée pour vibrer de façon résonante à une fréquence de 20 kHz. Il est possible d'utiliser deux embouts interchangeable permettant de travailler dans des gammes de volume allant de quelques millilitres à quelques dizaines de millilitres (sonde de 3 mm de diamètre), et de 50 millilitres à plusieurs centaines de millilitres (sonde de 13 mm de diamètre). Le procédé par ultrasons est appliqué en plongeant la sonde dans le volume choisi de solution à sonifier. Compte tenu du faible volume de solution, les ultrasons sont produits en mode pulsé, afin d'éviter un échauffement trop grand de la solution. La puissance et le temps de sonification sont choisis en fonction de la qualité des suspensions estimée par granulométrie.

La puissance transmise par la sonde à la solution est une donnée difficile à estimer, la viscosité des solutions intervenant de façon prépondérante. La pointe de la sonde verra son mouvement d'oscillation d'autant plus amorti que le solvant aura une viscosité élevée. L'utilisateur choisit une consigne d'amplitude (de 0 à 100%) et le contrôleur gère en temps réel la puissance à fournir à la sonde afin de garder une amplitude de vibration constante. Typiquement, la puissance électrique transmise à la sonde est de l'ordre de quelques dizaines de Joules par minute et par millilitre de solution pour la sonde munie de l'embout de 13 mm de diamètre, et de quelques joules par minute et par millilitre pour la microsonde de 3 mm.

#### II.C.2.b. Préparation et dispersion d'une solution SiC/polymère/solvant

Les concentrations en polymère et en nanoparticules de SiC sont choisies de façon à obtenir des solutions non agglomérées, stables et présentant des viscosités compatibles avec la technique de dépôt des films. La concentration maximale en nanoparticules a été déterminée par granulométrie (cf. Partie III) et correspond environ à 0.12 % en masse de SiC dans le

chloroforme (10.9 mg de SiC par ml). La concentration en polymère dans le solvant régit la viscosité du mélange final, du fait d'une influence limitée du SiC sur les propriétés rhéologiques des solutions (faibles concentrations utilisées). De plus, les concentrations en polymère et SiC doivent être choisies afin d'obtenir des taux de dopage du composite final adaptés. Typiquement, les concentrations en polymère par rapport au solvant sont comprises entre 20 et 100 mg/ml (soit entre 1.32 et 6.3% en masse par rapport au solvant), pour des taux de dopages en SiC dans le polymère de l'ordre de 0.5 à 3% massiques.

Les solutions finales SiC/polymère/solvant utilisées pour le dépôt par spin-coating sont préparées en plusieurs étapes. Dans un premier temps, deux solutions précurseurs de la solution finale sont préparées. La solution n°1 correspond à la dispersion des particules de SiC dans le solvant (pour cela, la quantité désirée de poudre est versée dans 4 ml de chloroforme). La solution n°2 correspond à la dissolution du polymère choisi dans 2 ml de chloroforme. Celle-ci est préparée quelques heures avant son utilisation afin d'assurer une dissolution complète du polymère. Pour augmenter la vitesse de dissolution, il est possible de la placer dans un bain thermostaté à 50°C. La procédure de dispersion par ultrasons se déroule ensuite en deux phases :

- Phase 1 : Sonification du mélange SiC/solvant (solution n°1)

Cette première phase de mélange consiste à assurer une première séparation des grains de la poudre brute, en utilisant une solution peu visqueuse (pas de polymère) de sorte à rendre le processus à ultrasons le plus efficace possible. La durée choisie est issue de mesures préliminaires qui ont permis de montrer qu'une durée supérieure de sonification n'induit pas de changements significatifs sur la qualité et la stabilité des suspensions (Tableau II-3).

- Phase 2 : Sonification du mélange SiC/polymère/solvant

On ajoute la solution n°2 (polymère dissout) à la solution n°1 sonifiée (SiC/solvant). La solution finale est obtenue en appliquant une deuxième phase de sonification dont les paramètres sont résumés dans le Tableau II-3 ci-dessous. Cette deuxième phase permet une homogénéisation du mélange tout en continuant le processus de séparation des grains.

	Phase 1 : SiC/solvant	Phase 2 : SiC/polymère/solvant
Volume de solution	4 ml	6 ml
Amplitude	25%	35%
Mode pulsé : durées ON/OFF	1 s / 2 s (33% cycle actif)	1 s / 2 s (33% cycle actif)
Puissance (J/min/ml)	15	80
Durée effective d'ultrasons	2'30	2'

**Tableau II-3 : Paramètres de sonification**

Les solutions finales se composent donc de 6 ml de solvant, et des masses désirées de particules et de polymère. Chaque solution est ensuite contrôlée par granulométrie et utilisée pour le dépôt des films minces.

## **II.D. DEPOT DES FILMS MINCES PAR SPIN-COATING**

---

Les films minces hybrides sont élaborés par la technique de spin-coating bien adaptée au dépôt de couches organiques de qualité optique. Le dépôt s'effectue à partir des solutions initiales sonifiées et intervient quelques minutes après la fin de la procédure de sonification. Le principe du dépôt repose sur l'étalement homogène et contrôlé par la rotation du substrat d'un mélange précurseur d'une certaine viscosité. Dans le cas d'une solution polymère/solvant, la rotation du substrat entraîne l'évaporation rapide du solvant, induisant la formation d'un film solide. Les paramètres expérimentaux tels que la nature du solvant, la viscosité de la solution initiale et la vitesse de rotation permettent d'obtenir des films avec une épaisseur contrôlée comprise entre quelques dizaines de nanomètres et plusieurs microns. L'enjeu consiste à tirer profit de la séparation des particules en solution, afin d'obtenir un film solide présentant les mêmes caractéristiques de dispersion que les suspensions initiales.

### **II.D.1. PARAMETRES EXPERIMENTAUX INFLUENTS**

Des travaux théoriques sur la méthode de dépôt par spin-coating, ainsi que des comparaisons avec des mesures expérimentales ont mis en évidence le rôle des principaux paramètres influant la qualité et l'épaisseur des films déposés [Flack84, Bornside89]. La force centrifuge induite par le mouvement de rotation tend à étendre le film sur la surface du substrat, alors que les forces de frottement intrinsèques au fluide tendent à maintenir sa cohésion. Ainsi, la vitesse de rotation  $\omega$  utilisée durant le dépôt et la viscosité  $\eta$  de la solution initiale permettent principalement de contrôler l'épaisseur  $d_f$  du film synthétisé (voir schéma de principe Figure II-2). La viscosité de la solution initiale SiC/polymère/solvant découle essentiellement de la nature du polymère et de sa concentration  $c$ . Un modèle simple donne la variation de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de rotation et de la concentration en polymère selon l'expression [Walsh03] ( $m$  et  $n$  sont deux réels positifs):

$$d_f = A \cdot c^m \cdot \omega^{-n} \quad (II-1)$$

D'autres paramètres, comme la durée du pallier pendant lequel la vitesse est maintenue constante (qui conditionne la phase d'évaporation du solvant), jouent aussi un rôle parfois important [Chang01]. En revanche, l'accélération utilisée au cours du cycle a une influence plus limitée sur les caractéristiques des films synthétisés [Cecchi01].

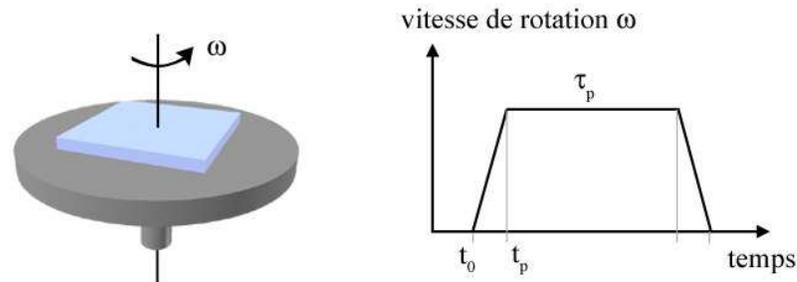


Figure II-2 : Principe du dépôt de films minces par spin-coating

## II.D.2. DESCRIPTION EXPERIMENTALE DU DEPOT

Les dépôts ont été réalisés à l'aide d'un spin-coater de type SUSS MICROTEC RC8 (Figure II-3).

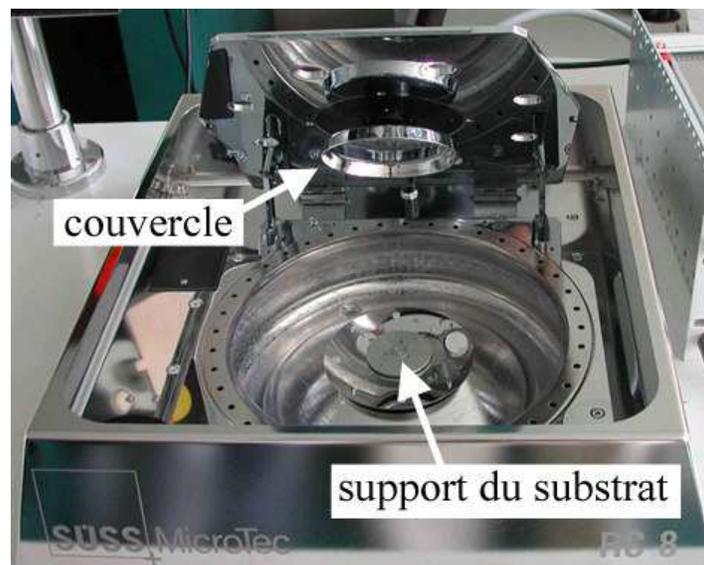


Figure II-3 : le dispositif de dépôt des films minces : le spin-coater

L'appareil est piloté par un tiroir de commande programmable et permet la sélection des paramètres du cycle de vitesse. Un couvercle, appelé « gyrset », se place au-dessus du substrat au cours du dépôt de sorte que l'élaboration des films s'effectue sous atmosphère

saturée de solvant afin d'augmenter leur homogénéité. Le substrat est maintenu sur le support par une aspiration primaire durant la rotation. La vitesse angulaire  $\omega$  maximale est de 7000 tr/min et le réglage s'effectue à 10 tr/min près.

#### II.D.2.a. Nature et préparation des substrats

La nature des substrats de dépôt est conditionnée par l'application en optique des films minces, nécessitant un matériau transparent. De plus, la caractérisation électro-optique des échantillons rend nécessaire l'utilisation d'électrodes. C'est pourquoi les films sont déposés sur substrats de verre couverts d'ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). Ces derniers sont en effet utilisés de façon très répandue comme électrodes semi-transparentes pour la technologie des écrans plats [Lee97] et dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [Tak02]. Les substrats utilisés dans cette étude sont couverts d'une couche conductrice semi-transparente d'ITO de 100 nm d'épaisseur présentant une résistance électrique inférieure à  $20 \Omega/\text{cm}^2$ . Celle-ci est déposée sur une lame de verre (soda-lime) d'une épaisseur de 1 mm.

Les substrats carrés de 15x15mm sont découpés dans des feuillets de verre-ITO de 300x300 mm fournis par Merck. Pour éviter des claquages en bordure de substrat et préserver une zone d'investigation non perturbée, un tiers de la surface d'ITO est retirée par attaque à l'acide bromhydrique concentré. Pour ce faire, une couche de résine protectrice est préalablement déposée sur la zone d'ITO à conserver, puis dissoute dans l'acétone après l'attaque acide. La structure finale du substrat est représentée Figure II-4.

D'autre part, la mesure des indices de réfraction des couches organiques par interférométrie nécessite l'utilisation de substrats permettant un fort contraste d'indice avec la couche organique (cf. Partie III.B.2). Ainsi, des substrats de silicium cristallin ont été utilisés pour les mesures d'indice de réfraction.

Les deux types de substrats sont préalablement lavés 10 min dans un bain d'isopropanol placé en bac à ultrasons (standard). La procédure est répétée une fois dans l'acétone et une dernière fois dans le chloroforme.

#### II.D.2.b. Mise au point de la procédure de dépôt

Le profil de vitesse angulaire est schématiquement représenté Figure II-2. Tous les dépôts ont été effectués durant 40 secondes en utilisant une accélération de 5000 tr/min.s (phase se déroulant entre  $t_0$  et  $t_p$ ) et à des vitesses angulaires comprises entre 500 et 2000 tr/min en fonction du polymère et de la concentration utilisée.

Préalablement au dépôt des solutions SiC/polymère/solvant, un premier cycle de rotation est effectué couvercle ouvert à 1000 tr/min en dispensant le solvant pur sur le substrat. Celui-ci, alors considéré propre et sec, est couvert d'un volume de 60 à 80  $\mu\text{l}$  de solution SiC/polymère/solvant. Le cycle est lancé avec le couvercle fermé au cours de la

rotation. Ce choix s'est avéré le plus adapté au regard de la qualité de la surface des films estimée sous microscope optique. La structure des échantillons obtenus à l'issue du dépôt est présentée Figure II-4.

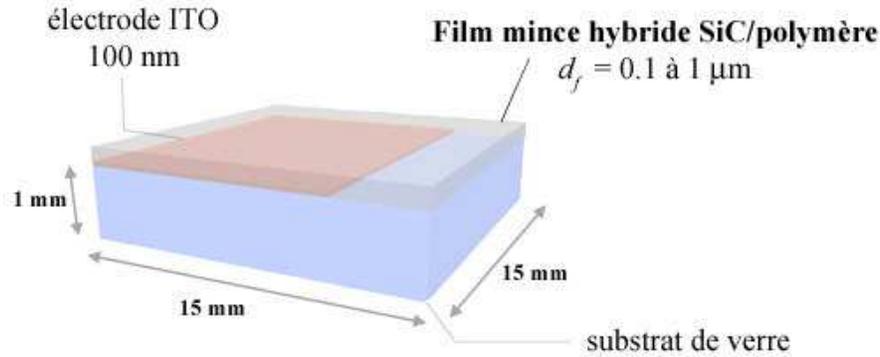


Figure II-4 : Structure des échantillons après dépôt par spin-coating

Typiquement, les épaisseurs des films sont proches de  $0.5 \mu\text{m}$  et n'excèdent pas la valeur maximale de  $1 \mu\text{m}$ . Les épaisseurs et indices de réfraction des films, estimés par interférométrie, seront présentés dans la Partie IV.

#### II.D.2.c. Traitement thermique des films

Pour caractériser les propriétés électro-optiques des films, une tension est appliquée entre l'électrode d'ITO couvrant le substrat de verre et une seconde électrode placée d'autre part du film composite dont l'épaisseur n'excède pas  $1 \mu\text{m}$ . Une telle configuration favorise l'apparition de claquages, rendus d'autant plus fréquents par la présence d'impuretés ou de molécules de solvant. Pour cette raison, les films initialement déposés par spin-coating sont soumis à un recuit sous vide, qui permet d'éliminer les résidus de solvant et d'homogénéiser leur structure.

L'opération de recuit thermique consiste à porter le film nanocomposite à une température proche de sa température de transition vitreuse  $T_g$ . Cette opération est menée sous vide primaire ( $10^{-3}$  mbar) afin d'évacuer les traces de solvant encore présentes tout en homogénéisant la structure du film alors ramolli.

Pour ce faire, on place les échantillons dans une étuve dans laquelle un vide primaire est créé. La consigne de température est choisie en fonction de la nature du polymère hôte, puis le recuit s'effectue pendant 15 à 16 h. Compte-tenu du faible taux de dopage de la matrice polymère par les particules de SiC, la température de transition vitreuse du composite est considérée très voisine de celle du polymère pur initial. Ainsi, les températures de recuit ont été choisies sur la base des propriétés des polymères hôtes :  $130^\circ\text{C}$  pour le PMMA,  $150^\circ\text{C}$  pour le PC et  $180^\circ\text{C}$  pour le PVK. Des mesures d'épaisseur avant et après le recuit indiquent

que ce traitement thermique s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur des films de l'ordre de 5%. Ces observations sont en accord avec une densification et une homogénéisation de leur structure.

D'autres procédures peuvent être utilisées, par exemple en séparant les phases de chauffage et de mise sous vide [Morichère91] ou en travaillant sous atmosphère inerte. D'autres travaux proposent une montée en température à plusieurs étapes, en montrant qu'il est alors possible d'appliquer des tensions de polarisation plus élevées lors du poling [Li89].

## **II.E. ALIGNEMENT DES CHROMOPHORES : LE POLING**

---

Comme nous l'avons vu au cours de la Partie I, l'observation d'effets non-linéaires du second ordre dans les systèmes organiques nécessite que les matériaux présentent une non-centrosymétrie. La procédure de poling est généralement utilisée pour obtenir cette anisotropie. Parmi les techniques de poling utilisées, la méthode par électrodes est certainement la méthode la plus simple à mettre en œuvre, du fait de l'utilisation des électrodes déjà présentes sur l'échantillon et utilisées pour la caractérisation électro-optique. La température de poling  $T_p$  est optimisée pour obtenir la meilleure orientation possible des chromophores pour un champ électrique appliqué donné. Elle ne doit pas être trop importante pour éviter que l'agitation thermique ne contre-balance l'effet du champ. Généralement,  $T_p$  se trouve proche de la température de transition vitreuse du composite, température à laquelle les chaînes polymères deviennent mobiles et permettent l'orientation des chromophores. La température optimale de poling est dans la plupart des cas déterminée par la mesure d'une propriété non linéaire du composite en fonction de la température de poling [Otomo94].

La procédure de poling nécessite la mise en place de la seconde électrode sur les échantillons déposés par spin-coating. Les contraintes expérimentales ont imposé le choix de celle-ci, comme le montre le paragraphe ci-dessous.

### **II.E.1. CHOIX DE LA DEUXIEME ELECTRODE**

Après différents tests au laboratoire, nous avons choisi d'utiliser une deuxième électrode de nature similaire à la première, c'est à dire une couche verre-ITO, placée en sandwich sur les films déposés. Cette géométrie déjà utilisée dans la littérature [Singer91, Zimmerman94] est issue d'une phase préliminaire d'optimisation des supports utilisés pour la caractérisation électro-optique des films (développée en Partie III). Des essais de dépôt d'une électrode métallique évaporée directement sur la couche polymère ont également été menés, mais compte-tenu des épaisseurs des composites (0.5  $\mu\text{m}$ ) et de la procédure de poling appliquée, le choix d'utiliser une seconde électrode d'ITO s'est avéré le plus adapté.

De plus, pour éviter les effets de bords liés aux substrats d'ITO dont les arêtes présentent des imperfections de découpe, nous avons opté pour l'utilisation d'une couche tampon diélectrique d'épaisseur bien contrôlée, placée entre la couche polymère et la seconde électrode d'ITO. Cette couche supplémentaire, jouant le rôle d'espaceur, permet d'éviter l'apparition de claquages localisés aux arêtes imparfaites des électrodes.

Toutes les mesures électro-optiques ont été effectuées avec une configuration sandwich de type ITO/composite/espaceur/ITO (Figure II-5).

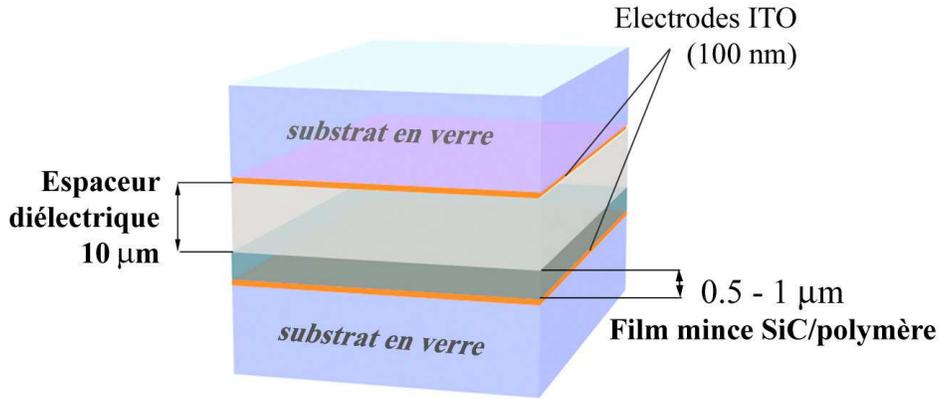


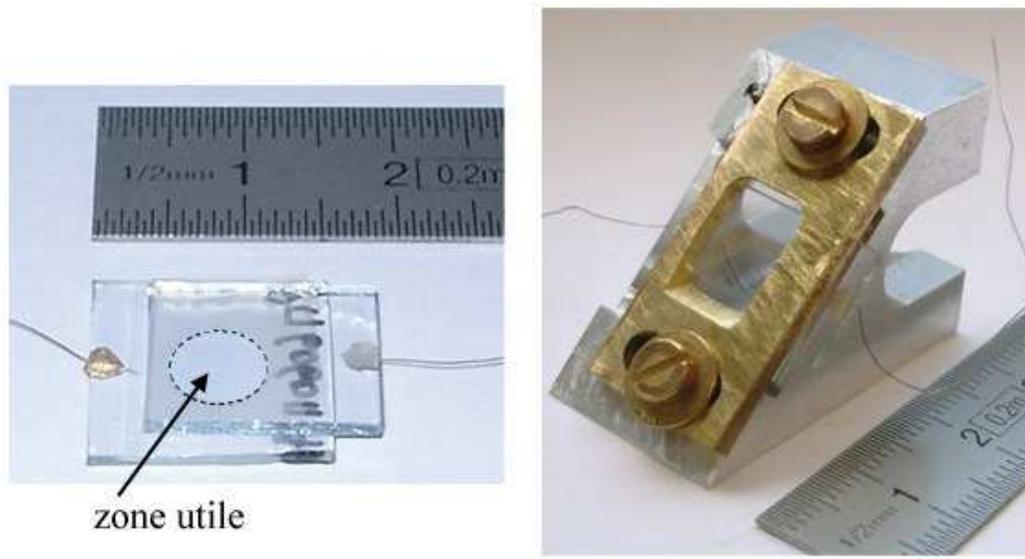
Figure II-5 : Structure des échantillons sandwich ITO/composite/espaceur/ITO

L'espaceur diélectrique est constitué d'une feuille mince de poly-(tetrafluoroéthylène) (PTFE ou téflon d'une épaisseur de 10 µm) posée sur le film composite. La seconde électrode d'ITO est alors appliquée sur ce feuillet, et le tout, placé sur un support pour être mécaniquement maintenu. Lors du recuit thermique de l'échantillon, la pression exercée entre les deux substrats d'ITO permet alors une adhésion relative de la seconde électrode sur l'espaceur.

Le feuillet de téflon, d'une épaisseur bien contrôlée, permet au système d'atteindre une bonne isolation électrique en limitant de façon considérable les courants de fuites au travers de la couche. Néanmoins, du fait de son épaisseur, les tensions de poling appliquées ont dû être augmentées en conséquence, afin d'assurer un champ électrique de poling important dans le composite (de l'ordre de  $10^7$  V/m).

Une contrainte supplémentaire est néanmoins introduite par la présence de l'espaceur en téflon. Lors du recuit thermique, la pression exercée sur les substrats verre-ITO induit un écrasement de la couche polymère et l'épaisseur du film n'est alors plus contrôlée. Pour pallier cet effet et maintenir une zone d'investigation non perturbée, nous avons choisi de percer le feuillet diélectrique en son centre, de sorte que la couche de téflon centrale soit remplacée par une couche d'air de 10 µm se trouvant entre la couche mince SiC/polymère et la seconde électrode d'ITO. Le feuillet de téflon ne joue alors que le rôle d'espaceur mécanique et ne comprime pas la matrice organique sous la pression exercée. L'espace

central circulaire, représentant la zone d'investigation utile, a un diamètre de 6 mm (Figure II-6).



**Figure II-6 : Echantillon ITO/composite/espaceur/ITO (à gauche) et support à bride à 45° (à droite)**

C'est dans cette configuration que les mesures EO ont été effectuées. L'influence de ce feuillet et le fait que la couche polymère ne soit plus en contact direct avec la seconde électrode seront discutés Partie IV.

Le support d'échantillon a été mis au point afin d'être utilisé pour les différentes étapes de l'étude : recuit thermique, poling et caractérisation électro-optique. L'échantillon est donc maintenu en place tout au long du processus et la pression entre les deux électrodes d'ITO reste constante. Différents systèmes mécaniques de maintien des électrodes ont été testés. Finalement, afin d'appliquer une pression plus homogène, un système à bride a été adopté (plans fournis en Annexe 6). Comme nous le verrons dans la partie III, la caractérisation électro-optique des films minces nécessite une géométrie à 45° (partie droite de la Figure II-6).

Les connexions sont réalisées par de fins fils de cuivre couverts d'une gaine isolante. Ceux-ci sont collés aux électrodes d'ITO par une colle époxy à l'argent résistante à haute température, en retirant une petite surface de composite.

Soulignons enfin que d'autres configurations ont aussi été créées, utilisant une deuxième électrode métallique directement évaporée sur le film organique (Figure II-7). Ces configurations, utilisées dans le cadre de mesures EO en régime statique et photo-induit [Bouclé02], n'ont pas été utilisées pour les caractérisations dans la configuration de

Sénarmont utilisée pour les résultats de cette thèse, en raison de claquages et de courants de fuite parasites.

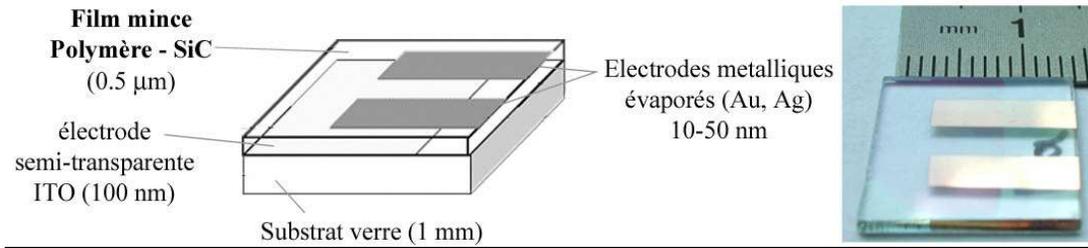


Figure II-7 : Structure des échantillons avec électrodes métalliques évaporées

### II.E.2. METHODE DE POLING PAR ELECTRODES

Le procédé de poling par électrode est schématisé Figure II-8. L'échantillon est placé au centre d'un four torique régulé en température. Compte tenu de la géométrie fermée des échantillons (seconde électrode couvrant la zone d'investigation), la procédure de poling peut être effectuée sous air.

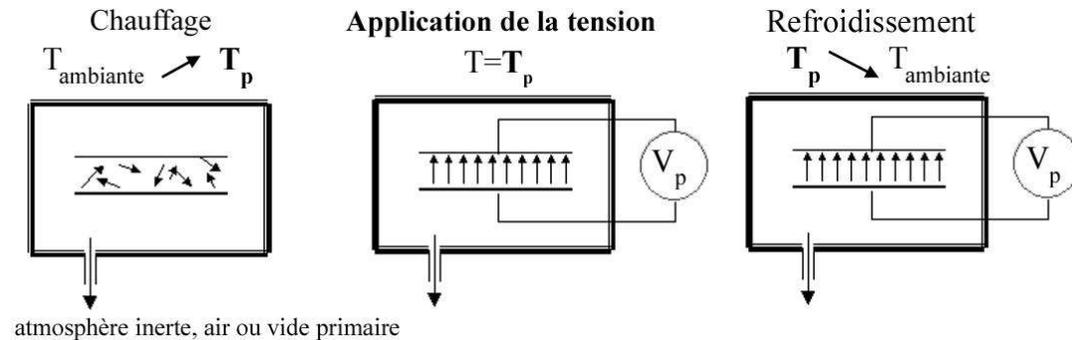


Figure II-8 : Les étapes de la méthode de poling par électrodes

La phase de chauffage s'opère à un taux de montée d'environ 3 à 4 °C/min. Une fois la température de poling atteinte, l'échantillon y est maintenu 5 à 10 minutes avant qu'une tension continue soit appliquée à ses bornes pendant un temps compris entre 5 et 45 minutes. Plusieurs générateurs de tension continue sont utilisables, donnant accès à une tension de poling  $V_p$  dans une gamme de 0 à 3kV selon l'épaisseur des échantillons. Le champ électrique de poling est typiquement compris entre 0 et 50 V/ $\mu$ m, soit de l'ordre de grandeur de  $10^7$  V/m.

La mesure de l'intensité dans le circuit est effectuée durant toute la procédure. Celui-ci est estimé inférieur à 10  $\mu\text{A}$  en raison de la présence de la couche de téflon.

Pour effectuer la phase de refroidissement sous tension, le système de chauffage est coupé. Le retour à la température ambiante s'effectue à un taux moyen de l'ordre de 1 à 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  suivant l'inertie thermique du montage. Une fois la température ambiante atteinte, la tension de poling est supprimée et l'échantillon est prêt à être caractérisé.

## **II.F. CONCLUSION**

---

L'élaboration des nanocomposites SiC/polymère repose sur une série d'étapes indépendantes, mais dont les interconnexions sont nécessaires pour aboutir à un matériau homogène et présentant les qualités requises pour l'application visée. Par l'étude et l'optimisation de chacune d'entre elles, il a été possible d'aboutir à un procédé efficace et reproductible, permettant l'obtention de matériaux adaptés à la fonctionnalité électro-optique.

La synthèse des nanoparticules est effectuée par pyrolyse laser, dont les paramètres expérimentaux sont optimisés pour aboutir à un contrôle des propriétés des nanopoudres synthétisées. Au cours des parties suivantes, les caractérisations morphologiques et structurales des échantillons seront présentées, mettant en relief les spécificités et les atouts de la méthode.

La mise en suspension des particules est une étape cruciale du procédé et de cette phase découle la qualité des composites hybrides synthétisés. Pour ce faire, un procédé de dispersion par ultrasons a été mis en œuvre et le contrôle des suspensions obtenues constituera un point important de la suite de ce travail.

Le dépôt des films minces et finalement la structuration finale du composite constituent de même des étapes clés du procédé d'élaboration. L'utilisation d'une structure de type sandwich s'est avérée expérimentalement la plus adaptée, compte tenu des contraintes imposées par l'utilisation de films minces, et la suite de cette étude cherchera à quantifier son influence sur les propriétés électro-optiques du matériau. Finalement, les étapes de recuit thermique et surtout de poling ont été développées et adaptées aux composites. Ces mises en œuvre expérimentales constituent la base sur laquelle seront évaluées les propriétés du système hybride SiC/polymère.

**PARTIE III : METHODES DE CARACTERISATION  
ET INSTRUMENTATION ELECTRO-OPTIQUE**



### **III.A. INTRODUCTION**

---

Au cours de cette partie, seront présentées les techniques expérimentales de caractérisation mises en œuvre sur les échantillons de nanopoudres SiC et les films minces SiC/polymère. Outre la description des techniques standards de caractérisation, une attention particulière sera portée à la méthode de granulométrie permettant de caractériser la qualité des suspensions SiC/polymère/solvant. Pour ce faire, la spectroscopie à corrélation de photons sera présentée, ainsi que l'illustration de la technique sur la dispersion d'une nanopoudre de SiC dans l'eau. Cet exemple modèle simple permettra de dégager les spécificités de la dispersion de particules en phase liquide et constituera un préambule à la caractérisation du système plus complexe incluant le polymère.

Les études électro-optiques, qui ont nécessité la mise en œuvre d'un montage particulier adapté à la géométrie des échantillons, constituent la partie principale de ce chapitre. L'utilisation de films minces organiques soulève en effet des contraintes quant aux tensions applicables, plus faibles que pour des matériaux massifs. De plus, la longueur d'interaction des films avec un faisceau lumineux est limitée, rendant difficile l'observation d'un effet mesurable à l'échelle macroscopique. Pour ces raisons, un montage de mesure de coefficients électro-optiques adapté de la méthode très courante de Sénarmont a été développé. La méthode, qui permet la détermination des paramètres électro-optiques effectifs  $r$  et  $B$ , sera donc présentée, ainsi que l'estimation de l'incertitude introduite sur la mesure.

### **III.B. TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES**

---

#### **III.B.1. METHODES STANDARDS DE CARACTERISATION**

La composition chimique des nanopoudres est déterminée par un laboratoire d'analyse spécialisé du CNRS, le service central d'analyse à Vernaison (SCA, CNRS-USR59), qui détermine par différentes techniques les fractions massiques des éléments Si, C, H et O.

D'autre part, pour caractériser la morphologie des échantillons, la microscopie électronique à transmission (MET) a été utilisée. Pour ce faire, quelques milligrammes de nanopoudre sont ajoutés à de l'éthanol absolu et dispersés en bac à ultrasons. Un faible volume de solution est ensuite déposé sur des grilles d'analyse en cuivre à membrane de carbone (percée ou non), placées dans la colonne du microscope. La plupart des clichés est réalisée à faible grossissement ( $<200k$ ), afin de caractériser la morphologie globale des échantillons. Les estimations de taille ont été effectuées sur un ensemble représentatif de particules afin d'obtenir la dimension caractéristique de l'échantillon. Certains clichés haute

résolution seront présentés (jusqu'à 500k), de même que des investigations menées sur les composites polymère/SiC. Pour ces derniers, une fraction du film mince est mécaniquement grattée, puis broyée avec de l'éthanol en mortier avant d'être déposée sur une grille d'observation.

La masse volumique (ou la densité) des nanopoudres SiC est estimée par pycnométrie à hélium dont le principe repose sur la compression de deux quantités de gaz (hélium sec) occupant un volume différent du fait de la présence d'une masse connue d'échantillon dans une des deux cellules de mesure. Partant des mêmes températures et des mêmes pressions, la différence de pression finale dans les deux compartiments après compression permet de remonter au volume d'échantillon. Les mesures ont été effectuées sur un appareil de marque Micromeritics.

La surface spécifique des nanopoudres correspond à la surface totale présentée par les grains de SiC au milieu extérieur par unité de masse ( $m^2/g$ ). Elle devient non négligeable à l'échelle nanométrique, rendant compte de l'influence importante de l'état de surface des particules sur leurs propriétés. La mesure de surface spécifique est basée sur l'estimation de l'aire occupée par une monocouche de gaz s'adsorbant à la surface des particules. La théorie utilisée est celle développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET). Une mesure initiale de la masse de poudre analysée permet de déduire la surface spécifique de l'échantillon. L'appareil utilisé est de marque Micromeritics FlowSorb II et utilise un mélange de gaz composé de 30% de diazote (adsorbat) et de 70% d'hélium (gaz porteur). L'échantillon, initialement dégazé à 150°C pendant 30 minutes sous mélange gazeux  $N_2$ -He, subit un cycle d'adsorption/désorption en étant plongé dans un bain d'azote liquide avant d'être replacé à température ambiante. Typiquement, les échantillons de nanopoudres de SiC présentent des surfaces spécifiques pouvant atteindre 150 à 200  $m^2/g$ .

A partir des mesures de surface spécifique  $S$  et de densité  $\rho$  des nanopoudres, il est possible d'estimer le diamètre BET équivalent des particules en les considérant parfaitement sphériques. Le diamètre déduit correspond alors à une caractéristique moyenne de l'échantillon et s'exprime par :

$$d_{BET} (nm) = \frac{6000}{\rho \cdot S}$$

Les caractéristiques structurales des nanopoudres sont déterminées par diffraction des rayons X (DRX) – caractéristique de l'ordre à grande distance – et par résonance magnétique nucléaire (RMN) – sensible à l'environnement local d'un noyau sonde. Compte tenu du polytypisme associé au SiC (cf. Annexe 4), cette dernière technique permettra de déterminer

spécifiquement la présence des différents sites cristallins impliqués et ainsi de remonter aux contributions relatives des différents polytypes.

Les diagrammes de DRX ont été enregistrés en configuration  $\theta - 2\theta$  en utilisant la raie d'émission d'une anti-cathode de cuivre présentant une longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$ , les nanopoudres étant placées sur un support en aluminium.

Les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  (abondance naturelle de 4.7%) ont été obtenus sur un spectromètre BRUKER DSX300 par rotation à l'angle magique afin de s'affranchir des déplacements chimiques anisotropes et des interactions dipôle-dipôle. Le champ magnétique statique est produit par une bobine supraconductrice permettant d'atteindre des intensités de plusieurs teslas. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont référencés par rapport au tetra-méthyle silane.

Donnant accès aux fréquences caractéristiques de vibration des liaisons atomiques, la spectroscopie d'absorption infra rouge est utilisée couramment pour caractériser de façon qualitative la présence de certaines liaisons dans la matière. Les spectres infra rouges associés aux nanopoudres de SiC ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer FT-IR, sous balayage d'azote afin d'éliminer les contributions parasites de l'air ( $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  principalement). Les échantillons sont préparés par pressage sous forme de pastilles en KBr, transparentes à l'infrarouge.

La spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser la nature chimique mais aussi la structure des nanopoudres de SiC. L'analyse permet un diagnostic rapide d'une grande sensibilité, complémentaire à l'analyse infra rouge. Les spectres sont réalisés en configuration micro-analyse sous objectif de microscope sur un spectromètre Jobin-Yvon T64000 fonctionnant en simple ou triple monochromateur (réseaux de 600 ou 1800 traits/mm). La lumière retro-diffusée est analysée par le spectromètre, puis détectée par une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. L'excitation lumineuse s'effectue à la longueur d'onde visible de 514.5 nm par l'utilisation d'un laser Argon/Krypton accordable. L'intensité incidente maximale utilisée est de 50 mW et l'utilisation d'un système confocal permet de sonder un faible volume de matière (spot de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, et de 1.6  $\mu\text{m}$  de profondeur).

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est utilisée pour caractériser les centres paramagnétiques dans les nanopoudres de SiC. Son principe est similaire à celui de la RMN, mais dans le cas de la RPE, la sonde utilisée correspond aux électrons célibataires naturellement présents dans la matière (lacunes, liaisons pendantes...). La caractérisation par RPE a été effectuée sur un spectromètre BRUKER 200D en utilisant plusieurs gammes de radiofréquences (bande X à 9.5 GHz et bande K à 24 GHz). Les études basses températures sont effectuées à l'aide d'un cryostat hélium (Oxford instrument) entre 4 et 300 K.

Les viscosités des solutions de polymère dissout dans le chloroforme, utilisées comme milieu de dispersion des nanoparticules de SiC, ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre capillaire. Le principe de la mesure est basé sur la loi de Hagen-Poiseuille qui décrit le comportement de la viscosité cinématique  $\eta_c$  d'un fluide en fonction du temps d'écoulement  $t$  dans le capillaire :

$$\eta_c = K.t \quad (\text{en mm}^2/\text{s})$$

La constante  $K$  est propre au capillaire utilisé. A partir de la viscosité cinématique mesurée, on déduit la viscosité dynamique  $\eta_D$  des solutions à partir de leur densité  $\rho$  :

$$\eta_D = \rho.\eta_c \quad (\text{Pa.s ou poiseuille } Pl)^1$$

Cette valeur sera utilisée comme paramètre physique lors de la caractérisation des solutions SiC/polymère/solvant par granulométrie. Les viscosités des solutions incluant les trois polymères PMMA, PVK et PC dissous dans le chloroforme sont présentées au paragraphe III.C.3 de cette partie.

### **III.B.2. L'INTERFEROMETRIE OPTIQUE**

Les épaisseurs et indices de réfraction des films minces ont été estimés par interférométrie optique. La technique permet non seulement une mesure des propriétés des films composites SiC/polymère, mais aussi de façon plus originale et spécifique une estimation de l'épaisseur d'air séparant la surface du film polymère de la seconde électrode d'ITO (cf. Partie II sur la structure des échantillons).

Le principe consiste à mesurer la réflectivité de la couche à analyser en fonction de la longueur d'onde incidente. Eclairé sous lumière blanche, l'échantillon structuré en multicouches à faces parallèles génère des réflexions multiples aux différentes interfaces (air-composite, substrat-composite), comme le schématise la Figure III-1.

---

<sup>1</sup> On utilise souvent comme unité de viscosité la Poise de symbole Po ( $1 Po = 0.1 Pl$ )

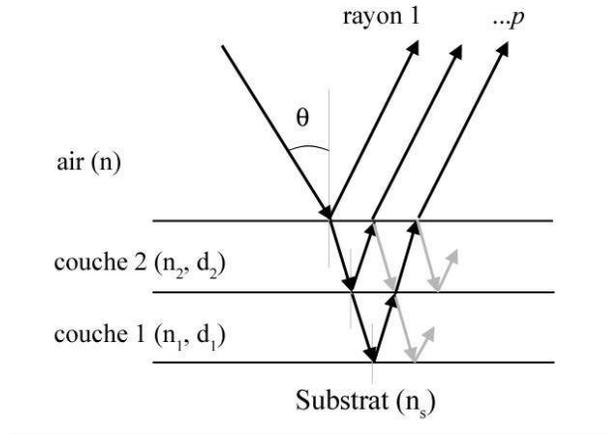
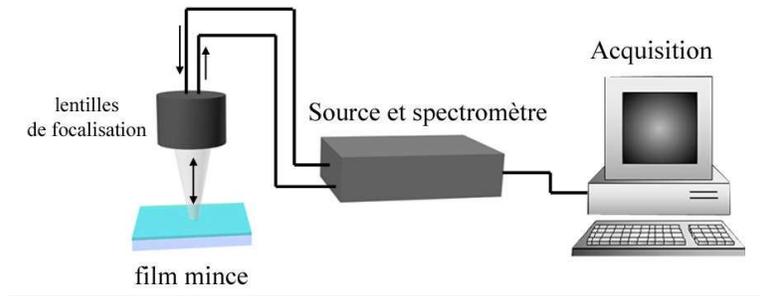


Figure III-1 : Principe de l'interférométrie optique

Les rayons réfléchis, déphasés en fonction des propriétés des couches traversées (épaisseur, indice de réfraction), interfèrent et la figure de réflectivité du système présente alors une série de minima et maxima caractéristiques. L'analyse des spectres de réflectivité est basée sur l'ajustement des courbes expérimentales par des courbes théoriques issues du calcul de la réflexion multiple d'un système multicouche utilisant le formalisme des matrices d'Abelès [Born59]. La méthode peut ainsi être appliquée à des systèmes complexes en ajoutant au modèle théorique le nombre de couches nécessaires. L'ajustement des courbes expérimentales permet d'obtenir pour chaque couche, le couple optimal d'indice de réfraction  $n_o$  et d'épaisseur  $d_f$ . Dans l'absolu, la mesure permet de déterminer le produit  $n_o d_f$ , cependant, connaissant l'ordre de grandeur attendue des épaisseurs – dont certaines ont été confirmées par profilométrie – l'erreur effectuée sur la mesure reste acceptable.

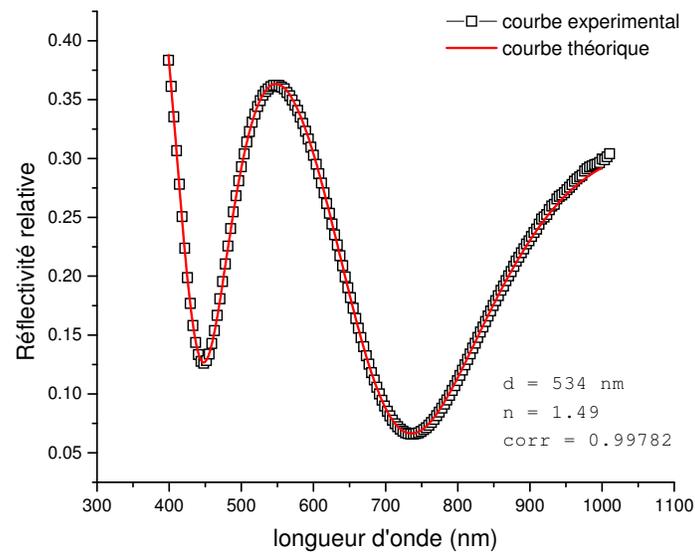
Il est important de noter que le modèle théorique d'ajustement considère des couches isotropes, représentées par un seul indice de réfraction. Dans le cas des films minces SiC/polymère orientés ou non, on considère que la mesure effectuée permet d'évaluer l'indice de réfraction ordinaire  $n_o$  correspondant à une polarisation parallèles au plan du substrat (incidence normale).

Les mesures ont été effectuées sur un interféromètre FILMETRICS F30. Une source de lumière blanche (tungstène-halogène) couvrant un domaine spectral de 400 nm à 3000 nm est couplée à une fibre optique. Celle-ci, par le biais d'un système de focalisation, éclaire en incidence normale le film à caractériser (Figure III-2). La lumière réfléchiée est collectée en rétro-diffusion et acheminée par une seconde fibre optique au spectromètre pour être dispersée à l'aide d'un réseau. L'intensité réfléchiée est mesurée en fonction de la longueur d'onde et la courbe expérimentale ainsi obtenue est ajustée numériquement par le logiciel dédié.



**Figure III-2 : Système de mesure par interférométrie optique**

Les indices de réfraction des différentes couches composites SiC/polymère ont été mesurés sur les films déposés sur substrat de silicium afin d'obtenir un contraste d'indice important. La Figure III-3 présente l'exemple des spectres expérimentaux et théoriques d'une couche de polymère seule (PMMA) déposée sur silicium.



**Figure III-3 : Réflectivité d'une couche mince de PMMA déposée sur Silicium**

L'accord entre la théorie et la mesure expérimentale est très bon sur cet exemple illustrant le cas d'une monocouche. L'indice et l'épaisseur estimés correspondent aux grandeurs attendues pour le polymère seul. La mesure sur substrat verre-ITO est rendue possible par la présence de la couche conductrice semi-transparente d'ITO d'indice élevé (1.8 – 1.9). La courbe de réflectivité correspondante, dans le cas d'une couche de PMMA, est présentée Figure III-4.

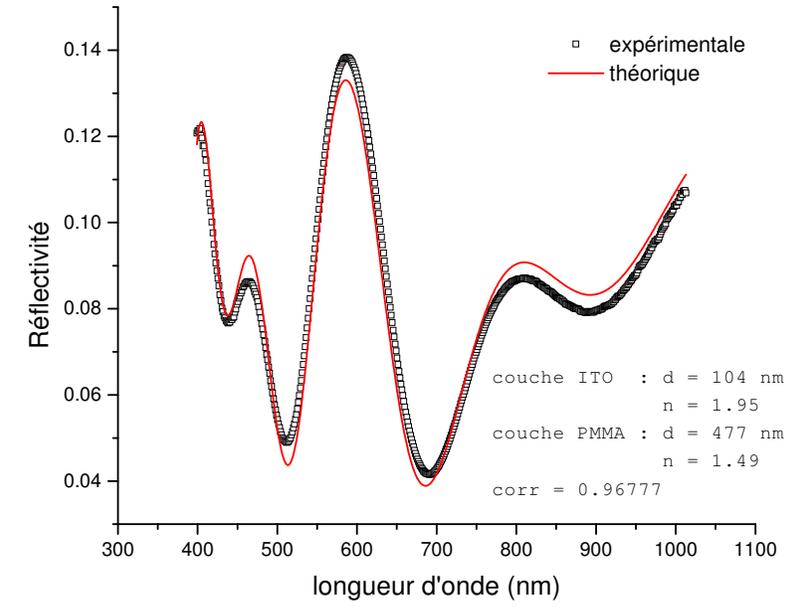
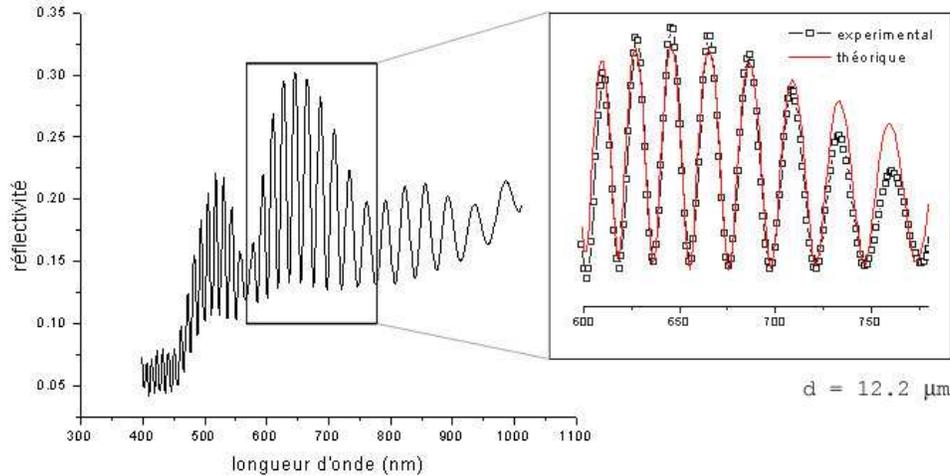


Figure III-4 : Réflectivité d'une couche mince de PMMA sur substrat verre-ITO

L'ajustement numérique de la courbe expérimentale est effectué en utilisant l'indice de réfraction déterminé pour la même couche déposée sur substrat de silicium, à paramètres de dépôt équivalents. En effet, l'analyse d'un système composé de plusieurs couches peut induire des erreurs plus importantes sur les valeurs du produit  $n_o d_f$ .

Dans le cas des échantillons sandwich ITO/composite/air(=espaceur)/ITO décrits dans la partie précédente, la méthode d'interférométrie permet d'effectuer un contrôle de la distance séparant la surface du nanocomposite de la deuxième électrode d'ITO. Pour ce faire, une analyse « in situ » de l'échantillon monté sur son support a été possible. La réflectivité du sandwich est cependant difficile à ajuster par les courbes théoriques, du fait du grand nombre de paramètres nécessaires (6 couches). Cependant, l'ordre de grandeur de la couche d'air utilisée comme espaceur, de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ , induit un interfrange assez faible dans la figure d'interférences pour permettre de visualiser des oscillations caractéristiques. Ainsi, il a été possible, à partir des battements particuliers associés à la couche d'espaceur, d'évaluer avec une bonne précision son épaisseur. La réflectivité mesurée sur un tel sandwich est présentée Figure III-5, montrant l'ajustement réalisé pour reproduire les oscillations dues aux réflexions multiples dans la couche d'air estimée dans ce cas à 12.2  $\mu\text{m}$ .



**Figure III-5 : Courbe de réflectivité d'un sandwich verre-ITO/PMMA/air/ITO-verre et estimation de l'épaisseur d'air**

Les films minces nanocomposites SiC/polymère ont été caractérisés par interférométrie à toutes les étapes de leur élaboration, que ce soit après le dépôt par spin-coating ou après l'étape de recuit thermique.

### III.C. LA GRANULOMETRIE LASER

La stratégie d'élaboration utilisée au cours de ce travail passe par le contrôle de la qualité et de la stabilité des suspensions de particules de SiC dans le polymère dissout. Les méthodes optiques de diffusion de la lumière s'avèrent souvent un choix judicieux, du fait de la rapidité et du caractère non-destructif du diagnostic. Dans le cadre de ce travail, ce contrôle est effectué par spectroscopie à corrélation de photons (SCP), méthode permettant la caractérisation de particules nanométriques en solution. Le principe de la méthode ainsi que le dispositif expérimental utilisé sont décrits dans un premier paragraphe. Un exemple appliqué à la caractérisation de nanoparticules de SiC dans l'eau sera ensuite utilisé pour illustrer les caractéristiques de la méthode et dégager les paramètres clefs du processus de dispersion.

#### III.C.1. LA SPECTROSCOPIE PAR CORRELATION DE PHOTONS

##### III.C.1.a. Principe de la mesure des tailles de particules en solution

La diffusion de la lumière par des particules de taille quelconque est décrite par la théorie de Mie [Mie08, Berne76] qui correspond à une solution exacte des équations de Maxwell reliant l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. Cette théorie

prend en compte les phénomènes de réfraction et absorption par les particules (la théorie de Fraunhofer, qui ne prend pas en compte ces deux effets, est valide seulement pour des diamètres de particules  $d$  tels que  $d > 5\lambda$ ). On peut ainsi montrer que le profil d'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle de diffusion présente des minima et maxima, dépendant de la taille des particules (Figure III-6). Par une détection angulaire de l'intensité diffusée, il est alors possible de remonter aux distributions de taille dans la suspension analysée.

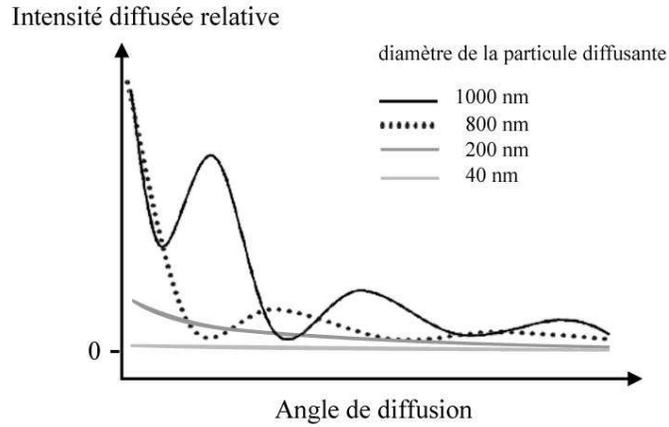


Figure III-6 : Lumière diffusée par des particules de différentes tailles (théorie de Mie)

Ces caractéristiques sont exploitées dans les mesures standards par diffusion statique de la lumière. Pourtant, lorsque le diamètre des particules devient inférieur à 60 nm (domaine de Rayleigh pour lequel  $d < \lambda/10$  en lumière visible), l'intensité diffusée devient isotrope, et une mesure angulaire ne permet plus d'obtenir d'information sur la taille des particules. D'autre part, pour ce domaine de taille, Rayleigh a montré que l'intensité diffusée par une particule est proportionnelle à la sixième puissance de son rayon et inversement proportionnelle à la puissance quatre de la longueur d'onde utilisée:

$$I = 16I_0\pi^4 R^6 \frac{\left(\left(n_{rel}^2 - 1\right) / \left(n_{rel}^2 + 2\right)\right)^2}{a^2 \lambda^4} \quad (III-1)$$

Avec  $n_{rel} = n_1 / n$ , l'indice de réfraction relatif, correspondant au rapport de l'indice  $n$  du milieu et de l'indice  $n_1$  de la particule de rayon  $R$ .  $I_0$  est l'intensité incidente sur la particule et  $a$  représente la distance entre la particule diffusante et le détecteur. Pour caractériser la présence de particules dont le diamètre est très inférieur à la longueur d'onde, il

est donc nécessaire d'éviter la présence d'agrégats ou d'impuretés de grandes dimensions, dont l'effet serait de masquer la présence des petites particules.

Afin de lever ces contraintes, on utilise la spectroscopie à corrélation de photons (SCP) ou diffusion quasi-élastique de la lumière, dont le principe repose sur une mesure des fluctuations de l'intensité diffusée dues au mouvement brownien des particules en solution.

### III.C.1.b. Principe de la mesure par SCP

La lumière diffusée par un ensemble de particules en solution génère une figure d'interférences décrite par la théorie des « speckles » [Nijman01]. Cette figure est composée de taches d'interférences, dont on mesure de façon cohérente l'intensité  $I(t)$  au cours du temps. Les fluctuations d'intensité de ces taches tirent leur origine du mouvement brownien des particules en solution, dont les caractéristiques dépendent de leur taille. Contrairement aux petites particules plus rapides, les particules de grande dimension sont animées de faibles vitesses et subissent des chocs moins fréquents avec les molécules du fluide environnant. Les fluctuations temporelles de l'intensité d'une tache du motif en « speckles » présentent une fréquence caractéristique plus faible pour les grosses particules que pour les petites. Par le calcul de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée, il est alors possible de quantifier les différences entre le mouvement brownien des grosses et des petites particules. En effet, la fonction d'autocorrélation  $G(\tau)$  correspond à un ensemble d'exponentielles décroissantes présentant des temps de relaxation  $T_i$  caractéristiques des ( $i$ ) classes de particules diffusantes :

$$G(\tau) = \int I(t).I(t + \tau)dt = \sum_i C_i e^{-\frac{\tau}{T_i}} \quad (III-2)$$

Pour illustrer ce principe, les profils d'intensité  $I(t)$  mesurés pour deux classes de particules sont présentés schématiquement Figure III-7, ainsi que les fonctions d'autocorrélation correspondantes  $G(\tau)$ .

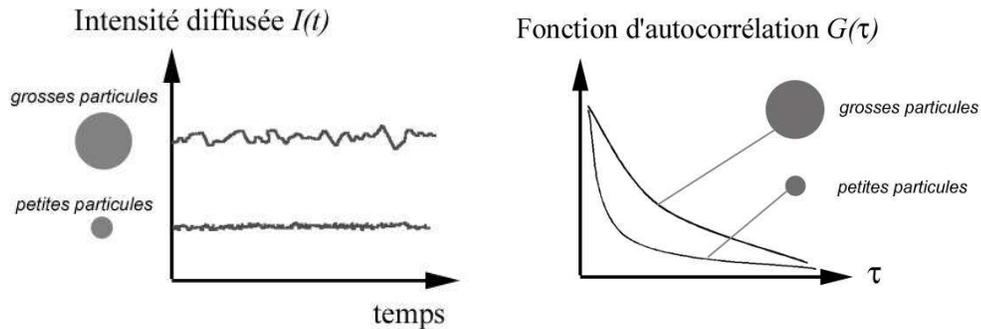


Figure III-7 : Intensité diffusée et fonction d'autocorrélation pour différentes tailles de particules

Les propriétés physiques des particules diffusantes sont alors issues d'une comparaison entre les fonctions d'autocorrélation mesurées par le granulomètre et celles issues de la théorie de la diffusion. Chaque classe de taille ( $i$ ) est en effet représentée par un coefficient de diffusion translationnel  $D_i$  qui définit la probabilité de trouver une particule à une certaine distance de son point de départ après un temps donné. Pour le mouvement brownien, les temps de relaxation  $T_i$  des fonctions d'autocorrélation s'expriment par :

$$T_i = \frac{1}{D_i K^2} \quad (III-3)$$

Avec  $K$ , le vecteur d'onde défini à partir de la longueur d'onde utilisée  $\lambda$ , de l'indice  $n$  du milieu de diffusion, et de  $\theta$  l'angle de diffusion par rapport à la direction de la lumière incidente:

$$K = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta / 2)$$

➤ *Résultat de la mesure : le diamètre hydrodynamique*

La caractérisation de particules en solution fait appel à la notion de diamètre hydrodynamique. Cette grandeur correspond à la dimension de la particule en solution. Le diamètre hydrodynamique inclue la couche d'ions fixes se déplaçant avec la particule (*couche de Stern*) et la couche de contre-ions (*couche diffuse*). Dans le cas d'un polymère solvaté, le diamètre hydrodynamique correspond au diamètre équivalent d'une particule sphérique ayant le même coefficient de diffusion translationnel (Figure III-8).

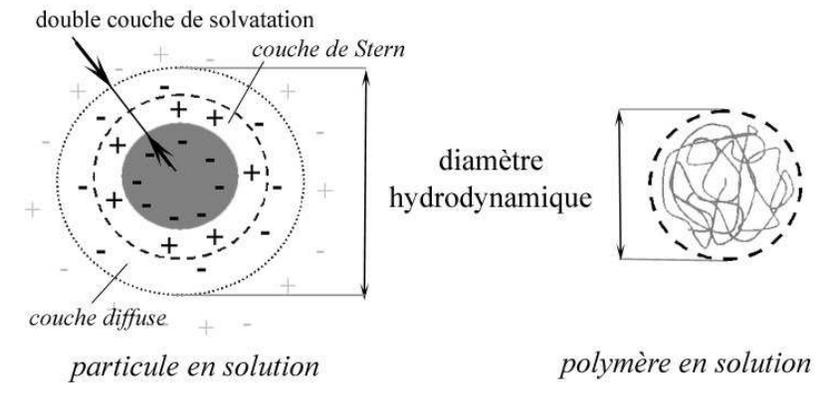


Figure III-8 : Notion de diamètre hydrodynamique

Ainsi, à partir des lois de la diffusion de Stokes et de l'équation d'Einstein du mouvement brownien, on peut montrer que le diamètre hydrodynamique moyen  $d_{hi}$  de la

classe de particules ( $i$ ) ayant un coefficient de diffusion translationnel  $D_i$  est donné par la relation de Stokes-Einstein [Chu91]:

$$d_{hi} = \frac{kT}{6\pi\eta D_i} \quad (III-4)$$

Avec  $\eta$  la viscosité du milieu de dispersion,  $T$  la température et  $k$  la constante de Boltzmann.

### III.C.1.c. Description et principe du granulomètre

Les caractérisations par SCP ont été effectuées sur un granulomètre Malvern Zetasizer 1000 HS. L'appareil est constitué d'un laser hélium-néon d'une puissance de 10 mW et de longueur d'onde  $\lambda = 633$  nm (Figure III-9).

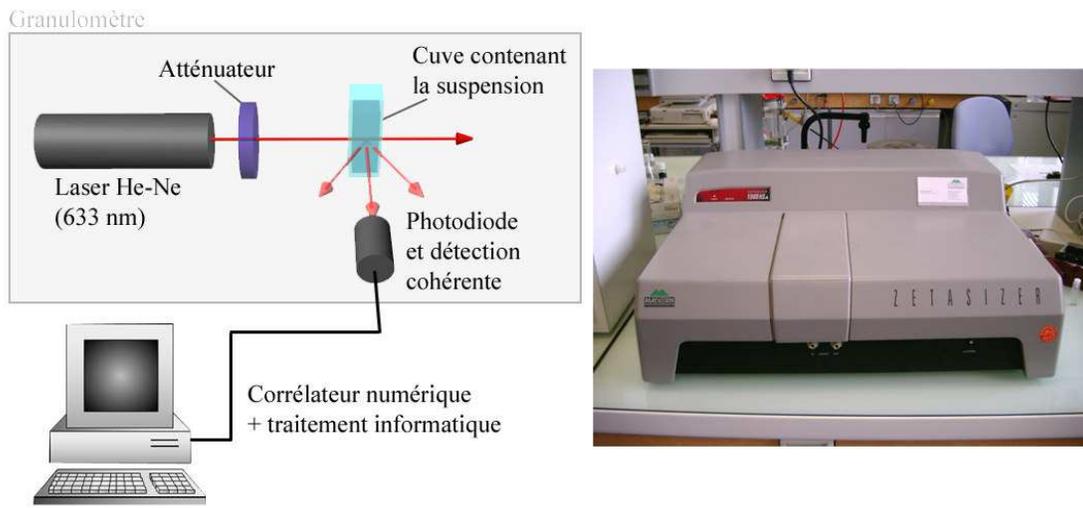


Figure III-9 : Principe du granulomètre (à gauche) et photographie de l'appareil utilisé (à droite)

La solution à analyser est placée dans une cuve rectangulaire ( $l \times L \times h = 10 \times 10 \times 40$  mm) en poly-(méthylméthacrylate) (PMMA) pour les solutions aqueuses et en quartz pour les solutions à base de solvants organiques. La cuve contenant la suspension est maintenue à une température fixe de 25°C durant la mesure par un système à effet Peltier. La lumière diffusée est détectée à un angle fixe de 90° par rapport au faisceau incident par une photodiode à avalanche. La lumière incidente sur l'échantillon est atténuée de façon automatique ou manuelle, en fonction de sa transparence (dépendante de la concentration en particules), afin de ne pas saturer la photodiode et d'assurer une sensibilité optimale. La détection est effectuée

de façon cohérente, c'est à dire que l'étendue active de la surface du détecteur est limitée spatialement, afin de ne recueillir que la lumière issue d'un grain du motif en « speckles ».

Le signal est transmis à un corrélateur numérique qui calcule la fonction d'autocorrélation de l'intensité détectée au cours du temps. Le programme informatique associé à l'appareil (PSW0001v1.52 de Malvern) détermine les paramètres de décroissance de la fonction d'autocorrélation par ajustement avec un modèle adapté. Par suite, en utilisant les éléments de la théorie de la diffusion introduite au paragraphe précédent, les caractéristiques des classes de taille de particules présentes en solution sont déterminées.

Dans le cadre de cette étude, l'ajustement des fonctions d'autocorrélation est effectué par l'algorithme de *CONTIN*, présentant la plus grande polyvalence en même temps qu'une grande précision, et bien adaptée à la caractérisation de solutions mono et multimodales. Le programme génère une décomposition en 24 classes de tailles. La première donnée évaluée lors d'une analyse correspond à la distribution de taille en intensité (DTI), qui constitue la donnée fiable de la mesure. A partir de celle-ci, il est possible de faire une conversion en volume (distribution de taille en volume ou DTV) et en nombre (distribution de taille en nombre ou DTN), en utilisant la théorie de Mie. Cette étape est rendue possible seulement dans le cas de distributions en intensité présentant une faible largeur. Dans le cas contraire, les conversions en nombre sont entachées d'une erreur importante difficile à estimer.

Afin d'évaluer les diamètres hydrodynamiques et les distributions en volume et en nombre des suspensions à analyser, il est nécessaire d'introduire les paramètres physiques du solvant et des particules dispersées : indice de réfraction et viscosité du solvant, indice de réfraction des particules en suspensions (partie réelle et imaginaire). Ces paramètres seront discutés ci-après, dans le cas des dispersions de particules de SiC dans l'eau, et en fin de paragraphe pour les solutions initiales SiC/polymère/solvant précurseurs des films nanocomposites.

Différents paramètres issus d'une mesure par SCP sont utilisés pour caractériser la suspension. Pour chaque analyse, un premier ajustement de la fonction d'autocorrélation par la méthode des cumulants retourne le  $Z_{ave}$ , qui constitue le premier paramètre représentatif d'une suspension. Issu d'une déconvolution de la fonction d'autocorrélation utilisant une seule exponentielle décroissante, ce diamètre moyen ne permet pas de caractériser la distribution de taille au sein d'une suspension présentant plusieurs populations. Néanmoins, c'est une donnée directe (toujours évaluée avec les mêmes paramètres) qui permet de suivre l'évolution de la qualité d'une suspension ou de comparer différentes solutions. L'étape suivante correspond à l'utilisation de l'algorithme de *CONTIN* qui permet d'obtenir la DTI, puis la DTN. Les diamètres moyens  $d_i$  des différentes classes de taille sont alors estimés. Ces diamètres constituent la véritable donnée physique associée à la mesure, sur laquelle seront discutées les propriétés des suspensions à base de SiC.

➤ *Contraintes sur les solutions à analyser*

Pour chaque suspension analysée, l'appareil évalue la qualité de la mesure effectuée au travers d'un certain nombre de paramètres. Ces paramètres numériques, qu'on peut associer à des critères de qualité, reflètent la pertinence du modèle d'ajustement utilisé en fonction de la nature de la solution. L'exploitation de la fonction d'autocorrélation n'a en effet aucun sens si la solution présente une sédimentation importante ou une forte instabilité. Différents paramètres sont ainsi évalués, tels que « *%merit* », lié au rapport signal sur bruit, « *% in range* » qui rend compte de la fraction de signal pris en compte par rapport au bruit de fond ou encore « *fit error* », lié à l'écart quadratique moyen entre la courbe mesurée et la courbe ajustée issue du modèle choisi. Ces paramètres informent sur la pertinence du résultat, et donc, sur la qualité de la solution étudiée. Ainsi, les solutions adaptées à la mesure par SCP doivent présenter des caractéristiques particulières. Les solutions doivent être :

- *Peu concentrées* : En effet, les concentrations élevées induisent un phénomène de multidiffusion qui fausse le résultat de la mesure en sous-évaluant la taille des particules. Cet effet sera illustré au cours de la Partie IV. La gamme de concentration optimale est généralement comprise entre 0.0001% et 0.1% en volume.
- *Peu polydisperses* : cette contrainte est rendue nécessaire car la plupart des modèles numériques d'ajustement utilisés par l'appareil nécessitent des solutions propres et les plus monodisperses possible. D'autre part, selon la loi de Rayleigh (*III-1*), l'intensité diffusée par des particules nanométriques peut être masquée par la présence d'une minorité d'impuretés de plus grande taille. Il est donc nécessaire de travailler avec des solutions propres.
- *Stables* : On entend par-là que les solutions ne doivent pas présenter de sédimentation sur l'échelle de temps d'une mesure. Cette contrainte est primordiale, car la qualité d'une mesure n'a de sens que si chaque sous-mesure qui la compose est vraiment représentative de l'échantillon, du début, à la fin de la mesure.

Lorsque toutes ces conditions sont réunies, la mesure par SCP est une mesure fiable, non entachée d'artefact du à la préparation de la solution. Ainsi, toutes les mesures effectuées dans cette étude remplissent ces conditions et présentent des critères de qualité en accord avec les standards de la mesure par SCP.

### III.C.2. APPLICATION A LA DISPERSION DE PARTICULES DANS L'EAU

#### III.C.2.a. Paramètres physiques des suspensions

Pour cet exemple, un échantillon de nanoparticules de SiC a été sélectionné. Le diamètre moyen des grains est évalué à 24 nm par la mesure de la surface spécifique (BET), en accord avec la morphologie issue d'images par MET. L'indice de réfraction des particules est pris égal à celui du SiC massif. Cette hypothèse est justifiée par le fait qu'une erreur sur l'estimation de l'indice de réfraction des particules dispersées (jusqu'à 5%) n'influence pas de façon significative le résultat de la mesure par SCP. L'indice complexe associé aux particules de SiC est donc donné par  $n_{SiC} = 2.63 + 0.00i$  à la longueur d'onde utilisée [Xu93]. L'eau ultra pure utilisée pour cet exemple présente une résistance électrique supérieure à  $18 M\Omega.cm^{-1}$ . Les constantes physiques standards associées à l'eau à 25°C ont été utilisées :  $\eta_{H_2O} = 1.00 cPo$  pour la viscosité et un indice de réfraction  $n_{H_2O} = 1.33$ . La concentration en SiC utilisée pour cet exemple est de 0.05% en masse par rapport au solvant (0.5 mg/ml).

#### III.C.2.b. Effet de la sonification

Les DTI et DTN sont représentées Figure III-10 pour la suspension sonifiée pendant une minute (35% en amplitude).

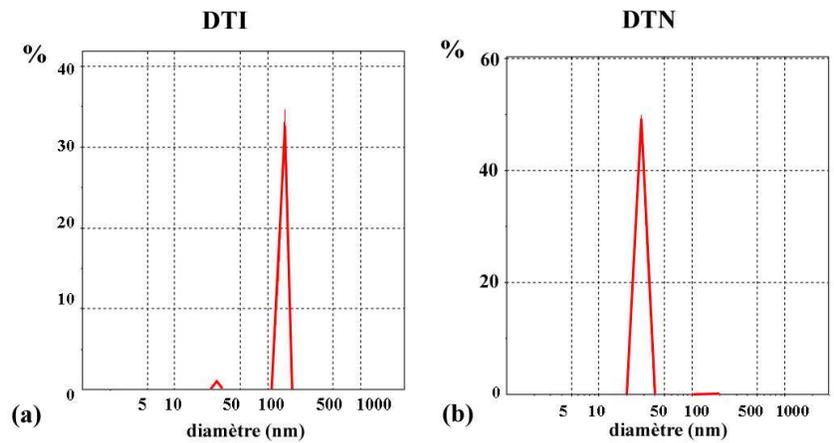


Figure III-10 : Distributions de taille en intensité (a) et en nombre (b) d'une suspension aqueuse de nanoparticules de SiC

La DTI (Figure III-10-(a)) révèle une suspension composée de deux populations. Les deux diamètres  $d_i$  correspondant sont alors définis par  $d_l = 160$  nm pour les particules les plus grosses et  $d_s = 28$  nm pour les petites.

Les particules diffusant le plus d'intensité correspondent à la classe ayant le plus grand diamètre représentée par  $d_l$ . Cette population est compatible avec la présence d'agrégats,

indiquant une séparation incomplète des grains de SiC. Néanmoins, la majorité des particules en solution est composée de particules nanométriques d'un diamètre hydrodynamique proche du diamètre BET de la poudre initiale (Figure III-10-(b)). Ainsi, la suspension analysée se compose d'une majorité de grains de SiC isolés en solution.

La proportion d'agrégats en solution est estimée à moins de 5% en nombre, pour une majorité de plus de 95% de particules isolées<sup>1</sup>. Le  $Z_{ave}$  est estimé à 150 nm et correspond à la moyenne des diamètres  $d_l$  et  $d_s$  pondérés par leur contribution relative dans le diagramme en intensité. Dans cet exemple, sa valeur estimée à 150 nm est proche du diamètre  $d_l$ .

Il est possible de suivre l'évolution de la distribution de taille au cours de la procédure de dispersion, en prélevant régulièrement 4 ml de la suspension aux différents temps de sonification. La Figure III-11 présente les diamètres caractéristiques associés à cette analyse.

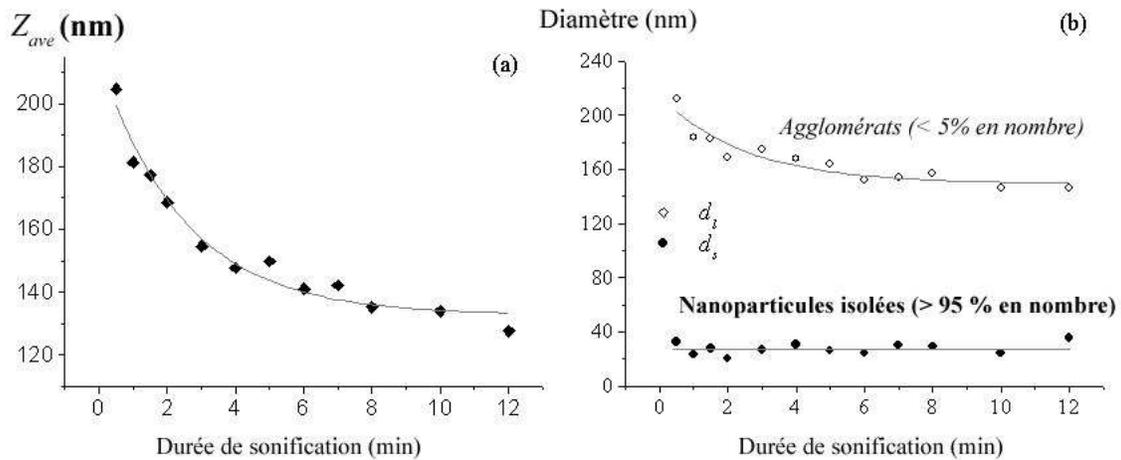


Figure III-11 : Effet de la sonification sur une suspension aqueuse de particules de SiC

On constate que le  $Z_{ave}$  diminue de façon continue au cours de la procédure de sonification (Figure III-11-(a)), de même que le diamètre  $d_l$  de la population présentant le plus grand diamètre (Figure III-11-(b)). Ceci est en accord avec une diminution du diamètre moyen des agrégats qui diffusent la portion la plus importante de lumière. Le diamètre  $d_s$  est quant à lui constant au cours du temps, indiquant que les liaisons de type électrostatiques entre grains sont brisées dès les premiers instants de sonification.

Une étude complète a été effectuée sur la dispersion des particules nanométriques de SiC dans l'eau [BoucléXX]. Bien que les propriétés de solutions aqueuses diffèrent de celles associées à des solvants organiques, une première série de conclusions générales a ainsi été

<sup>1</sup> La barre d'erreur sur ces estimations est de l'ordre de 10% à 15%

tirée. Ces conclusions, présentées au cours de la Partie IV, permettront d'apporter des éléments pour la discussion concernant les mesures sur les suspensions SiC/polymère/solvant présentée dans la même partie.

### III.C.3. PARAMETRES DES SOLUTIONS SiC/POLYMERE/SOLVANT

La granulométrie par SCP appliquée au mélange SiC/polymère/solvant nécessite la connaissance des viscosités et indices de réfraction du milieu de dispersion et des particules dispersées. Dans le cas des solutions initiales SiC/polymère/solvant, le polymère dissout dans le solvant constitue le milieu de dispersion des particules.

Les propriétés physiques du mélange polymère/solvant sont déduites des propriétés physiques de chacun des constituants. Notamment, les indices de réfraction du mélange peuvent se déduire en première approximation en utilisant la relation de Clausius-Mossotti :

$$\left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^p \left( \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \right) \frac{c_i}{\rho_i}$$

Celle-ci permet de déterminer l'indice de réfraction  $n$  d'un mélange de  $p$  constituants, à partir des indices de réfraction  $n_i$  des constituants.  $\rho$  et  $\rho_i$  représentent les masses volumiques du mélange et des constituants, et les  $c_i$  désignent leurs concentrations massiques. De la même façon, les masses volumiques des mélanges polymère/solvant sont directement déduites des densités des constituants et de leurs concentrations respectives.

Les concentrations en polymère utilisées correspondent à celles adaptées pour le dépôt des films minces par spin-coating. Les viscosités dynamiques sont issues des mesures par viscosimétrie et les résultats pour les trois polymères (PMMA, PVK et PC) dissous dans le chloroforme sont présentés Tableau III-1 ci-dessous. Les propriétés physiques des polymères utilisés ont été présentées au cours de la Partie II (Tableau II-2).

	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	$n$	Viscosité (cPo)
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> )	1.492	1.446	0.57
Chloroforme / PMMA (60 mg/ml)	1.477	1.448	1.09
Chloroforme / PVK (60 mg/ml)	1.478	1.457	2.16
Chloroforme / PC (60 mg/ml)	1.478	1.452	3.38

**Tableau III-1 : Propriétés physiques des mélanges polymère/solvant**

L'indice de réfraction des nanoparticules de SiC est, comme dans le cas de la dispersion aqueuse, pris égal à celui du SiC massif, compte tenu de sa faible influence sur les résultats de granulométrie.

### **III.D. CARACTERISATION ELECTRO-OPTIQUE**

---

La caractérisation électro-optique des films minces nanocomposites a nécessité l'adaptation d'une méthode de mesure de coefficients électro-optiques déjà utilisée de façon courante<sup>1</sup>. Préalablement à la description de cette méthode, un premier paragraphe présente la symétrie des films minces qui conditionne la géométrie utilisée pour la mesure d'une biréfringence. Puis, le montage de mesure classique basé sur la méthode de Sénarmont en régime statique sera présenté, ainsi que son adaptation à la géométrie des échantillons et son utilisation en régime dynamique. Une description du montage expérimental utilisé sera présentée et une attention particulière sera portée aux incertitudes de mesure dans cette configuration expérimentale.

#### **III.D.1. RELATION ENTRE SYMETRIE DES FILMS ET BIREFRINGENCE**

Les composites, structurés en films minces amorphes, sont optiquement isotropes avant poling<sup>2</sup>. Néanmoins, la procédure électrique d'orientation induit une orientation privilégiée dans la direction du champ électrique appliqué, c'est à dire suivant l'axe perpendiculaire à la surface du film et du substrat. De ce fait, les échantillons orientés présente un caractère anisotrope uniaxe, avec l'axe optique défini par la direction perpendiculaire au plan du film, et sont représentés par le groupe de symétrie axiale  $C_{\infty v}$ . Le repère propre diélectrique des films est désigné par (ox'y'z') et choisi avec la direction (Oz') suivant l'axe optique. Ce repère définit l'orientation de l'ellipsoïde des indices comme le représente la Figure III-12. Par souci de simplicité, seul le film composite et le substrat de dépôt sont représentés.

---

<sup>1</sup> Voir l'Annexe 2 qui décrit les méthodes courantes de mesure des coefficients électro-optiques.

<sup>2</sup> Une légère anisotropie peut cependant exister perpendiculairement au plan du film, du fait de la méthode de synthèse par spin-coating.

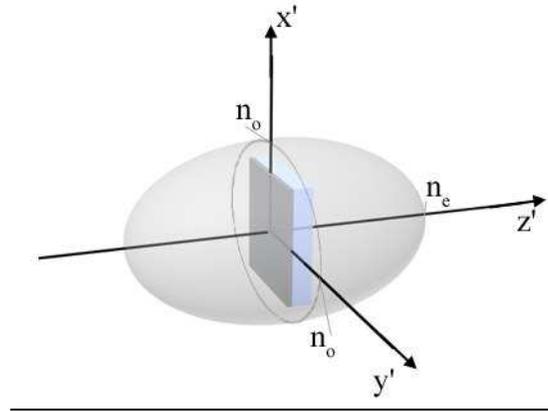


Figure III-12 : Ellipsoïde des indices d'un film mince SiC/polymère dans son repère propre

Dans le repère propre  $(Ox'y'z')$ , les tenseurs de permittivité et d'imperméabilité diélectrique sont diagonaux et l'ellipsoïde des indices présente une symétrie de révolution par rapport à l'axe optique  $(Oz')$ . Les indices de réfraction principaux sont définis par les indices de réfraction ordinaires  $(n_o)$  et extraordinaires  $(n_e)$  tels que :

$$\begin{cases} n_{11} (= n_{x'x'}) = n_{22} (= n_{y'y'}) = n_o \\ n_{33} (= n_{z'z'}) = n_e \end{cases}$$

L'indice  $n_o$  est associé à la direction de polarisation dans le plan du film  $(Ox'y')$ , et l'indice  $n_e$  correspond à la direction de polarisation suivant l'axe  $(Oz')$ . Compte tenu de la symétrie des films, la propagation d'une onde électromagnétique suivant l'axe optique  $(Oz')$  est équivalente à la propagation dans un milieu isotrope. Un faisceau lumineux incident perpendiculairement au plan du film ne subit donc aucun déphasage du fait de la dégénérescence des deux modes de propagation (polarisés suivant les axes  $(Ox')$  et  $(Oy')$ ).

C'est pourquoi la caractérisation des propriétés de biréfringence des films minces nécessite l'emploi d'une géométrie à  $45^\circ$  par rapport au faisceau incident, afin de permettre la décomposition de l'onde incidente en deux modes de propagation présentant des indices de réfraction différents. Cette configuration est illustrée par la Figure III-13, où le repère du laboratoire  $(Oxyz)$ , défini par la direction  $(Oz)$  parallèle à la propagation du faisceau lumineux, est précisé. La direction de polarisation de l'onde incidente définit un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe  $(Ox)$  du plan d'onde  $(Oxy)$ .

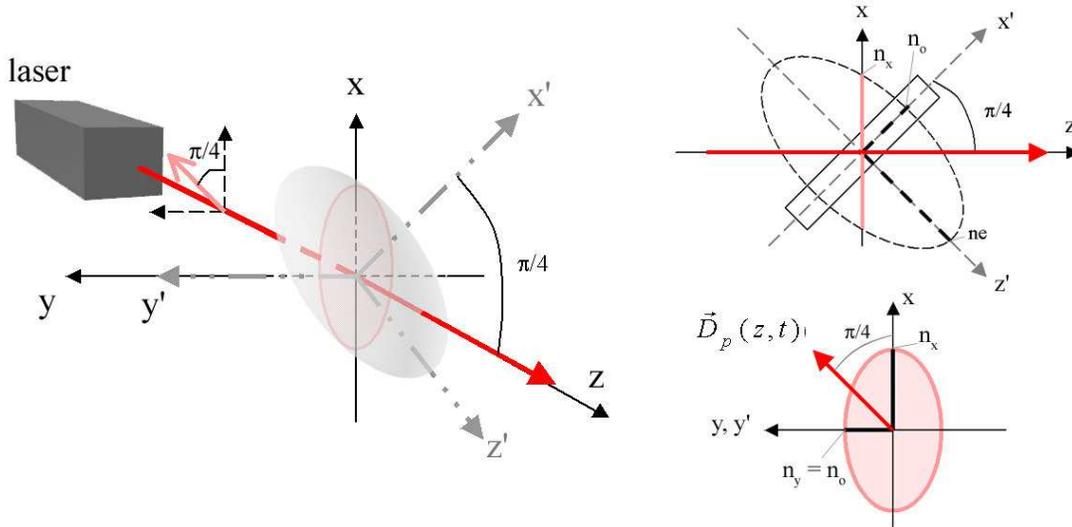


Figure III-13 : Configuration à 45° pour la caractérisation électro-optique des films minces

Dans cette configuration, la lumière se propageant dans l'échantillon se décompose en deux modes propres, dont les directions sont définies par les axes de l'ellipse intersection du plan d'onde (Oxy) avec l'ellipsoïde des indices. Les deux modes de propagation, dirigés selon les axes du laboratoire (Ox) et (Oy), sont associés aux indices de réfraction  $n_x$  et  $n_y$ . L'indice  $n_y$  est toujours égal à l'indice ordinaire propre  $n_o$  du matériau, compte tenu de la symétrie de révolution du système. L'indice  $n_x$  s'exprime en fonction des indices propres  $n_o$  et  $n_e$ , et de l'angle entre les axes (Ox') et (Ox) :

$$\frac{1}{n_x^2} = \frac{\sin^2(\pi/4)}{n_o^2} + \frac{\cos^2(\pi/4)}{n_e^2}$$

$$\frac{1}{n_x^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_o^2} + \frac{1}{n_e^2} \right) \quad (III-5)$$

L'application du champ électrique statique va alors induire une variation des indices propres  $n_o$  et  $n_e$ , se répercutant sur la biréfringence dans le repère du laboratoire au travers des indices  $n_x$  et  $n_y$ . La mesure des coefficients EO consiste à mesurer le déphasage induit entre les deux modes de propagations.

III.D.1.a. Expression des indices perturbés dans le repère propre (Ox'y'z')

➤ *Contribution au premier ordre*

Compte tenu de la symétrie des films minces et lorsque les conditions de symétrie de Kleinman sont vérifiées (cf. Partie I sur la symétrie des tenseurs de susceptibilité non linéaires), le tenseur EO effectif  $r_{ik}$  peut s'exprimer dans la base propre  $(\vec{u}_{x'}, \vec{u}_{y'}, \vec{u}_{z'})$  du film considéré par :

$$r = \begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{13} & 0 \\ r_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

On rappelle que les coefficients EO  $r_{13}$  et  $r_{33}$  désignent les coefficients effectifs, incluant les contributions indirectes et utilisant la contraction d'indices définie dans la Partie I. L'application du champ électrique suivant l'axe (Oz') – associé aux électrodes parallèles au plan du film – induit une variation du tenseur d'imperméabilité diélectrique relative par effet Pockels donnée par (cf. Partie 1, paragraphe I.B.2.c):

$$\Delta B_i^{(1)} = \Delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_i^{(1)} = r_{ik} \cdot E_k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{13} & 0 \\ r_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E \end{bmatrix}$$

Seuls les termes diagonaux du tenseur Pockels effectif interviennent, de sorte que l'effet EO se traduit par une déformation de l'ellipsoïde des indices (pas de rotation). La variation du tenseur d'imperméabilité s'écrit donc :

$$\begin{cases} \Delta B_1^{(1)} = \Delta \left( \frac{1}{n_o^2} \right)^{(1)} = r_{13} \cdot E \\ \Delta B_3^{(1)} = \Delta \left( \frac{1}{n_e^2} \right)^{(1)} = r_{33} \cdot E \end{cases}$$

Et les indices perturbés s'expriment par :

$$\begin{cases} \frac{1}{n_o'^2} = \frac{1}{(n_o + \Delta n_o^{(1)})^2} = \frac{1}{n_o^2} + r_{13} E \\ \frac{1}{n_e'^2} = \frac{1}{(n_e + \Delta n_e^{(1)})^2} = \frac{1}{n_e^2} + r_{33} E \end{cases}$$

En utilisant un développement au premier ordre, les indices perturbés par effet EO au premier ordre sont donnés par :

$$\begin{cases} n_o' \approx n_o - \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E \\ n_e' \approx n_e - \frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E \end{cases} \quad (III-6)$$

➤ *Contribution au second ordre*

Compte tenu de la symétrie des films minces et de l'orientation du champ électrique, les seules composantes non nulles du tenseur Kerr effectif qui interviennent dans l'expression de la biréfringence sont les deux composantes  $R_{133}$  et  $R_{333}$ . Ainsi, la variation du tenseur d'imperméabilité s'exprime au second ordre par :

$$\begin{cases} \Delta B_1^{(2)} = \Delta \left( \frac{1}{n_o^2} \right)^{(2)} = R_{133} \cdot E^2 \\ \Delta B_3^{(2)} = \Delta \left( \frac{1}{n_e^2} \right)^{(2)} = R_{333} \cdot E^2 \end{cases}$$

Finalement, la biréfringence induite par les effets du premier et du second ordre est donnée par :

$$\begin{cases} n_o' \approx n_o - \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E - \frac{1}{2} n_o^3 R_{133} E^2 = n_o + \Delta n_o \\ n_e' \approx n_e - \frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E - \frac{1}{2} n_e^3 R_{333} E^2 = n_e + \Delta n_e \end{cases} \quad (III-7)$$

### III.D.1.b. Expression de la biréfringence dans le repère du laboratoire

Dans le repère du laboratoire (Oxyz), la biréfringence introduite entre les deux modes de propagation par l'échantillon non perturbé est donnée par (champ électrique nul):

$$\Delta n^0 = n_x - n_y$$

L'application du champ électrique sur l'échantillon perturbe les indices  $n_x$  et  $n_y$  suivant l'expression :

$$\Delta n' = n'_x - n'_y = (n_x - n_y) + (\Delta n_x - \Delta n_y) = \Delta n^0 + (\Delta n_x - \Delta n_y)$$

Comme il a été montré précédemment, l'indice  $n_y$  est égal à l'indice ordinaire  $n_o$  défini dans le repère propre, ainsi :

$$n'_y = n_o + \Delta n_o = n_o - \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E - \frac{1}{2} n_o^3 R_{133} E^2 \quad (III-8)$$

L'indice  $n_x$  s'exprime par la relation (III-5) en fonction des indices propres  $n_o$  et  $n_e$ . L'indice perturbé  $n'_x$  s'exprime donc par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{n'^2_x} &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n'^2_o} + \frac{1}{n'^2_e} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{(n_o + \Delta n_o)^2} + \frac{1}{(n_e + \Delta n_e)^2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_o^2} - \frac{2\Delta n_o}{n_o^3} + \frac{1}{n_e^2} - \frac{2\Delta n_e}{n_e^3} \right) \\ \frac{1}{n'^2_x} &= \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_o^2} + \frac{1}{n_e^2} \right) - \left( \frac{\Delta n_o}{n_o^3} + \frac{\Delta n_e}{n_e^3} \right) \quad (III-9) \end{aligned}$$

Avec d'autre part l'utilisation du développement au premier ordre :

$$\frac{1}{n_x'^2} \approx \frac{1}{n_x^2} - \frac{2\Delta n_x}{n_x^3}$$

Il vient :

$$\Delta n_x \approx \frac{n_x^3}{2} \left( \frac{\Delta n_o}{n_o^3} + \frac{\Delta n_e}{n_e^3} \right) \quad (III-10)$$

D'après les relations (III-7) et (III-10), l'indice perturbé  $n_x'$  s'exprime finalement par :

$$n_x' = n_x + \Delta n_x = n_x - \frac{n_x^3}{4} (r_{13} + r_{33}) E - \frac{n_x^3}{4} (R_{133} + R_{333}) E^2 \quad (III-11)$$

La biréfringence totale  $\Delta n' = n_x' - n_y'$  introduite par le film mince nanocomposite placée à  $45^\circ$  par rapport à l'axe de propagation (Oz) s'écrit donc :

$$\Delta n' = (n_x - n_y) + \frac{1}{2} n_o^3 \left[ r_{13} - \frac{n_x^3}{2n_o^3} (r_{13} + r_{33}) \right] E + \frac{1}{2} n_o^3 \left[ R_{133} - \frac{n_x^3}{2n_o^3} (R_{133} + R_{333}) \right] E^2$$

En introduisant les paramètres du premier et du second ordre effectifs  $r_e$  et  $R_e$ , l'expression peut s'écrire :

$$\Delta n' = \Delta n^0 + \frac{1}{2} n_o^3 r_e E + \frac{1}{2} n_o^3 R_e E^2 \quad (III-12)$$

$$\text{avec } \begin{cases} r_e = r_{13} - \frac{n_x^3}{2n_o^3} (r_{13} + r_{33}) \\ R_e = R_{133} - \frac{n_x^3}{2n_o^3} (R_{133} + R_{333}) \end{cases}$$

Les coefficients effectifs  $r_e (m/V)$  et  $R_e (m^2/V^2)$  correspondent à une combinaison linéaire des coefficients EO du premier et du second ordre, et des indices de réfraction  $n_o$  et  $n_e$  des modes ordinaires et extraordinaires des films minces. Ces paramètres incluent non seulement les contributions EO pures, mais aussi les contributions elasto-optiques (on rappelle que  $r_e \equiv \tilde{r}_e$  et  $R_e \equiv \tilde{R}_e$  par souci de simplicité de la notation). La constante de Kerr  $B_e$  est alors définie par :

$$\Delta n' = \Delta n^0 + \frac{1}{2} n_o^3 r_e E + \lambda B_e E^2 \quad (III-13)$$

$$\text{avec } B_e = \frac{n_o^3 R_e}{2\lambda} \quad (\text{m/V}^2)$$

La partie suivante présente la méthode de Sénarmont en régime dynamique développée pour la mesure des paramètres EO effectifs  $r_e$  et  $B_e$  des films minces SiC/polymère.

### III.D.2. LA METHODE DE SENARMONT : LE REGIME STATIQUE

Parmi les méthodes de caractérisation des propriétés EO, la méthode de Sénarmont utilise un montage simple et adapté à la caractérisation de nombreuses classes de matériaux [Sénarmont1840, Aillerie00]. Son principe est basé sur la configuration présentée Figure III-14.

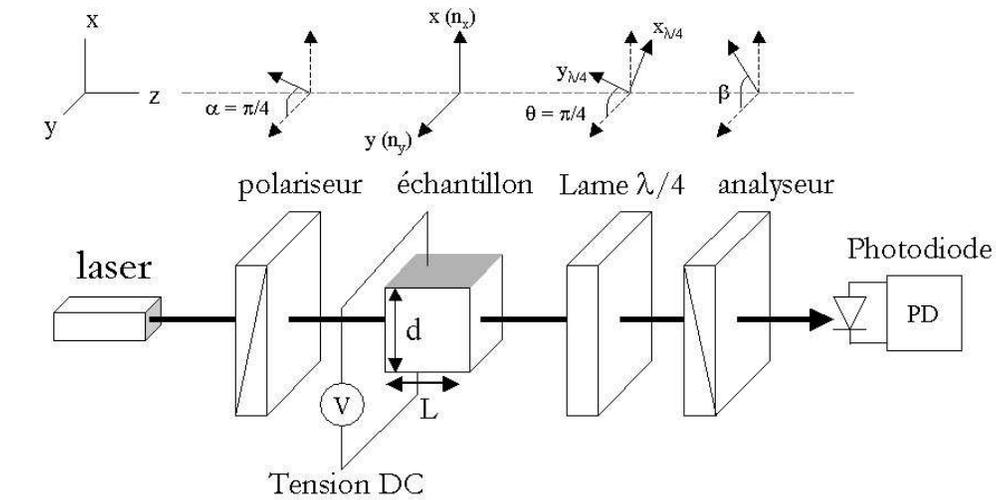


Figure III-14 : Montage expérimental de la méthode Sénarmont en régime statique

Dans sa configuration statique, l'échantillon, soumis à une tension continue, est traversé par un faisceau laser polarisé. La différence de marche introduite entre les modes de propagation dans l'échantillon dépend des propriétés EO de celui-ci. Une polarisation rectiligne incidente se transforme ainsi en une polarisation elliptique à la sortie de l'échantillon. Il est alors possible de caractériser la biréfringence de l'échantillon en

transformant cette polarisation elliptique en une polarisation rectiligne dont on mesure l'inclinaison.

III.D.2.a. Intensité transmise

Dans le repère du laboratoire (Oxyz), l'échantillon est placé entre polariseur, lame quart d'onde et analyseur et la propagation s'effectue le long de l'axe (Oz). Le polariseur et la lame quart d'onde sont orientés à 45° des lignes neutres de l'échantillon<sup>1</sup> suivant les angles  $\alpha = \pi/4$  pour le polariseur et  $\theta = \pi/4$  pour la lame quart d'onde (Figure III-15). L'axe de référence est arbitrairement désigné par l'axe (Oy). Les lignes neutres de l'échantillon sont définies par les axes (Ox) et (Oy) et associées aux indices de réfraction  $n_x$  et  $n_y$ . Les lignes neutres de la lame quart d'onde correspondent aux axes (Ox'') et (Oy'').

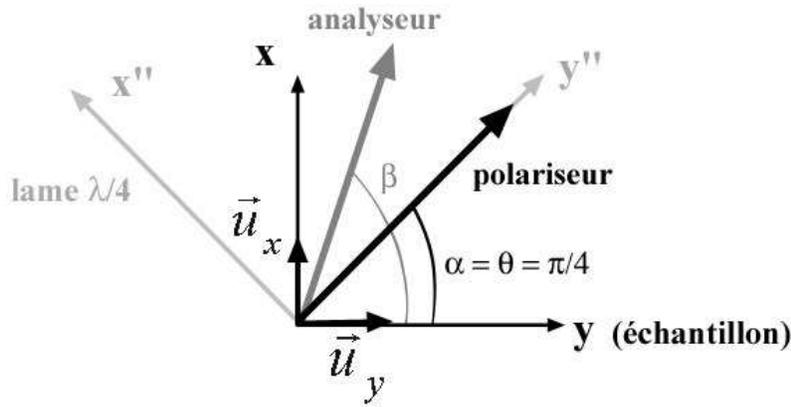


Figure III-15 : Orientation des axes et des composants optiques

Le calcul de l'intensité transmise s'effectue par le formalisme de Jones [Jones41, Huard93] qui permet de calculer l'état de polarisation en sortie du montage en fonction des matrices de Jones associées aux éléments optiques qui le constituent. Le calcul complet, présenté en Annexe 5, permet d'aboutir à une expression de l'intensité transmise donnée par [Aillerie00]:

$$I(\Gamma, \beta) = \frac{I_0}{2} [1 - \sin(\Gamma - 2\beta)] \quad (III-14)$$

Avec  $I_0$ , l'intensité incidente sur l'échantillon. Le déphasage  $\Gamma$  introduit entre les modes de propagations dirigés suivant (Ox) et (Oy) s'exprime par :

<sup>1</sup> Les lignes neutres de l'échantillon correspondent aux directions des axes de l'ellipse intersection du plan d'onde (Oxy) avec l'ellipsoïde des indices (Figure III-13)

$$\Gamma = \phi_x - \phi_y = \frac{2\pi L(n_x - n_y)}{\lambda} = \frac{2\pi L \Delta n}{\lambda}$$

Avec  $L$ , l'épaisseur d'échantillon traversé par le faisceau lumineux. Ainsi, à polariseur et lame quart d'onde fixes, l'intensité transmise par le montage est fonction du déphasage  $\Gamma$ . L'angle de l'analyseur  $\beta$  définit le fonctionnement du système, comme l'illustre la Figure III-16.

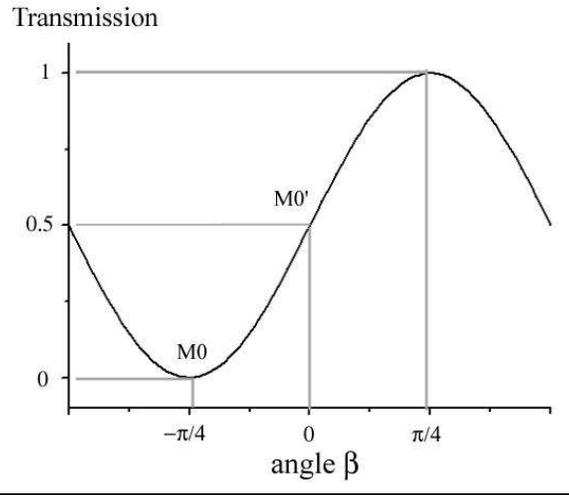


Figure III-16 : Transmission du montage de Sénarmont en fonction de l'angle de l'analyseur

Pour  $\beta = -\pi / 4$ , l'intensité transmise par le montage s'exprime par :

$$I(\Gamma) = I_0 \sin^2\left(\frac{\Gamma}{2}\right)$$

On retrouve alors l'expression caractéristique d'un montage polariseur-analyseur croisés, en accord avec les choix d'orientation effectués (Figure III-15).

La relation (III-14) est basée sur un calcul où les composants optiques sont considérés parfaits. Cette hypothèse n'est expérimentalement pas réalisable. On introduit un facteur  $T_0$  représentant la transmission intrinsèque du système, c'est à dire la transmission du montage lorsque les lignes neutres de tous les composants sont alignées. Ce facteur tient compte des pertes par réflexion (Fresnel) et par absorption et diffusion dans les milieux physiques rencontrés. Ainsi, la transmission du système est finalement représentée par l'expression :

$$I(\Gamma, \beta) = \frac{I_0 T_0}{2} [1 - \sin(\Gamma - 2\beta)] \quad (III-15)$$

### III.D.2.b. Mesure des coefficients électro-optiques

Dans le cas général, le déphasage  $\Gamma$  introduit par l'échantillon s'exprime comme la somme de deux contributions (cf. Partie I.B.2.d). La première est liée à la biréfringence naturelle notée  $\Delta n^0$  (si elle existe), et la seconde correspond à la biréfringence  $\Delta n(E)$  provoquée par l'application d'un champ électrique  $E = V / d$  sur l'échantillon :

$$\Gamma = \frac{2\pi L \Delta n}{\lambda} = \frac{2\pi L \Delta n^0}{\lambda} + \frac{2\pi L \Delta n(E)}{\lambda} = \Gamma^0 + \Gamma(E) \quad (III-16)$$

Dans le cas général, la biréfringence induite par effet EO s'exprime par l'expression (I-21) :

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

Par souci de simplicité de notation, le coefficient EO  $r$  désigne ici le coefficient effectif  $\tilde{r}$  défini dans la Partie I par l'expression (I-26). Ce coefficient contient les contributions EO directs et indirects contribuant à la biréfringence (effets Pockels et piézo-optique).

La caractérisation des coefficients EO nécessite la mesure du déphasage induit par l'application du champ électrique. Une des méthodes pour réaliser cette mesure consiste à placer le montage au point de transmission minimale M0 par une rotation de l'analyseur. Dans la plupart des cas, la biréfringence naturelle est compensée soit par l'application d'une tension statique  $V_{DC}^0$ , soit par une rotation de l'analyseur d'un angle  $\beta_{MO} = \frac{\Gamma^0}{2} - \frac{\pi}{4} = \beta^0 - \frac{\pi}{4}$  qui permet de retrouver le point de transmission minimum. Lorsque cette condition est réalisée, l'application d'une tension statique  $V_{DC}$  a pour effet de déplacer le point de fonctionnement de sorte que l'intensité transmise devienne non nulle. La mesure du coefficient EO considéré revient alors à effectuer une rotation supplémentaire de l'analyseur d'un angle  $\beta'$ , de sorte à retrouver le point de transmission minimale sous champ appliqué, et ainsi, de compenser le déphasage  $\Gamma(E)$  introduit par effet EO. Le coefficient EO est alors donné par :

$$r = \frac{2 \lambda d}{\pi n^3 L V_{DC}} \beta'$$

La détermination du coefficient  $r$  se limite alors à une mesure d'angle. Néanmoins, cette méthode de mesure du coefficient EO nécessite que le déphasage statique introduit par l'application de la tension ait un effet mesurable expérimentalement, c'est-à-dire qu'il est

nécessaire que  $\Gamma(E)$  induise une différence d'intensité lumineuse compensable par l'analyseur. Si  $\Delta\beta$  désigne la précision angulaire expérimentale (typiquement,  $\Delta\beta = 0.5^\circ = 8,7.10^{-3} \text{ rad}$ ), cette condition s'exprime alors par :

$$V_{DC} > \frac{V_\pi \Delta\beta}{\pi}$$

Avec  $V_\pi = \frac{\lambda}{n^3 r} \frac{d}{L}$  la tension demi-onde associée à l'échantillon

Dans le cas d'un cristal EO de  $\text{LiNbO}_3$  de grandes dimensions, cette condition n'est pas une contrainte du fait du chemin optique important permettant un effet observable (dans ce cas, la condition s'exprime pas  $V_{DC} > 1V$ ). Pour la caractérisation d'un film mince organique d'épaisseur  $d = L = 0.5 \mu\text{m}$  et de paramètre EO  $r$  de l'ordre 1 pm/V (par exemple), la tension demi-onde devient supérieure à 180 kV, entraînant une condition :

$$V_{DC} > 500 \text{ V}/\mu\text{m}$$

Compte-tenu des tensions de claquage des matrices organiques – de l'ordre de 50 à 100 V/ $\mu\text{m}$  – il n'est pas réaliste d'appliquer la méthode en configuration statique et une adaptation de la mesure en régime dynamique a été développée.

### **III.D.3. LA METHODE DE SENARMONT EN REGIME DYNAMIQUE**

Le régime dynamique consiste à appliquer une tension électrique modulée  $V_\Omega = V_m \sin(\Omega t)$  aux bornes de l'échantillon. Pour cela, on choisit de placer le montage au point linéaire  $M0'$  par ajustement de l'angle  $\beta$  (Figure III-17).

La détection de l'intensité modulée en sortie du montage permet alors la mesure des paramètres EO du premier et du second ordre. La configuration utilisée pour le régime dynamique est représentée Figure III-18, appliquée aux films minces hybrides. Tout comme dans la configuration statique, l'échantillon est placé entre polariseur et lame quart d'onde.

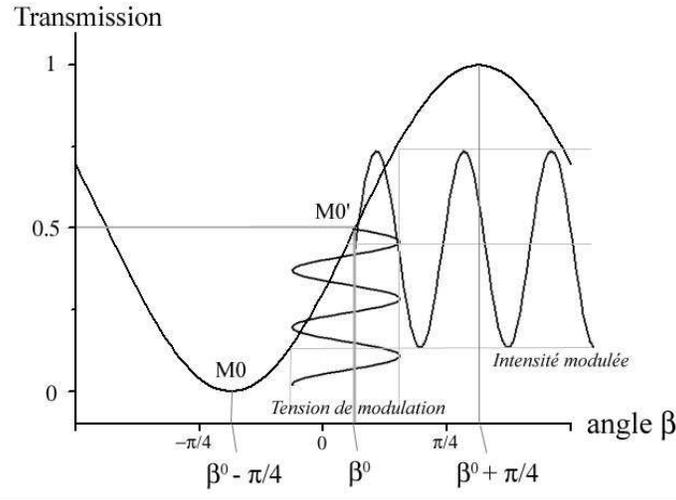


Figure III-17 : Principe de la modulation électro-optique en régime dynamique

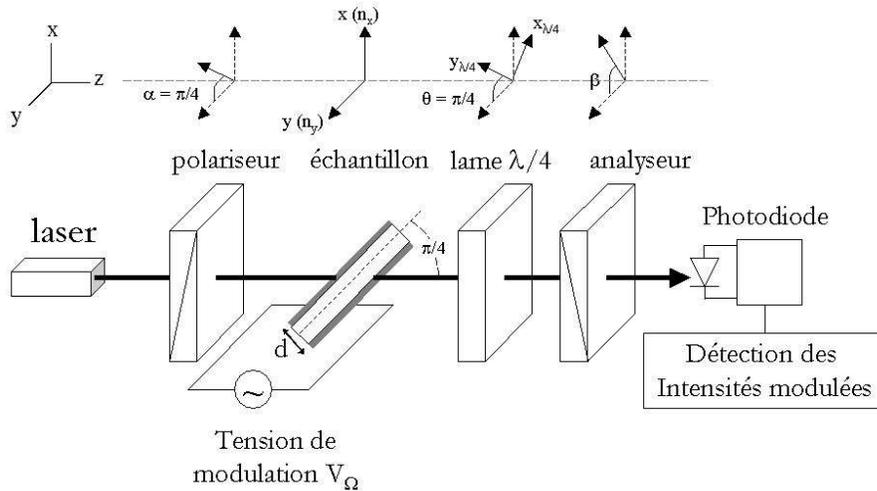


Figure III-18 : Principe de la mesure par la méthode de Sénarmont en régime dynamique

En utilisant l'expression (III-13) de la biréfringence induite par l'échantillon, on exprime le déphasage  $\Gamma(E)$  introduit entre les deux modes de propagation (Ox) et (Oy) :

$$\Gamma(E) = \frac{2\pi L \Delta n'}{\lambda} = \frac{2\pi L \Delta n^0}{\lambda} + \frac{\pi L n_o^3 r_e}{\lambda} E + 2\pi B_e E^2$$

$L$  représente l'épaisseur du film organique traversé par le faisceau lumineux comme l'illustre la Figure III-19.

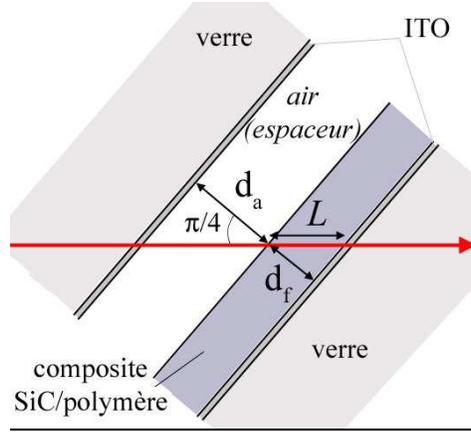


Figure III-19 : Définition des distances et du chemin optique

Compte tenu de la présence de la couche d'espaceur (air), le champ électrique  $E$  associé à la tension modulée  $V_\Omega$  s'exprime en fonction des épaisseurs du film composite  $d_f$  et de l'épaisseur de la couche d'air  $d_a$  :

$$E = \frac{V_\Omega}{(d_a + d_f)} = \frac{V_m}{(d_a + d_f)} \sin \Omega t$$

Le déphasage introduit par l'échantillon peut ainsi s'écrire :

$$\Gamma(E) = \frac{2\pi L \Delta n^0}{\lambda} + \frac{\pi \sqrt{2} d_f n_o^3 r_e}{\lambda (d_a + d_f)} V_m \sin \Omega t + \frac{2\pi \sqrt{2} d_f B_e}{(d_a + d_f)^2} V_m^2 \cdot \sin^2 \Omega t$$

Après développement du  $\sin^2 \Omega t$  et regroupement des termes, il vient :

$$\Gamma(E) = \bar{\Gamma} + \Gamma_1 \cdot \sin(\Omega t) - \Gamma_2 \cdot \cos(2\Omega t) \quad (III-17)$$

$$\text{Avec } \begin{cases} \bar{\Gamma} = \frac{2\pi L \Delta n^0}{\lambda} + \frac{\pi \sqrt{2} d_f B_e}{(d_a + d_f)^2} V_m^2 = \Gamma^0 + A \cdot V_m^2 \\ \Gamma_1 = \frac{\pi \sqrt{2} d_f n_o^3 r_e}{\lambda (d_a + d_f)} V_m \\ \Gamma_2 = \frac{\pi \sqrt{2} d_f B_e}{(d_a + d_f)^2} V_m^2 = A \cdot V_m^2 \end{cases} \quad (III-18)$$

La constante  $A$  est définie par l'expression  $A = \frac{\pi\sqrt{2}d_f B_e}{(d_a + d_f)^2}$

### III.D.3.a. Calcul des intensités modulées transmises

L'expression de l'intensité transmise est déduite en utilisant une méthode déjà employée dans la littérature pour la caractérisation EO en régime dynamique [Theofanous89]. Son adaptation au cas particulier des films minces SiC/polymère a été développée dans cette étude. Le calcul de l'intensité  $I(\Gamma, \beta)$  transmise par le montage s'effectue en introduisant l'expression (III-17) dans l'équation de la transmission du montage en configuration de Sénarmont (III-15). Pour ce faire, il est nécessaire d'évaluer la quantité  $\sin(\Gamma(E) - 2\beta)$  donnée par :

$$\sin(\Gamma(E) - 2\beta) = \sin(R + \Gamma_1 \sin \Omega t - \Gamma_2 \cos 2\Omega t)$$

$$\text{avec } \begin{aligned} R &= \Gamma^0 - 2\beta + A.V_m^2 = R^0 + A.V_m^2 \\ R^0 &= \Gamma^0 - 2\beta \end{aligned}$$

Soit donc, en développant :

$$\begin{aligned} \sin(\Gamma(E) - 2\beta) &= \sin R \cdot \cos(\Gamma_1 \sin \Omega t) \cdot \cos(\Gamma_2 \cos 2\Omega t) + \dots \\ &\dots \sin R \cdot \sin(\Gamma_1 \sin \Omega t) \cdot \sin(\Gamma_2 \cos 2\Omega t) + \dots \\ &\dots \cos R \cdot \sin(\Gamma_1 \sin \Omega t) \cdot \cos(\Gamma_2 \cos 2\Omega t) - \dots \\ &\dots \cos R \cdot \cos(\Gamma_1 \sin \Omega t) \cdot \sin(\Gamma_2 \cos 2\Omega t) \end{aligned} \quad (III-19)$$

On utilise alors le développement des fonctions trigonométriques à l'aide des fonctions de Bessel de première espèce  $J_n(x)$  définies par :

$$\begin{cases} \sin(x \cdot \sin \theta) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n-1}(x) \cdot \sin[(2n-1)\theta] \\ \cos(x \cdot \sin \theta) = J_0(x) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(x) \cdot \cos(2n\theta) \end{cases} \quad (III-20)$$

$$\text{avec } J_n(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{2^{2k+n} k!(n+k)!} x^{2k+n} \quad (III-21)$$

On remplace ensuite les fonctions de Bessel  $J_n(x)$  par leur expression en ne considérant que les deux premiers ordres du développement :

$$\begin{cases} J_0(x) \approx 1 - \frac{x^2}{4} \\ J_1(x) \approx \frac{x}{2} \left(1 - \frac{x^2}{8}\right) \\ J_2(x) \approx \frac{x^2}{8} \left(1 - \frac{x^2}{12}\right) \end{cases} \quad (III-22)$$

Ces approximations restent valides si  $x \ll 0.1$ . Ainsi, à partir des expressions (III-19), (III-20) et (III-22) introduites dans l'équation (III-15), et en ne conservant que les termes modulés aux fréquences  $\Omega$  et  $2\Omega$ , l'intensité lumineuse transmise s'écrit :

$$I(\Gamma, \beta) = I_{DC} + I_{\Omega} \cdot \sin \Omega t + I_{2\Omega} \cdot \cos 2\Omega t \quad (III-23)$$

Avec :

$$\begin{cases} I_{DC} = \frac{I_0 T_0}{2} \left[ 1 - (\sin R^0 \cdot \cos(AV_m^2) + \cos R^0 \cdot \sin(AV_m^2)) \left( 1 - \frac{\Gamma_1^2 + \Gamma_2^2}{4} \right) \right] \\ I_{\Omega} = \frac{I_0 T_0}{2} \left[ \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{2} (\sin R^0 \cdot \cos(AV_m^2) + \cos R^0 \cdot \sin(AV_m^2)) - \Gamma_1 (\cos R^0 \cdot \cos(AV_m^2) - \sin R^0 \cdot \sin(AV_m^2)) \right] \\ I_{2\Omega} = \frac{I_0 T_0}{2} \left[ \Gamma_2 (\cos R^0 \cdot \cos(AV_m^2) - \sin R^0 \cdot \sin(AV_m^2)) - \frac{\Gamma_1^2}{4} (\sin R^0 \cdot \cos(AV_m^2) + \cos R^0 \cdot \sin(AV_m^2)) \right] \end{cases} \quad (III-24)$$

Ces expressions précédentes restent valides tant que les conditions suivantes sont vérifiées :

$$\Gamma_1 \ll 0.1 \quad \text{et} \quad \Gamma_2 \ll 0.1$$

➤ *Point de fonctionnement linéaire M0'*

Les expressions des intensités modulées (III-24) se simplifient pour le cas particulier du fonctionnement au point linéaire M0' (Figure III-17), point correspondant à une transmission de 50%. La position angulaire de l'analyseur permettant un fonctionnement linéaire se déduit en considérant une amplitude de modulation nulle  $V_m = 0$ . Seule la contribution de  $\Gamma^0$  intervient dans le déphasage total et l'expression (III-15) permet d'écrire :

$$I(\Gamma, \beta) = \frac{I_0 T_0}{2} = \frac{I_0 T_0}{2} [1 - \sin(\Gamma^0 - 2\beta)]$$

soit donc  $\Gamma^0 - 2\beta_{M0'} = k\pi = R^0$  avec  $k$  entier

Le point de fonctionnement linéaire est donc obtenu pour un angle de l'analyseur défini par :

$$\beta_{M0'} = \frac{\Gamma^0}{2} - k \frac{\pi}{2} = \beta^0 - k \frac{\pi}{2}$$

Expérimentalement, cette relation est appliquée pour  $k = 0$ . Au point de fonctionnement linéaire, on a  $R^0 = k\pi$ . Le système (III-24) peut donc s'écrire :

$$\begin{cases} I_{DC} = \frac{I_0 T_0}{2} \left[ 1 + \sin(AV_m^2) \cdot \left( \frac{\Gamma_1^2 + \Gamma_2^2}{4} - 1 \right) \right] \\ I_{\Omega} = \frac{I_0 T_0}{2} \left[ \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{2} \sin(AV_m^2) - \Gamma_1 \cdot \cos(AV_m^2) \right] \\ I_{2\Omega} = \frac{I_0 T_0}{2} \left[ \Gamma_2 \cos(AV_m^2) - \frac{\Gamma_1^2}{4} \sin(AV_m^2) \right] \end{cases} \quad (III-25)$$

$$\text{Avec } A = \frac{\pi \sqrt{2} d_f B_e}{(d_a + d_f)^2}.$$

### III.D.3.b. Détermination des coefficients électro-optiques effectifs

Les coefficients EO sont typiquement inférieurs à  $10^{-10}$  (m/V pour  $r_e$  et m/V<sup>2</sup> pour  $B_e$ ). Compte tenu de l'ordre de grandeur des épaisseurs d'air et du film mince, la constante  $A$  est de l'ordre de  $10^{-6}$ . Les amplitudes de modulation n'excédant pas 100 V au maximum, les fonctions trigonométriques peuvent être approximées par leur développement en série limité au 1<sup>er</sup> ordre :

$$\begin{aligned} \cos(AV_m^2) &\approx 1 - \frac{A^2 V_m^4}{2} \\ \sin(AV_m^2) &\approx AV_m^2 \end{aligned}$$

En introduisant ces approximations dans les expressions (III-25) et en utilisant la définition des déphasages (III-18), les expressions des intensités transmises font intervenir des polynômes en  $V_m$  du type :

$$\begin{cases} I_{DC} \approx \frac{I_0 T_0}{2} [1 - AV_m^2 + C_1 \cdot V_m^4 + C_2 \cdot V_m^6] \\ I_{\Omega} \approx \frac{I_0 T_0}{2} [C_3 \cdot V_m^5 - \Gamma_1] \\ I_{2\Omega} \approx \frac{I_0 T_0}{2} [\Gamma_2 - C_4 \cdot V_m^4] \end{cases}$$

$C_1$  à  $C_4$  désignent des paramètres fonctions des déphasages  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$ . L'estimation de l'ordre de grandeur des différents termes en fonction des paramètres physiques impliqués permet d'écrire :

$$\begin{array}{ll} AV_m^2 \approx 10^{-2} & C_1 \cdot V_m^4 \approx 10^{-7} \\ \Gamma_1 \approx 10^{-2} & C_2 \cdot V_m^6 \approx 10^{-7} \\ \Gamma_2 \approx 10^{-2} & C_3 \cdot V_m^5 \approx 10^{-7} \\ & C_4 \cdot V_m^4 \approx 10^{-7} \end{array}$$

Ainsi, l'intensité transmise par le montage de Sénarmont au point de fonctionnement linéaire M0' et appliqué à la caractérisation des films minces SiC/polymère en régime dynamique peut finalement s'exprimer par :

$$I(V_m) = I_{DC} + I_{\Omega} \cdot \sin(\Omega t) + I_{2\Omega} \cdot \cos(2\Omega t) \quad (III-26)$$

$$\begin{cases} I_{DC} \approx \frac{I_0 T_0}{2} \\ I_{\Omega}(V_m) \approx -\frac{I_0 T_0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f n_o^3 r_e}{\lambda(d_a + d_f)} V_m \\ I_{2\Omega}(V_m) \approx \frac{I_0 T_0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f B_e}{(d_a + d_f)^2} V_m^2 \end{cases} \quad (III-27)$$

Expérimentalement, la mesure de la valeur absolue des intensités modulées  $|I_{\Omega}| = f_1(V_m)$  et  $|I_{2\Omega}| = f_2(V_m)$  en fonction de l'amplitude de la tension modulée  $V_m$  permet de déterminer les coefficients EO du premier et du second ordre ( $r_e$  et  $B_e$ ), par

ajustement linéaire et quadratique des courbes respectivement. On définit les fonctions d'ajustement par :

$$\begin{cases} f_1(x) = a_1 \cdot x \\ f_2(x) = a_2 \cdot x^2 \end{cases}$$

De sorte que les paramètres EO sont déduits à partir des expressions :

$$r_e = \frac{\sqrt{2} a_1 \lambda (d_a + d_f)}{I_0 T_0 \pi d_f n_o^3} \quad (III-28)$$

$$B_e = \frac{\sqrt{2} a_2 (d_a + d_f)^2}{I_0 T_0 \pi d_f} \quad (III-29)$$

### III.D.3.c. Validité des approximations

Les expressions des intensités modulées à  $\Omega$  et  $2\Omega$  sont issues d'un formalisme nécessitant le développement en fonction de Bessel, dont la validité s'exprime par deux conditions sur les déphasages au premier et au second ordre.

➤ *Condition sur le déphasage au premier ordre :*  $\Gamma_1(V_m) \ll 0.1$

Qui s'exprime en utilisant (III-18) par :  $r_e \ll 0.1 \frac{\lambda (d_a + d_f)}{\pi \sqrt{2} d_f n_o^3 V_m}$

Compte tenu des ordres de grandeurs des paramètres physiques intervenant, cette condition conduit à :

$$r_e \ll 880 \text{ pm} / V$$

➤ *Condition sur le déphasage au second ordre :*  $\Gamma_2(V_m) \ll 0.1$

De la même façon que pour la condition au premier ordre, on peut écrire à partir de (III-18) :

$$B_e \ll 0.1 \frac{(d_a + d_f)^2}{\pi \sqrt{2} d_f V_m^2}$$

soit  $B_e \ll 500 \text{ pm} / V^2$

A partir des résultats expérimentaux présentés dans la Partie IV, ces conditions sont largement vérifiées.

*Remarque :* Il est à noter cependant que bien que le montage statique permette la caractérisation des cristaux de façon simple, un ordre de développement supérieur est nécessaire pour la caractérisation de cristaux massifs en régime dynamique. En effet, Dans le cas d'un cristal de  $\text{LiNbO}_3$ , compte tenu des dimensions et du coefficient EO effectif théorique important, le déphasage au premier ordre atteint une valeur de  $0.2 \text{ rad}$ , incompatible avec les approximations effectuées et ne permettant pas la mesure absolue des paramètres EO du cristal.

#### III.D.4. MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental utilisé est décrit par la Figure III-20. Le laser utilisé est un laser He-Ne (Linos) d'une puissance de 10 mW et d'une longueur d'onde de 632.8 nm. Le faisceau non focalisé, d'une section circulaire d'un millimètre de diamètre, traverse un polariseur monté sur un support gradué d'une précision angulaire de  $0.5^\circ$ . L'analyseur et la lame quart d'onde sont montés de façon similaire et présentent une orientation angulaire définie avec la même précision. Le support à  $45^\circ$  de l'échantillon est placé sur une platine réglable suivant 3 axes de liberté.

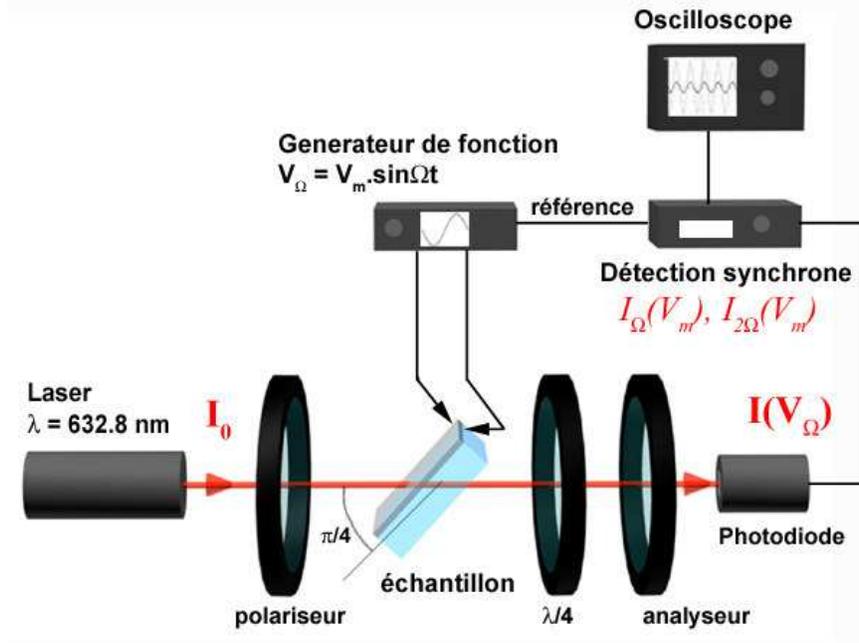


Figure III-20 : Montage expérimental de la méthode de caractérisation électro-optique

Un générateur basse fréquence délivre une tension électrique sinusoïdale de fréquence  $\Omega$  comprise entre 0.01 et 20 MHz et d'une amplitude crête à crête maximale de 20 V (correspondant à une amplitude  $V_m = 10V$ ). Typiquement, la fréquence utilisée effectivement lors des caractérisations se situe entre 0.5 et 1 kHz, en s'assurant que les résonances mécaniques de la cellule de mesure n'interviennent pas à ces fréquences. Un amplificateur, positionné après le générateur, permet d'obtenir des amplitudes allant jusqu'à 100 V si nécessaire. La détection de l'intensité lumineuse se fait par une photodiode semi-conductrice au silicium (Spindler & Hoyer), alimentée par une tension continue de 10V. Le signal électrique aux bornes de la photodiode est envoyé vers une détection synchrone numérique (Perkin-Elmer, DSP Lock-in amplifieur 7225), permettant d'extraire l'amplitude effective du signal électrique modulé à la fréquence  $\Omega$  ou à des fréquences harmoniques  $n\Omega$  ( $n \leq 32$ ). La grande sensibilité de l'appareil permet de détecter des signaux modulés d'une amplitude minimale de 2 nV. La gamme de fréquences accessibles est de 1 mHz à 120 kHz. La détection synchrone renvoie la valeur réelle de l'amplitude modulée à la fréquence sélectionnée, qui correspond à la mesure physique utilisée pour la détermination des paramètres EO. Une sortie analogique de la détection synchrone est reliée à un oscilloscope numérique (Tektronix TDS220) permettant une visualisation de l'amplitude modulée en fonction de la tension de modulation. L'oscilloscope est utilisé pour effectuer les mesures statiques de la tension aux bornes de la photodiode, afin d'évaluer l'intensité incidente  $I_0$  et la transmission  $T_0$  du système. Le temps de montée  $\tau$  de la photodiode, de 7  $\mu$ s, définit la fréquence maximale détectable. Typiquement, la détection nécessite que  $\Omega < 1/(4\tau)$ , c'est à dire  $\Omega_{\max} = 35$  kHz. Cette contrainte limite cette étude à des mesures EO basse fréquence.

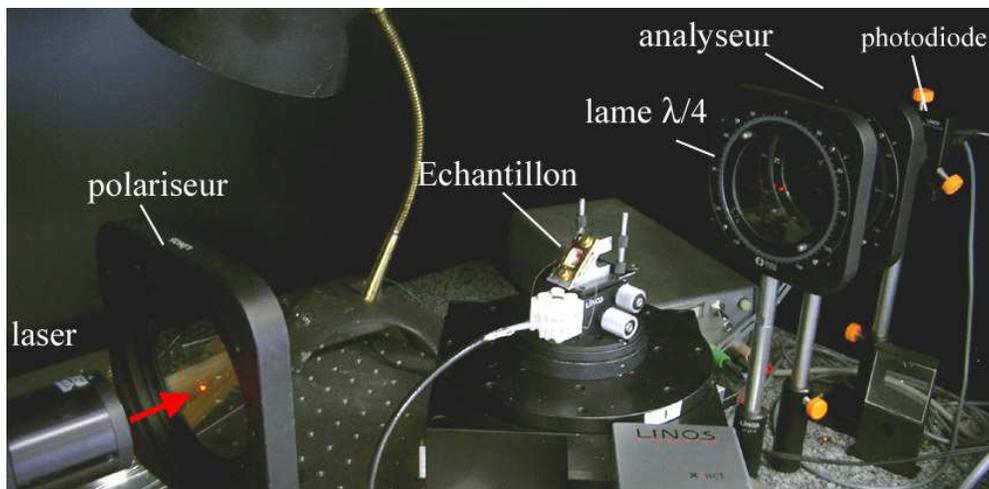


Figure III-21 : Photographie du montage optique utilisé

### III.D.4.a. Mesure des intensités lumineuses

Les intensités lumineuses sont détectées par la photodiode qui convertit le signal lumineux en signal électrique. Les tensions mesurées aux bornes de la photodiode s'expriment par :

$$V_{photo} = I_{photo} / s_p$$

Avec  $s_p$ , la sensibilité de la photodiode, considérée constante en fonction de la fréquence de modulation ( $s_p \approx 0.6 \text{ mW/V}$ ). On constate que celle-ci se compense dans les expressions des intensités modulées (III-27) de sorte qu'il est possible de ne considérer que les tensions de modulation  $V^\Omega$  et  $V^{2\Omega}$  associées aux intensités modulées  $I_\Omega$  et  $I_{2\Omega}$ , ainsi que la tension  $V^0$  associée au facteur  $I_0 T_0$ . La tension  $V$  aux bornes de la photodiode s'exprime donc par :

$$V(V_m) = V^{DC} + V^\Omega \cdot \sin(\Omega t) + V^{2\Omega} \cdot \cos(2\Omega t) \quad (III-30)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V^{DC} \approx \frac{V^0}{2} \\ V^\Omega(V_m) \approx -\frac{V^0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f n_o^3 r_e}{\lambda(d_a + d_f)} V_m \\ V^{2\Omega}(V_m) \approx \frac{V^0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f B_e}{(d_a + d_f)^2} V_m^2 \end{array} \right. \quad (III-31)$$

De sorte que les coefficients EO sont définis par :

$$r_e = \frac{\sqrt{2} a_1 \lambda (d_a + d_f)}{V^0 \pi d_f n_o^3} \quad (III-32)$$

$$B_e = \frac{\sqrt{2} a_2 (d_a + d_f)^2}{V^0 \pi d_f} \quad (III-33)$$

III.D.4.b. Mesure de  $I_0T_0$ 

Le produit  $I_0T_0$  de l'intensité incidente sur l'échantillon par la transmission intrinsèque des éléments du montage est mesuré en une seule étape. En effet, l'équation de la transmission optique du montage (III-15) montre que lorsque le sinus atteint la valeur de  $-1$ , l'intensité transmise est maximale et correspond au produit  $I_0T_0$ . Pour ce faire, l'analyseur est orienté d'un angle  $\beta_{\max} = \beta^0 + \pi/4$  correspondant à la transmission maximale et la tension aux bornes de la photodiode  $V^0$  est mesurée. Cette procédure a été adoptée au cours de ce travail, après avoir vérifié que des mesures d'intensité séparées permettent de retrouver la valeur du produit  $I_0T_0$ . Typiquement, la transmission intrinsèque du montage  $T_0$  se situe dans la gamme 30 à 50% (contribution importante des pertes par réflexion sur l'échantillon).

III.D.4.c. Description d'une mesure

Les composants du montage sont réglés et alignés suivant l'orientation choisie et définie par la Figure III-18. L'échantillon est placé entre polariseur et lame quart d'onde, sur son support à  $45^\circ$ , et l'angle  $\beta^0 = \Gamma^0/2$  qui permet de compenser une éventuelle biréfringence naturelle  $\Gamma^0$  est déterminé en plaçant le montage au point de transmission minimum  $\beta_{M0} = \beta^0 - \pi/4$ . En fonction des différents échantillons, la biréfringence naturelle du système  $\Delta n^0$  est de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ .

La tension  $V^0$  associée au produit  $I_0T_0$  est mesurée en plaçant le montage au point de transmission maximale  $\beta_{\max}$ . Le montage est ensuite placé au point de fonctionnement linéaire M0', en positionnant l'analyseur à l'angle  $\beta_{M0'} = \beta_0$ . Aux vues des faibles amplitudes de modulation  $V_m$  appliquées sur l'échantillon (par rapport à l'ordre de grandeur des tensions demi-ondes associées), la position du point M0' n'a pas d'influence critique sur la validité des coefficients EO mesurés. Un faible écart par rapport à la position idéale, de l'ordre de la précision du pointé sur l'analyseur, n'altère pas le caractère linéaire du fonctionnement du système. L'erreur introduite par un écart angulaire de l'angle  $\beta$  sera discutée au cours du dernier paragraphe sur l'estimation de l'incertitude de mesure.

Finalement, en appliquant la tension de modulation  $V_\Omega(t)$ , les tensions modulées  $V^\Omega$  et  $V^{2\Omega}$  aux bornes de la photodiode sont mesurées à l'aide de la détection synchrone en fonction de l'amplitude de modulation  $V_m$ . Les courbes sont alors ajustées numériquement, et les paramètres  $a_1$  et  $a_2$  sont déterminés.

Les tensions de modulation  $V_m$  utilisées sont typiquement comprises entre 0 et  $+15V$ . Les amplitudes des tensions modulées  $V^\Omega$  et  $V^{2\Omega}$  aux bornes de la photodiode et mesurées par la détection synchrone sont alors de l'ordre de 1 à 100  $\mu V$ , pour une intensité lumineuse incidente représentée par des tensions  $V^0$  de l'ordre de 3 à 5V (1 à 3 mW).

### III.D.5. INCERTITUDE SUR LA MESURE

#### III.D.5.a. Incertitude sur la mesure de $V^0$

La tension  $V^0$ , correspondant à l'intensité  $I_0 T_0$  incidente sur la photodiode, est mesurée par rotation de l'analyseur d'un angle  $\beta_{\max}$  pour avoir la transmission maximale en compensant la biréfringence naturelle de l'échantillon à tension de modulation nulle. L'équation (III-15) peut être écrite à l'aide des tensions mesurées à la photodiode :

$$V = \frac{V^0}{2} [1 - \sin(\Gamma^0 - 2\beta)]$$

Le point de transmission maximale est défini pour  $\sin(\Gamma^0 - 2\beta_{\max}) = -1$ , soit donc :

$$\beta_{\max} = \frac{\Gamma^0}{2} + \frac{\pi}{4} = \beta^0 + \frac{\pi}{4}$$

Si cet angle est déterminé à la quantité  $\Delta\beta$  près, l'angle  $\beta_{\max}$  devient  $\beta_{\max} + \Delta\beta$ , et ainsi :

$$V^0 + \Delta V^0 = \frac{V^0}{2} [1 - \sin(\Gamma^0 - 2\beta_{\max} - 2\Delta\beta)]$$

$$V^0 + \Delta V^0 = \frac{V^0}{2} [1 + \cos(2\Delta\beta)]$$

En approximant le cosinus par son développement en série au premier ordre, on obtient :

$$V^0 + \Delta V^0 = V^0 - V^0 \Delta\beta^2$$

En utilisant l'expression précédente et en prenant en compte l'erreur  $\Delta V$  introduite par la lecture sur l'oscilloscope, on exprime l'incertitude sur  $V^0$  par :

$$\frac{\Delta V^0}{V^0} = \Delta\beta^2 + \frac{\Delta V}{V^0} \quad (III-34)$$

### III.D.5.b. Incertitude sur le paramètre du premier ordre

L'incertitude sur le paramètre EO effectif du premier ordre  $r_e$  est due dans un premier temps à l'incertitude du pointé de l'angle de l'analyseur  $\beta_{M0}$ , permettant un fonctionnement en régime linéaire. Une erreur sur cette position induit une erreur sur l'expression de l'intensité modulée  $I_\Omega$ . Considérons une incertitude  $\Delta\beta$  sur l'angle  $\beta_{M0}$ , induisant une expression du paramètre  $R^0$  donnée par :

$$R^0 = \Gamma^0 - 2\beta_{M0} - 2\Delta\beta$$

En remplaçant l'angle  $\beta_{M0}$ , par sa valeur au point de fonctionnement linéaire  $\beta_{M0} = \Gamma^0 / 2 = \beta^0$ , on déduit :

$$R^0 = -2\Delta\beta$$

On utilise alors les approximations :

$$\begin{cases} \cos R^0 \approx 1 - 2\Delta\beta^2 \\ \sin R^0 \approx 2\Delta\beta \end{cases}$$

L'intensité  $I_\Omega$  du système (III-23) est alors modifiée :

$$I_\Omega + \Delta I_\Omega = \frac{I_0 T_0}{2} \left[ \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{2} (AV_m^2 (1 - 2\Delta\beta^2) - 2\Delta\beta) - \Gamma_1 ((1 - 2\Delta\beta^2) + AV_m^2 2\Delta\beta) \right]$$

On regroupe alors le terme prépondérant en  $V_m$  faisant intervenir le coefficient  $r_e$  :

$$I_\Omega + \Delta I_\Omega = -\frac{I_0 T_0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f n_o^3 r_e (1 - 2\Delta\beta^2)}{\lambda (d_a + d_f)} V_m$$

$$I_\Omega + \Delta I_\Omega = -\frac{I_0 T_0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f n_o^3 r_e}{\lambda (d_a + d_f)} V_m + \frac{I_0 T_0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f n_o^3 r_e (2\Delta\beta^2)}{\lambda (d_a + d_f)} V_m \quad (III-35)$$

Or on peut écrire :

$$I_{\Omega} + \Delta I_{\Omega} = -\frac{I_0 T_0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f n_o^3 (r_e + \Delta r_e)}{\lambda (d_a + d_f)} V_m \quad (III-36)$$

En identifiant les expressions (III-35) et (III-36), on exprime l'incertitude sur  $r_e$  introduite par un écart angulaire de l'analyseur par :

$$\left. \frac{\Delta r_e}{r_e} \right)_{\beta} = 2 \Delta \beta^2 \quad (III-37)$$

L'incertitude totale sur le paramètre  $r_e$  s'exprime à partir de l'équation (III-32) :

$$\left. \frac{\Delta r_e}{r_e} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \frac{(\Delta d_a + \Delta d_f)}{d_a + d_f} + \frac{\Delta d_f}{d_f} + \frac{\Delta V^0}{V^0} + 3 \frac{\Delta n_o}{n_o} + \frac{\Delta a_1}{a_1} + \frac{\Delta r_e}{r_e} \right)_{\beta} \quad (III-38)$$

#### III.D.5.c. Incertainude sur le paramètre du second ordre

Un écart angulaire  $\Delta \beta$  introduit sur l'intensité  $I_{2\Omega}$  définie par le système (III-23) induit une incertitude  $\Delta I_{2\Omega}$  telle que :

$$I_{2\Omega} + \Delta I_{2\Omega} = \frac{I_0 T_0}{2} \left[ \Gamma_2 (1 - 2\Delta \beta^2 + AV_m^2 2\Delta \beta) - \frac{\Gamma_1^2}{4} (AV_m^2 (1 - 2\Delta \beta^2) - 2\Delta \beta) \right]$$

En ne gardant que les termes prépondérants en  $V_m^2$ , on obtient :

$$I_{2\Omega} + \Delta I_{2\Omega} = \frac{I_0 T_0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f B_e}{(d_a + d_f)^2} V_m^2 - \frac{I_0 T_0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f B_e 2\Delta \beta^2}{(d_a + d_f)^2} V_m^2 \quad (III-39)$$

Or, on peut écrire :

$$I_{2\Omega} + \Delta I_{2\Omega} = \frac{I_0 T_0}{2} \frac{\pi \sqrt{2} d_f (B_e + \Delta B_e)}{(d_a + d_f)^2} V_m^2 \quad (III-40)$$

En identifiant les expressions (III-39) et (III-40), on exprime l'incertitude due à un écart angulaire  $\Delta\beta$  sur le paramètre EO du second ordre  $B_e$  par :

$$\left. \frac{\Delta B_e}{B_e} \right)_\beta = 2\Delta\beta^2 \quad (III-41)$$

Par suite, l'incertitude totale introduite sur le paramètre  $B_e$  s'exprime à partir de l'expression (III-33) :

$$\left. \frac{\Delta B_e}{B_e} = \frac{2(\Delta d_a + \Delta d_f)}{d_a + d_f} + \frac{\Delta d_f}{d_f} + \frac{\Delta V^0}{V^0} + \frac{\Delta a_2}{a_2} + \frac{\Delta B_e}{B_e} \right)_\beta \quad (III-42)$$

#### III.D.5.d. Estimation des incertitudes instrumentales

L'angle de l'analyseur est défini à  $0.5^\circ$  près, définissant une précision absolue  $\Delta\beta = 8,7.10^{-3} \text{ rad}$ . La tension statique  $V^0$  et l'amplitude de modulation  $V_m$  sont lues à partir de l'oscilloscope numérique, pour lequel on estime une précision absolue de lecture de  $\Delta V = 5.10^{-3} V$ . La longueur d'onde utilisée dans le montage de Sénarmont est considérée connue sans erreur additionnelle.

Les épaisseurs des films minces  $d_f$ , mesurées par interférométrie, sont connues avec une précision estimée à  $\Delta d_f / d_f = 5\%$ . Mesurées avec la même méthode, l'incertitude absolue sur les épaisseurs d'air  $d_a$  (espaceur), est estimée à  $\Delta d_a / d_a = 2\%$ . L'indice de réfraction ordinaire  $n_o$  des films hybrides, estimé par interférométrie sur substrat de silicium, est lié à une erreur absolue  $\Delta n_o = 0.01$ . On note que la précision sur les valeurs d'indice de réfraction n'influenceront que très peu les paramètres EO des composites, compte tenu du fait que ces paramètres rendent compte des variations relatives d'indice par l'application d'un champ électrique.

Enfin, la procédure d'ajustement des courbes  $V^\Omega = f_1(V_m)$  et  $V^{2\Omega} = f_2(V_m)$  renvoie des paramètres  $a_1$  et  $a_2$  dont l'incertitude est directement estimée par le logiciel utilisé (ORIGIN 5.0). Cette incertitude est liée au nombre de points considérés et à la précision de lecture des tensions modulées sur la détection synchrone ainsi que de l'amplitude modulée  $V_m$ . Typiquement, l'erreur relative  $\Delta a_i / a_i$  introduite est de l'ordre de 0.1 à 5 % suivant les échantillons mesurés.

### III.D.6. ETALONNAGE EN FREQUENCE

Le montage expérimental de Sénarmont présenté au cours de cette partie permet la détection d'une modulation à la fréquence maximale de 35 kHz, en raison de la limitation imposée par le temps de montée de la photodiode. Cependant, la détection synchrone, qui extrait les amplitudes des tensions modulées aux bornes de celle-ci, permet une détection jusqu'à 120 kHz. Afin de permettre une caractérisation jusqu'à cette fréquence, un étalonnage du montage est effectué par la mesure du coefficient linéaire effectif  $r_c$  d'un cristal EO dont la réponse linéaire est connue constante jusqu'à 120 kHz. Le matériau étalon choisi correspond à un cristal massif de  $\text{LiNbO}_3$ , dont le paramètre EO linéaire reste constant dans la gamme de fréquence accessible définie précédemment [Abarkan03].

Bien que les approximations définies par le système (III-23) nécessitent un développement à un ordre supérieur dans le cas d'un cristal de grande dimension (du fait que le déphasage  $\Gamma$  devient supérieur à 0.1), la détermination du paramètre effectif normalisé reste possible, et la détermination d'une fonction instrumentale de correction est alors envisageable.

#### ➤ Détermination de la fonction instrumentale de correction

Le comportement en fréquence du paramètre  $r_c$  normalisé du cristal de  $\text{LiNbO}_3$  utilisé est représenté par la Figure III-22.

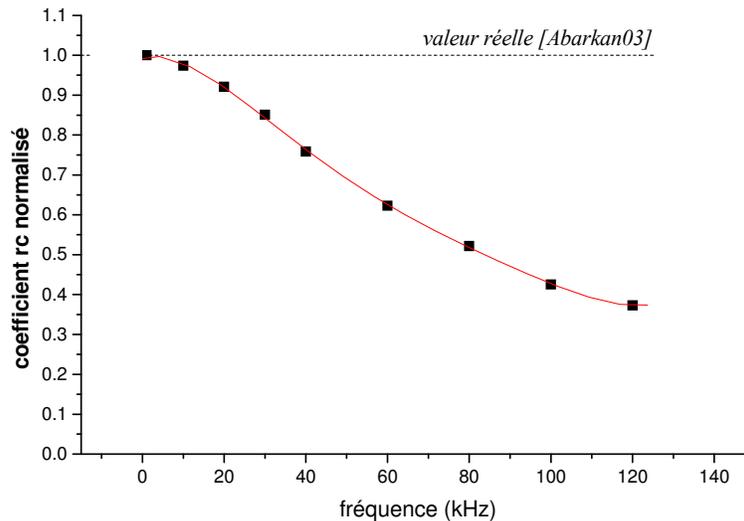


Figure III-22 : Evolution en fréquence du paramètre linéaire effectif  $r_c$  ( $\text{LiNbO}_3$ )

Les points expérimentaux sont ajustés par une fonction polynomiale  $W(f)$  d'ordre 4. La fonction de correction instrumentale  $C(f)$  est déduite de cette dernière de sorte à vérifier la condition :

$$W(f).C(f) = 1$$

Finalement, la fonction de correction instrumentale est définie par l'équation suivante :

$$C(f) = A + B1.f + B2.f^2 + B3.f^3 + B4.f^4 \quad (III-43)$$

$$\text{avec } \begin{cases} A = 0.99438 \\ B1 = 0.00189 \\ B2 = 1.56793e - 4 \\ B3 = -2.62791e - 7 \\ B4 = -1.62883e - 9 \end{cases}$$

Les spectres expérimentaux des mesures effectuées sur les films minces SiC/polymère sont alors corrigés par la fonction  $C(f)$ , permettant ainsi une première étude basse fréquence sur les composites. Les résultats correspondant sont présentés Parie IV.

### **III.E. CONCLUSION**

---

Au cours de cette partie, ont été présentées les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons à tous les stades de leur élaboration. L'évaluation des propriétés physiques des nanopoudres SiC est ainsi effectuée à l'aide d'outils standards, permettant de caractériser les propriétés chimiques, morphologiques et structurales des nanoparticules. L'étape de mise en suspension des poudres, conditionnant la qualité des composites synthétisés, nécessite ensuite un contrôle effectué par granulométrie dont les caractéristiques sont dictées par le domaine de taille nanométrique. D'autre part, l'utilisation de l'interférométrie optique pour la mesure des épaisseurs et indices de réfraction des films minces est étendue à la caractérisation des couches d'espaceur d'air, permettant un contrôle de la structure des échantillons. Toutes ces méthodes, utilisées de façon conventionnelle ou adaptées au système SiC/polymère, permettent une connaissance approfondie des propriétés physiques des composites, ainsi que l'optimisation du procédé d'élaboration.

Finalement, l'adaptation de la méthode de mesure des coefficients électro-optiques basée sur le montage de Sénarmont permettra de quantifier la réponse non linéaire des films minces ainsi réalisés, aussi bien au premier qu'au second ordre.

**PARTIE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET  
DISCUSSION**



## IV.A. INTRODUCTION

---

Ce chapitre central regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux associés à l'étude du système hybride SiC/polymère ainsi que leur interprétation, et s'articule en trois parties principales :

- La première partie concerne les propriétés physico-chimiques des échantillons de nanopoudres synthétisés par pyrolyse laser pour cette étude. La caractérisation de leurs propriétés vibrationnelles et structurales sera ensuite présentée, permettant de préciser la cristallinité et l'état de surface des particules. Un dernier volet sera consacré à une étude des centres électroniques actifs présents dans le cœur et à la surface des grains. Ces défauts aux interfaces sont en effet susceptibles de jouer un rôle crucial sur les propriétés physiques du système hybride SiC/polymère.

- La deuxième partie décrira la dispersion des nanoparticules en phase liquide. Afin d'évaluer de façon préliminaire l'influence de l'état de surface des grains sur la qualité des suspensions, les résultats seront tout d'abord associés à une étude de dispersion dans l'eau. Ceux-ci permettront de guider l'interprétation et la compréhension de la dispersion dans le système plus complexe SiC/polymère/solvant. Par la suite, un récapitulatif des séries de films minces déposés par spin-coating et caractérisés par interférométrie optique sera présenté.

- La dernière partie du chapitre concerne les propriétés électro-optiques des films minces SiC/polymère. Les coefficients Pockels et Kerr effectifs ( $r_e$  et  $B_e$ ) mesurés expérimentalement y seront présentés et discutés. L'origine et la nature des effets électro-optiques du système hybride seront analysées à travers l'influence des divers paramètres expérimentaux : nature des particules SiC incorporées, concentration en particules, géométrie utilisée, nature de la matrice hôte, tenue en fréquence et stabilité dans le temps. Au regard de ces résultats, l'origine du phénomène sera discutée.

## IV.B. PROPRIETES DES NANOPARTICULES DE SiC

---

### IV.B.1. PARAMETRES DE SYNTHESE PAR PYROLYSE LASER

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé plusieurs séries d'échantillons en faisant varier essentiellement la puissance laser, la pression et les proportions des débits de réactifs gazeux ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Nous avons ainsi obtenu des nanopoudres de cristallinité, taille et état de surface variables. Trois échantillons représentatifs ont essentiellement été exploités pour

l'élaboration des composites<sup>1</sup>. Les paramètres expérimentaux relatifs aux synthèses de ces échantillons sont résumés dans le Tableau IV-1.

échantillons	Débits précurseurs (cc/min)			Pression (torrs)	lentille	Laser	
	SiH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	He			Puissance (W) Incidente / transmise	Densité de puissance (kW.cm <sup>-2</sup> ) Incidente
SiC 218	600	270	-	739	-	580 / 484	0.51
SiC 237	600	300	-	754	-	600 / 570	0.53
SiC 260	160	80	1480	740	oui	500 / 485	1.31

échantillons	Vitesses linéaires (m.s <sup>-1</sup> )	Temps de résidence (ms)	Production (g/h)
SiC 218	4.6	2.6	58
SiC 237	4.8	2.5	49 <sup>(2)</sup>
SiC 260	9.1	0.4	18

**Tableau IV-1 : Paramètres expérimentaux des synthèses de nanoparticules SiC**

La synthèse de la série SiC 218 visait l'obtention de nanoparticules riches en silicium, alors que la série 237 visait une composition stœchiométrique. La série SiC 260, utilisant l'hélium comme gaz de dilution et un faisceau laser focalisé (cf. Tableau II-1), présente des vitesses de passage deux fois plus grandes que les deux séries précédentes, afin de favoriser la synthèse de particules stœchiométriques présentant un faible diamètre. Les rendements de réaction (en masse) pour les trois séries présentées sont supérieurs à 90%.

Les échantillons 218 et 237 ont subi un recuit thermique sous argon à 1200 et 1400°C (cf. Partie II). La nanopoudre SiC 260 a été quant à elle recuite entre 1100 et 1400°C. Le choix de la température maximale de recuit est dicté par le fait que la structure et l'état de surface des nanoparticules sont améliorées (moins de défauts, meilleure cristallinité), sans augmentation drastique du diamètre des grains.

Dans la suite, les nanopoudres brutes de synthèse seront désignées avec un suffixe « *bs* », alors que les nanopoudres recuites seront nommées à l'aide de la température de recuit correspondante.

<sup>1</sup> Parmi les trois échantillons présentés, deux séries ont été synthétisées dans le cadre de cette thèse, le troisième, référencé SiC 218, est issu d'études antérieures sur les propriétés des nanoparticules de SiC.

<sup>2</sup> A débits équivalents en gaz précurseurs, la série SiC 237 montre un taux de production anormalement faible par rapport à la série SiC 218. Cette différence s'explique par le fait qu'une quantité importante de poudre se trouvant hors du collecteur (poudre couvrant les canalisations) n'a pas été pesée cet échantillon.

**IV.B.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES NANOPOUDRES**➤ *Composition chimique*

Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur les poudres brutes sont présentés dans le Tableau IV-2. Les fractions massiques en carbone et en silicium permettent de déduire le rapport atomique C/Si des nanopoudres.

<b>Echantillon</b>	<b>% Si (massique)</b>	<b>% C (massique)</b>	<b>C/Si(at.) poudre</b>	<b>C/Si(at.) Gaz</b>
<i>SiC idéal</i>	70.06	29.91	1.00	-
<b>SiC 218 bs</b>	69.38	25.25	0.85 ± 0.03	0.90 ± 0.04
<b>SiC 237 bs</b>	68.04	30.00	1.03 ± 0.04	1.00 ± 0.04
<b>SiC 260 bs</b>	65.90	24.90	0.88 ± 0.04	1.00 ± 0.04

*Tableau IV-2 : Composition chimique des échantillons de nanopoudres SiC*

Le rapport C/Si des nanopoudres correspond, à l'incertitude de mesure près, à celui du mélange réactif gazeux, montrant bien la possibilité de contrôler la composition chimique par le choix du mélange réactif. La nanopoudre 260 semble néanmoins contenir un taux de silicium important compte tenu de la composition du mélange réactif. Cette observation est en accord avec une décomposition de l'acétylène plus lente dans le cas d'un mélange dilué de réactif [Herlin04]. Les facteurs cinétiques (vitesse de passage, temps de réaction) expliquent alors cet écart de comportement par rapport aux échantillons 218 et 237. Les teneurs en oxygène et hydrogène des nanopoudres, non présentées ici, sont dans la plupart des cas inférieures à 5% (en masse) pour l'oxygène, et à 0.5-1% (en masse) pour l'hydrogène. Il est à noter que la teneur en oxygène des échantillons SiC 218 et 260 est supérieure à celle de la série 237.

➤ *Densité*

Les densités des poudres brutes, mesurées par pycnométrie à hélium, sont données dans le Tableau IV-3. Compte tenu de la faible densité apparente des nanopoudres, la masse utilisée pour effectuer la mesure (moins de 100 mg) induit une précision relative assez faible. La densité associée aux nanopoudres de SiC est dans les trois cas proche de la densité théorique du SiC massif de 3.2, rendant compte d'un bon état de cristallisation.

<i>Echantillon</i>	<b>Densité</b>
<b>SiC 218 bs</b>	3.2 ± 0.1
<b>SiC 237 bs</b>	3.1 ± 0.1
<b>SiC 260 bs</b>	3.2 ± 0.1

*Tableau IV-3 : Densité des nanopoudres de SiC brutes*

➤ *Surface spécifique et diamètre équivalent*

Les surfaces spécifiques des nanopoudres de SiC, brutes et recuites aux différentes températures (pendant une heure sous argon), sont résumées dans les Tableau IV-4. Les diamètres BET correspondants sont estimés à partir des densités évaluées précédemment.

	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre BET équivalent (nm)
SiC 218 bs	73	26
SiC 218/1200°C	75	25
SiC 218/1400°C	48	39

	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre BET équivalent (nm)
SiC 260 bs	168	12
SiC 260/1100°C	155	12
SiC 260/1200°C	150	13
SiC 260/1300°C	150	13
SiC 260/1350°C	150	13
SiC 260/1400°C	143	14

	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre BET équivalent (nm)
SiC 237 bs	90	22
SiC 237/1200°C	85	23
SiC 237/1400°C	48	40

Tableau IV-4 : Surfaces spécifiques et diamètres équivalents des nanopoudres de SiC

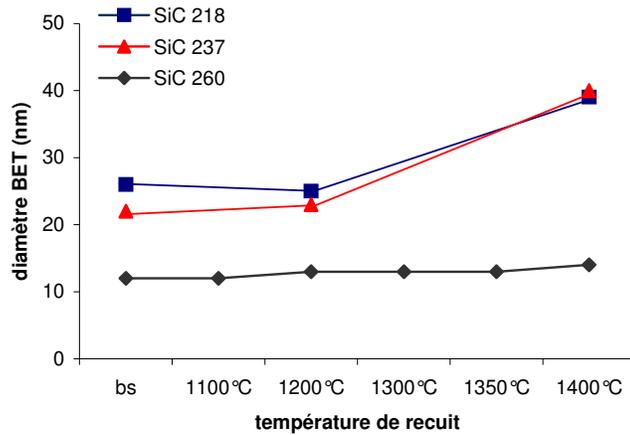


Figure IV-1 : Evolution des diamètres BET en fonction du recuit

La mesure de surface spécifique révèle l'influence des paramètres de synthèse sur la morphologie des nanopoudres. Les séries 218 et 237, synthétisées à partir de débits gazeux similaires, présentent des surfaces spécifiques comparables, associées à des tailles de grains similaires et à une croissance de grains dès 1400°C. La série 260 effectuée avec un temps de

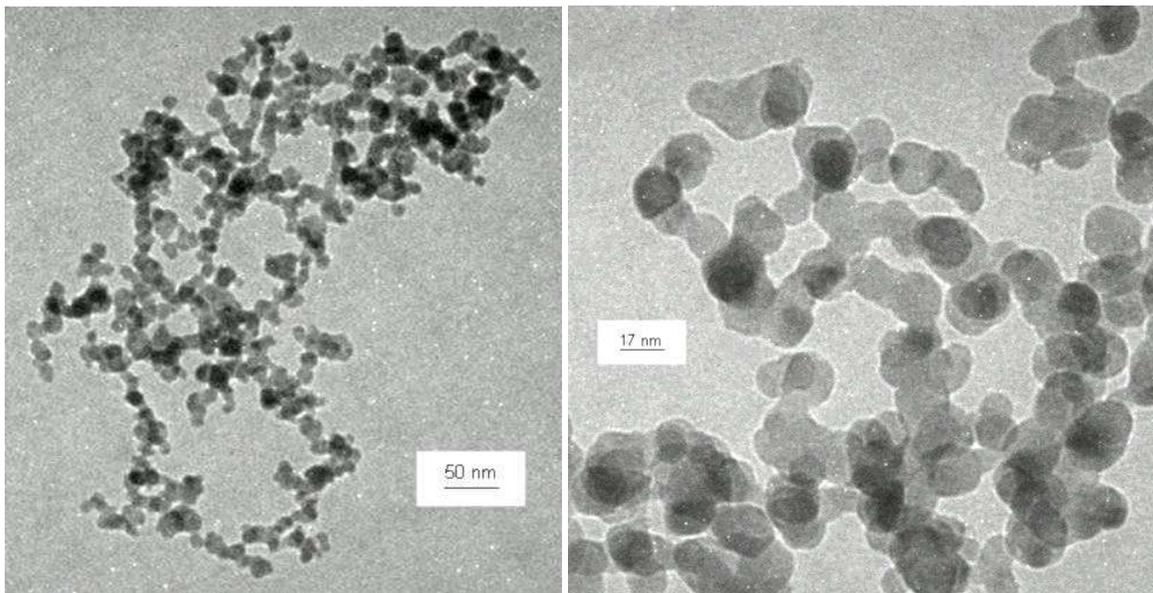
séjour plus faible, se caractérise par une surface spécifique deux fois plus importante, compatible avec des grains deux fois plus petits en taille. Ce résultat illustre le fait que les temps de passage dans la zone délimitée par le faisceau laser (et donc aussi les conditions de focalisation) conditionnent les temps de réaction et limitent la taille des particules formées par un effet de trempe en sortie de zone, en accord avec les études précédentes [Tougne93]. La série 260 présente une faible augmentation de surface spécifique au cours du recuit (Figure IV-1).

### IV.B.3. MORPHOLOGIE ET STRUCTURE

#### IV.B.3.a. Résultats de Microscopie

##### ➤ *Série SiC 237*

La morphologie des nanopoudres synthétisées par pyrolyse laser correspond typiquement à l'observation de grains nanométriques présentant une légère agglomération.. Cette caractéristique est illustrée par la Figure IV-2, correspondant à la série SiC 237 brute. On constate une morphologie sous forme de chaînes de particules regroupées en structures d'environ 500 nm.



*Figure IV-2 : Images MET correspondant à l'échantillon SiC 237 bs*

A la vue des clichés MET, la nature de l'agglomération est difficile à estimer. Il semble cependant que les grains soient associés de façon électrostatique, du fait qu'aucun pont de coalescence ne soit visible. Les grains sont de forme plutôt sphérique et l'échantillon montre une bonne monodispersité. L'estimation de la taille des grains par microscopie, sur un ensemble

représentatif de particules, est en accord avec les estimations BET, avec des diamètres compris entre 15 et 30 nm.

La nanopoudre recuite à 1400°C, constituée de différentes morphologies de grains, se révèle plus inhomogène (Figure IV-3).

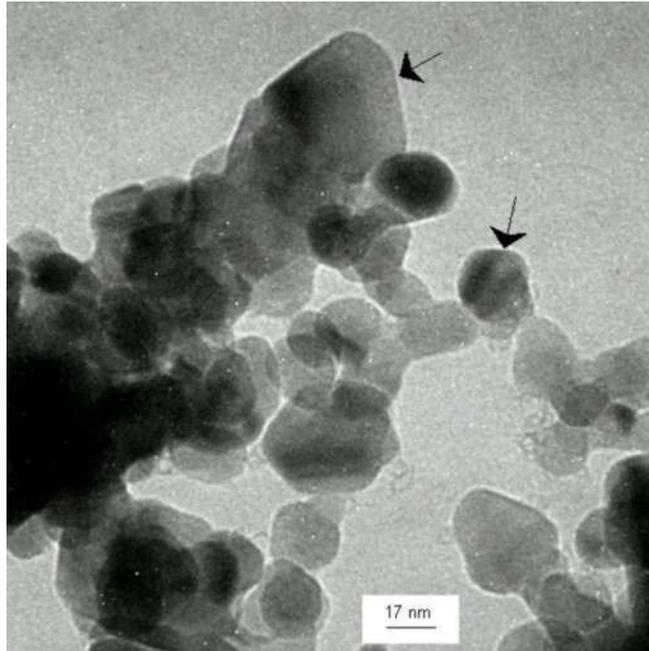
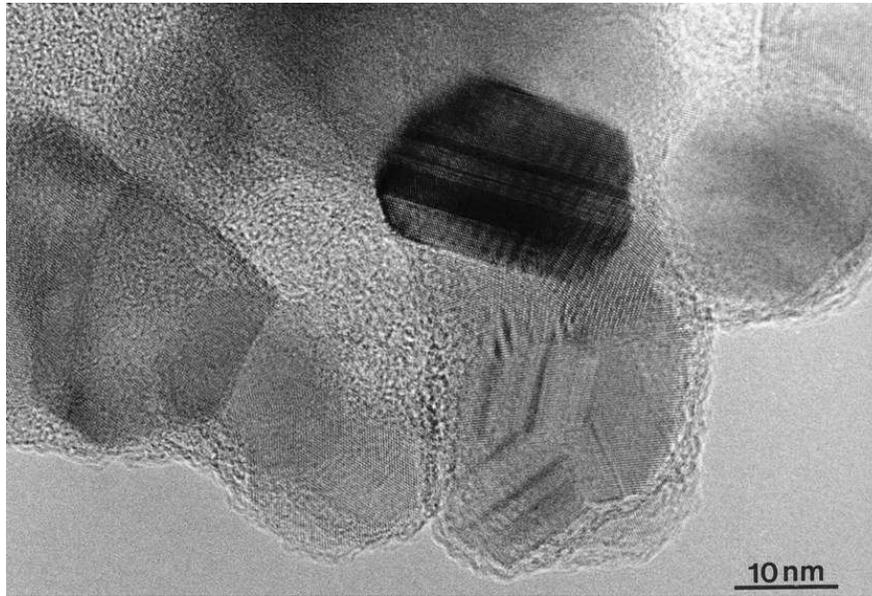


Figure IV-3 : Image MET de l'échantillon SiC 237 recuit à 1400°C

Les clichés montrent la coexistence d'une classe de grains anguleux de forme polyédrique, dont la taille est comprise entre 35 et 60 nm, et d'une population de grains plus sphériques de 20 à 35 nm où des franges de cristallisation sont visibles (« moirés »). Ces observations indiquent à la fois un début de coalescence des particules, en accord avec le grossissement de grains observé par BET, ainsi qu'une meilleure cristallinité pour cette température de recuit.

➤ *Série SiC 218*

La morphologie de l'échantillon SiC 218 bs est comparable à celle de la série 237 où les particules relativement agglomérées se regroupent en chaînes. La Figure IV-4 montre une image haute résolution, illustrant l'obtention de nanocristaux majoritairement monodomaines, entourés d'une couche de silice amorphe, déjà observée dans des échantillons à excès de silicium. L'estimation de taille est compatible avec des grains présentant un diamètre de l'ordre de 10 à 20 nm. Ces derniers sont de formes polyédriques à bords réguliers, comme le montre l'image, indiquant un bon état de cristallisation.



*Figure IV-4 : Image MET de l'échantillon SiC 218 recuit à 1400°C*

L'échantillon recuit à 1400°C, d'une bonne homogénéité, possède globalement les mêmes caractéristiques morphologiques que celles de la poudre brute. Toutefois, les grains présentent une taille supérieure compatible avec le diamètre BET de 39 nm, avec une taille de cristallites centrées sur 30 nm. La plupart des particules sont très bien cristallisées jusqu'au bord.

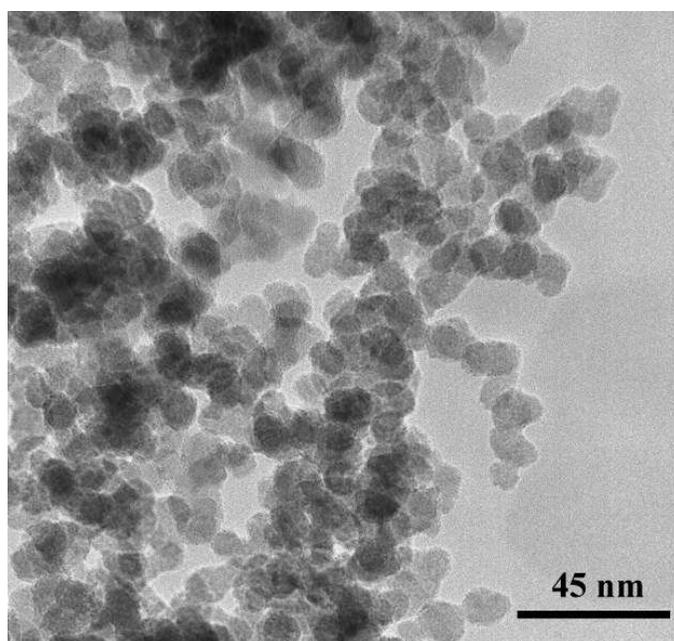
➤ *Série SiC 260*

La série 260 montre une taille de grain plus faible ainsi qu'une agglomération plus importante que pour les deux séries précédentes. La nanopoudre brute (Figure IV-5) est constituée d'une population de particules sphériques relativement monodisperse et dont la taille est centrée sur 12 nm en bon accord avec les estimations BET.

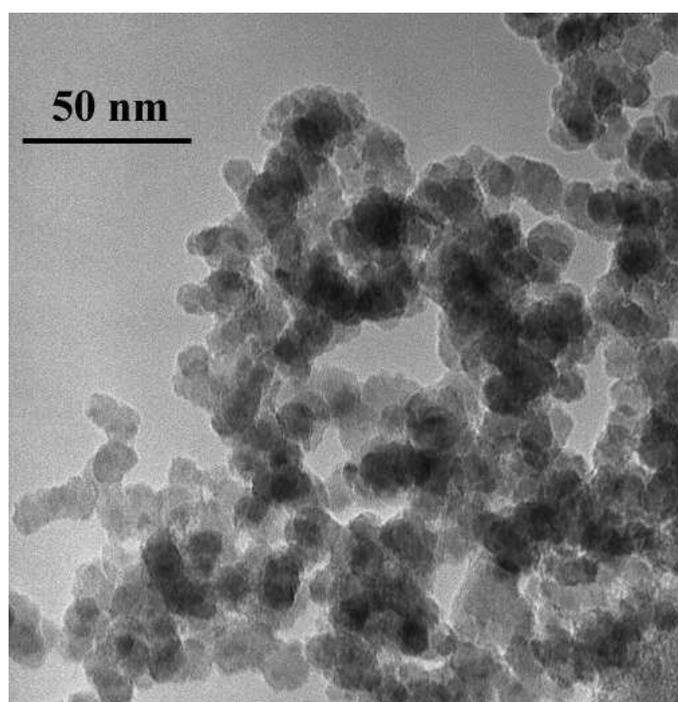
La nanopoudre recuite à 1400°C présente un comportement sensiblement différent en raison d'une agglomération plus forte (Figure IV-6). Les structures en chaînettes sont plus compactes et de dimension plus importante, et n'ont pas pu être brisées par la procédure standard utilisée pour préparer les grilles d'observations<sup>3</sup>. L'échantillon est néanmoins relativement monodisperse, avec une taille de grain centrée sur 13 nm.

---

<sup>3</sup> Dispersion dans l'éthanol sonifiée dans un bac standard (faible puissance)



*Figure IV-5 : Image MET de l'échantillon SiC 260 bs*



*Figure IV-6 : Image MET de l'échantillon SiC 260 recuit à 1400°C*

IV.B.3.b. Ordre à grande distance (diffraction des rayons X)

Les spectres de DRX des nanopoudres brutes sont présentés Figure IV-7.

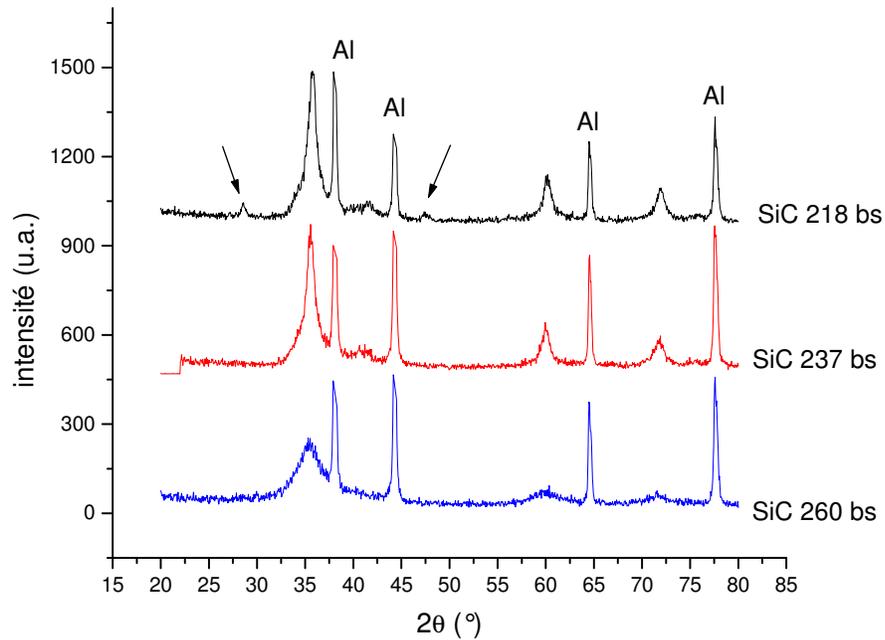


Figure IV-7 : Spectres de DRX des nanopoudres brutes (substrat Aluminium)

Les diagrammes correspondant aux trois échantillons sont similaires. La Figure IV-8 montre le spectre de l'échantillon SiC 237 bs, enregistré sur un intervalle de temps long, sur lequel la déconvolution des raies de diffraction est effectuée à l'aide des polytypes 3C et 6H.

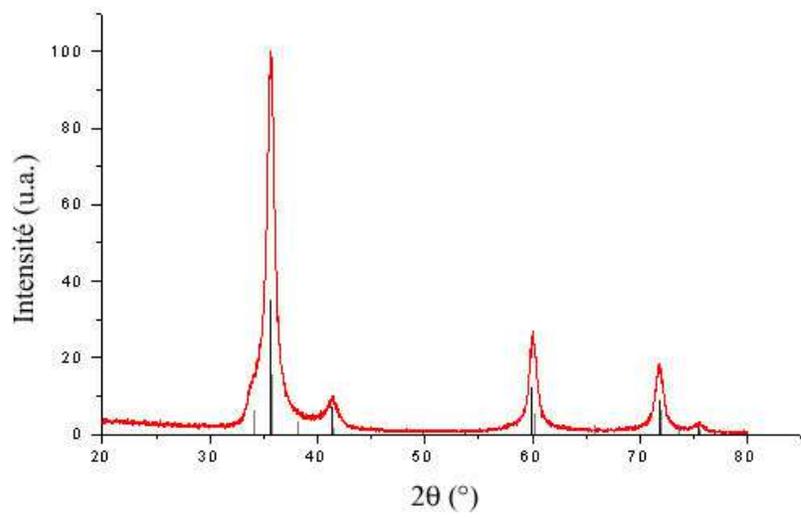


Figure IV-8 : Spectre DRX de l'échantillon SiC 237 bs

En particulier, l'épaulement à  $2\theta = 34.1^\circ$  est lié au seul polytype hexagonal 6H-SiC. A partir de ce spectre, l'estimation de la taille des cristallites a été possible à partir de la loi de Scherrer [Birks46]. En considérant en première approximation que l'élargissement des raies de diffraction est dû principalement à la taille de cristallites, l'estimation des largeurs de raies conduit à une valeur de 25/28 nm pour l'échantillon 237 bs, proche de la taille de grains. Néanmoins, d'autres contributions peuvent intervenir, comme celle de défauts d'empilement ou de zones à caractère désordonné.

De façon générale, les spectres DRX associés aux trois échantillons de nanopoudres (Figure IV-7) montrent la présence des polytypes cristallins 3C-SiC et 6H-SiC. Les raies positionnées à  $35.6^\circ$  pour les échantillons 218 et 237 sont d'une largeur à mi-hauteur équivalente, en accord avec des tailles de cristallites similaires. En revanche, les pics de diffraction de l'échantillon 260 sont plus larges, illustrant une taille de cristallites plus faible et/ou une structure moins ordonnée.

Le spectre de l'échantillon 218 bs se distingue par la présence de deux raies de faibles intensités situées à  $2\theta = 28^\circ$  et  $45.7^\circ$  compatibles avec une portion cristallisée de la phase excédentaire de silicium.

L'évolution des spectres de diffraction en fonction du recuit pour l'échantillon 260 (Figure IV-9) est peu significative.

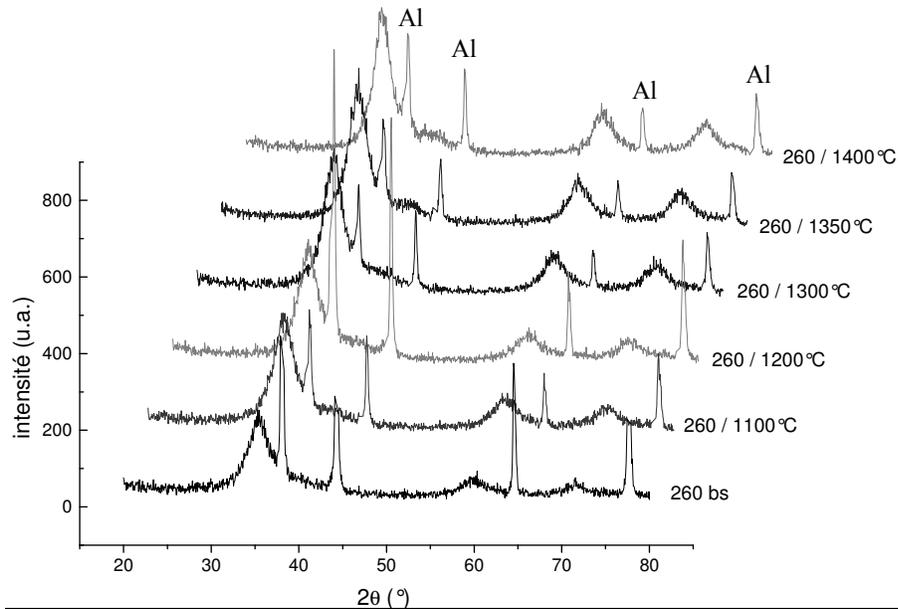
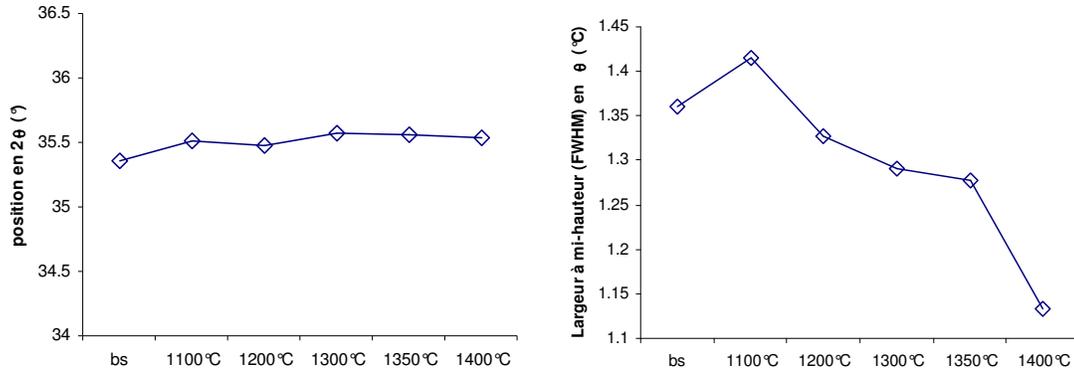


Figure IV-9 : Evolution des spectres de DRX en fonction du recuit (SiC 260)

La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction diminue néanmoins avec le recuit (Figure IV-10), traduisant un faible grossissement de cristallites et/ou une amélioration de la cristallinité.



**Figure IV-10 : Effet du recuit (SiC 260) : position (à gauche) et largeur à mi-hauteur (à droite) du premier pic de diffraction**

On note qu'une estimation de la taille de cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur donne une évolution du diamètre moyen de 8 à 10 nm au cours du recuit pour l'échantillon 260, en accord avec l'évolution des diamètres BET en fonction du recuit.

En conclusion, l'étude par diffraction des rayons X montre que la structure des trois échantillons est compatible avec les polytypes cubique 3C-SiC et hexagonal 6H-SiC. Les tailles de cristallites sont estimées proches des tailles de grains, et l'effet du recuit sous argon se caractérise par une diminution des largeurs de raies, compatible avec un grossissement de grains et/ou une augmentation de la proportion des phases ordonnées. Une fraction cristallisée de la phase excédentaire de silicium est mise en évidence pour l'échantillon SiC 218 bs.

#### IV.B.3.c. Ordre local (Résonance magnétique nucléaire)

Les échantillons de nanopoudres ont été caractérisés par résonance magnétique nucléaire, technique sensible à l'ordre local et qui permet de quantifier les polytypes cristallins impliqués (cf. Annexe 4 sur le polytypisme associé au SiC).

##### ➤ *Série SiC 218*

La Figure IV-11 montre le spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$  associé à l'échantillon SiC 218 recuit à 1400°C.

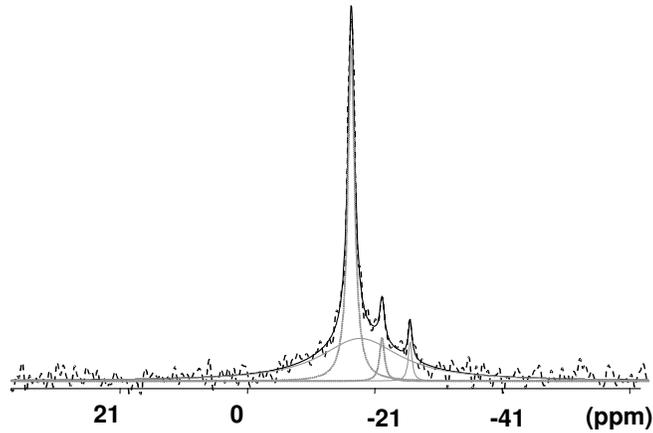


Figure IV-11 : Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  de l'échantillon SiC 218/1400°C

Trois raies étroites sont observées à -16.78 ppm (raie la plus intense), -21.77 ppm et -26.31 ppm, correspondant à trois sites cristallins différents. La déconvolution des raies s'effectue en considérant la nature des sites cristallins présents dans les différents polytypes SiC. Le polytype cubique 3C-SiC comporte un seul type de site tétraédrique ( $\text{SiC}_4$  ou  $\text{CSi}_4$ ), induisant une seule contribution au spectre RMN. Le polytype 6H-SiC se compose de trois types de sites distincts et contribue par trois raies au spectre RMN, dont les intensités relatives sont théoriquement égales. Les déplacements chimiques associés aux polytypes, issues de mesures expérimentales sur le cristal massif, sont résumés Tableau IV-5 [Hartman87, Apperley91].

Polytype 6H		Polytype 3C-SiC
$\delta$ (ppm)	Intensité relative	$\delta$ (ppm)
-14.7	1	-18.3
-20.9	1	
-25.4	1	

Tableau IV-5 : Déplacements chimiques associés aux polytypes 3C et 6H-SiC

La déconvolution du spectre RMN de l'échantillon SiC 218/1400°C montre la présence des polytypes 6H et 3C. La raie à -16.78 correspond à une superposition des contributions des polytypes 3C et 6H, alors que les deux raies de faible intensité sont propres à la seule structure hexagonale. Une raie large et peu intense centrée sur -18 ppm révèle la présence d'une phase amorphe de SiC.

A partir de ces considérations, les proportions relatives de chaque polytype peuvent être évaluées. Ces estimations demeurent une première approximation dans la mesure où les temps de

relaxation spin-réseau différent en fonction de la structure cristalline. Néanmoins, l'intensité intégrée des différentes raies est en accord avec un polytype 3C dominant (35% du spectre), alors que le polytype 6H contribue à hauteur de 10% au spectre RMN. La fraction restante correspond à la phase amorphe de SiC.

➤ *Série SiC 237*

La Figure IV-12 présente les spectres RMN de l'échantillon SiC 237 recuit à 1200 et 1400°C.

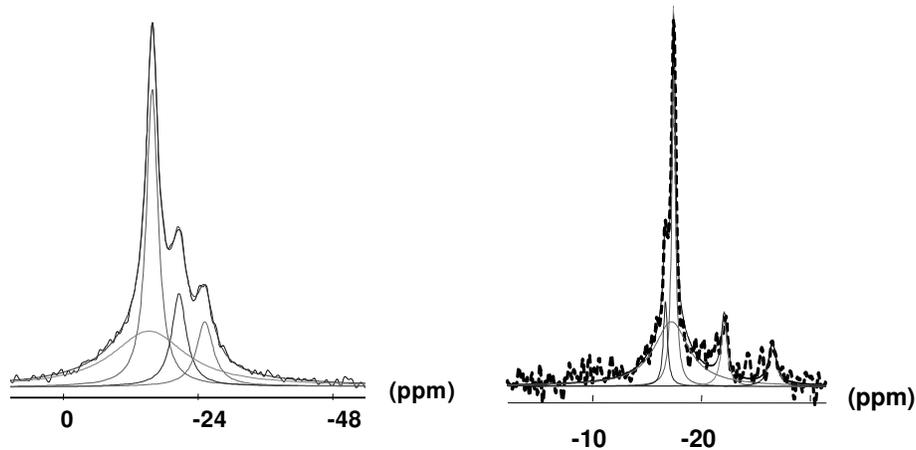


Figure IV-12 : Spectres RMN ( $^{29}\text{Si}$ ) de l'échantillon 237 recuit à 1200°C (gauche) et à 1400°C (droite)

Avec une allure générale identique à celle de l'échantillon SiC 218, la série 237 se caractérise par la présence des deux mêmes polytypes, dont les proportions sont estimées à 25% pour le polytype cubique 3C-SiC, et 35% pour le polytype hexagonal 6H-SiC. Une phase amorphe de SiC est de même révélée dans le spectre.

L'échantillon recuit à 1400°C se caractérise par des raies présentant une largeur plus faible que l'échantillon recuit à 1200°C, traduisant une meilleure cristallinité de la poudre, alors que la contribution au spectre de la phase amorphe est réduite. Les proportions en polytypes 3C et 6H restent assez proches de celles du recuit à 1200°C, avec une fraction de l'ordre de 26% pour le polytype cubique et 30 % pour le polytype hexagonal.

➤ *Série SiC 260*

Les spectres associés à la série SiC 260 brute et recuite à 1400°C sont présentés Figure IV-13.

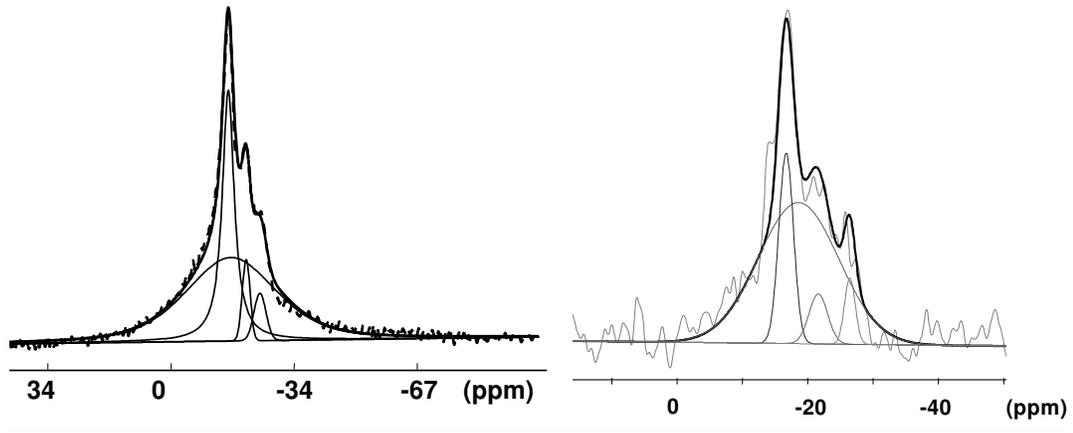


Figure IV-13 : Spectres RMN ( $^{29}\text{Si}$ ) de l'échantillon SiC 260 brut (gauche) et recuit à 1400°C (droite)

D'une façon générale, les raies associées aux deux polytypes cristallins sont moins bien définies et leur largeur est plus importante que pour les deux autres séries de nanopoudres. Le fond amorphe contribue à hauteur de 60% environ pour la poudre brute (compatible avec l'excès de silicium de la nanopoudre) et une estimation des proportions en polytypes donne une fraction d'environ 25 % pour le polytype cubique 3C, contre 15% pour le polytype 6H. Le recuit à 1400°C induit une diminution de la proportion de la phase amorphe (50%) et l'estimation des proportions en polytypes est de 15% pour le polytype cubique et 30% pour le polytype hexagonal.

En conclusion de l'étude par RMN, la présence des polytypes 3C et 6H-SiC est mise en évidence pour les trois échantillons synthétisés, en accord avec les observations effectuées par DRX. L'effet du recuit sur la proportion relative des deux polytype reste cependant difficile à évaluer, du fait de l'incertitude sur les estimations des différentes phases.

La présence d'une fraction de SiC sous forme désordonnée est mise en évidence. Cette phase amorphe peut tirer son origine d'un excès de carbone ou de silicium, pouvant se répercuter à la surface des particules et induire un désordre chimique. D'autre part, une reconstruction atomique semble avoir lieu afin de minimiser l'énergie de surface des grains, comme le suggèrent les simulations numériques présentées dans la Partie I. La présence d'une couche perturbée à la surface des grains, dont l'épaisseur reste indéterminée, pourrait alors expliquer l'évolution de la proportion de cette phase en fonction de la taille des particules. Celle-ci est d'autant plus importante que le diamètre des particules est petit (la contribution de la couche de surface augmentant alors de façon importante, voir Figure IV-14), comme semble le confirmer la série 260.

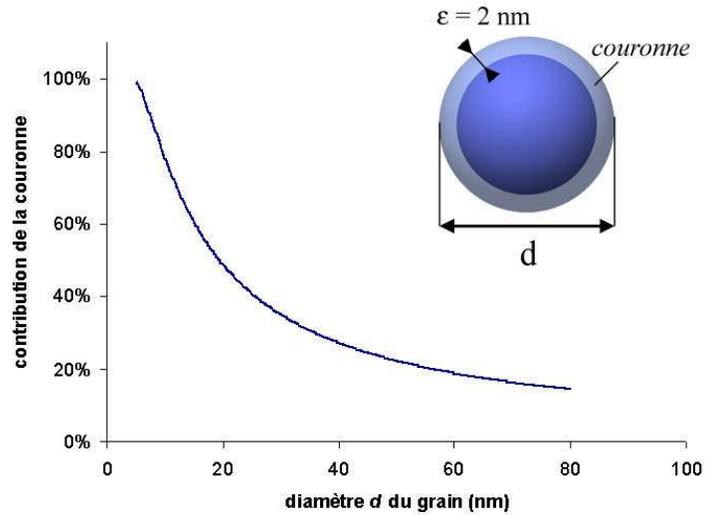


Figure IV-14 : Contribution d'une couronne d'épaisseur  $\epsilon = 2 \text{ nm}$  au volume total d'un grain

#### IV.B.4. SPECTROSCOPIES VIBRATIONNELLES

##### IV.B.4.a. Etude par absorption infra rouge

➤ *Série SiC 237*

La Figure IV-15 présente le spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon SiC 237 bs.

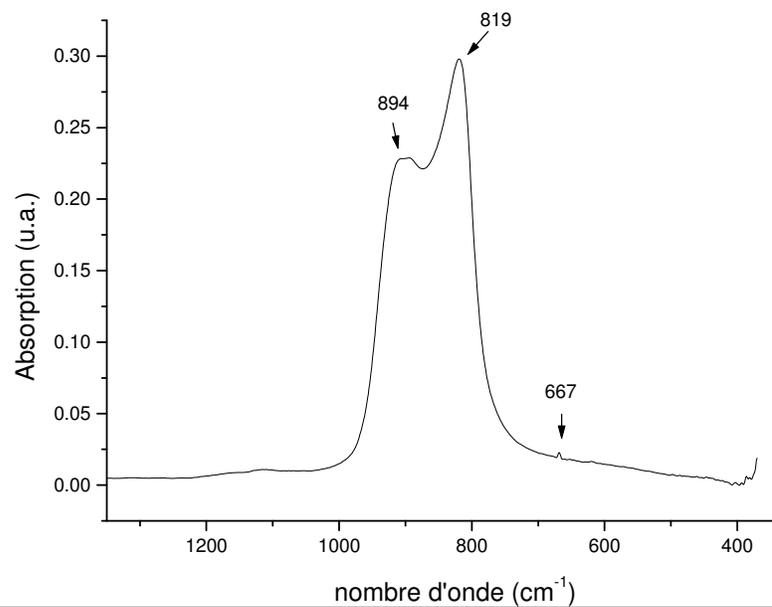


Figure IV-15 : Spectre infrarouge de la nanopoudre SiC 237 bs

La bande caractéristique de la liaison Si-C ( $970\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ) est composée des deux contributions à  $820$  et  $894\text{ cm}^{-1}$ . La présence de dioxyde de carbone, liée à une pollution atmosphérique de l'enceinte de mesure, est révélée dans la zone  $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  par la raie caractéristique du mode de bending à  $667\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre infrarouge de l'échantillon 237 conserve la même structure avec le recuit sous argon. Les caractéristiques du spectre restent inchangées, hormis la bande attribuée aux liaisons Si-C dont l'épaulement légèrement plus marqué avec le recuit témoigne d'une évolution structurale, en accord avec une meilleure cristallinité observée par DRX ou RMN.

#### ➤ Série SiC 218

La Figure IV-16 présente les spectres infra-rouges de l'échantillon SiC 218 brut et recuit à  $1400^\circ\text{C}$ .

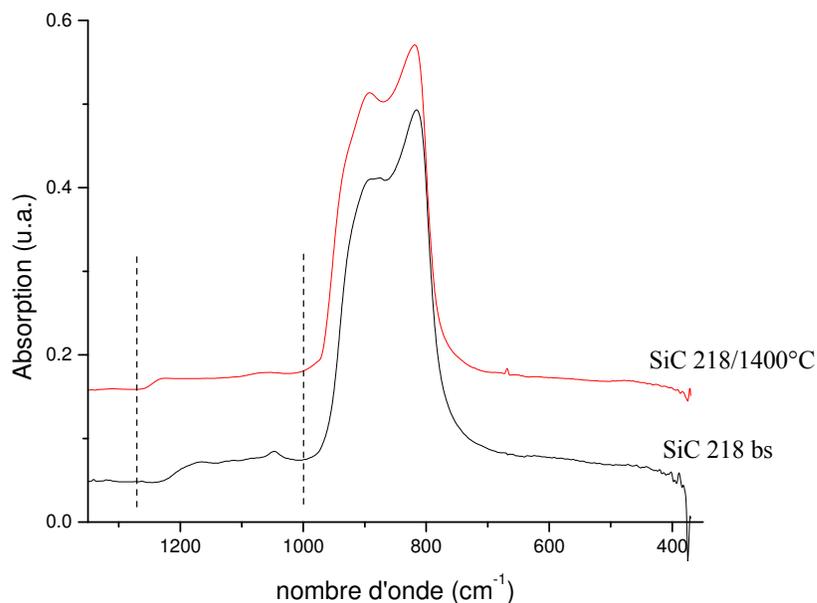


Figure IV-16 : Spectres infrarouges du SiC 218 brut et recuit à  $1400^\circ\text{C}$

Les spectres se distinguent de ceux de la série 237 par une bande d'absorption supplémentaire située entre  $1000$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$ . La position de celle-ci indique la présence de liaisons Si-O (mode de stretching entre  $1000$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) et correspond à un effet d'oxydation des particules, caractéristique de groupement siloxanes de surface (Si-O-Si) dont la contribution est située entre  $1100$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  [Ramis89].

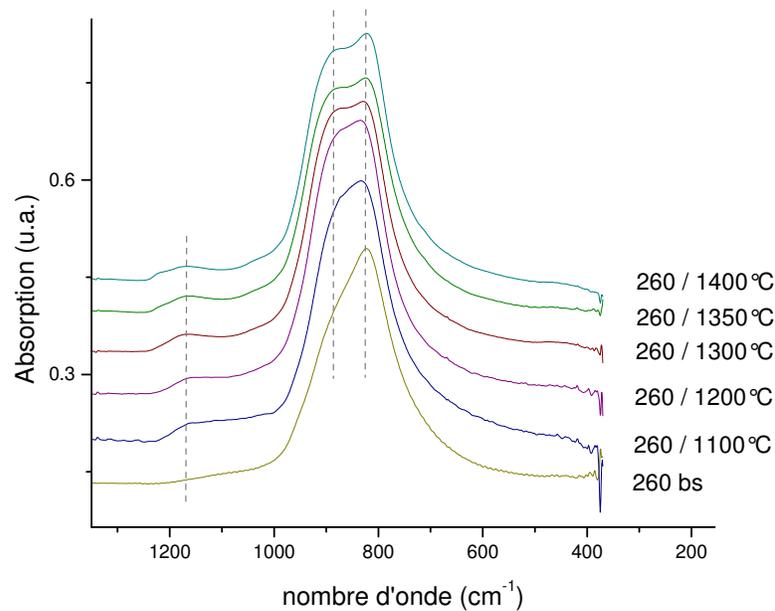
De plus, une bande sensible à l'oxydation se situant vers  $1240\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence de groupements de surface de type -Si-O, Si-O-C ou C-O-C [Baraton96]. En accord avec ces observations, la présence de groupements silanol Si-O-H ou Si-O-HR peut aussi être révélée par une contribution se situant dans la zone  $830\text{-}920\text{ cm}^{-1}$  superposée à celle des liaisons

Si-C. Ces observations reflètent une oxydation à la surface des nanoparticules facilitée par l'excès de silicium de l'échantillon 218.

La poudre recuite à 1400°C possède des caractéristiques similaires à la poudre brute, avec – de même que pour l'échantillon 237 – un épaulement plus marqué de la bande d'absorption associée au SiC après le recuit.

➤ *Série SiC 260*

Les spectres infra-rouges de l'échantillon SiC 260, en fonction du recuit, sont présentés Figure IV-17.



**Figure IV-17 : Spectres infrarouges de l'échantillon SiC 260 en fonction du recuit**

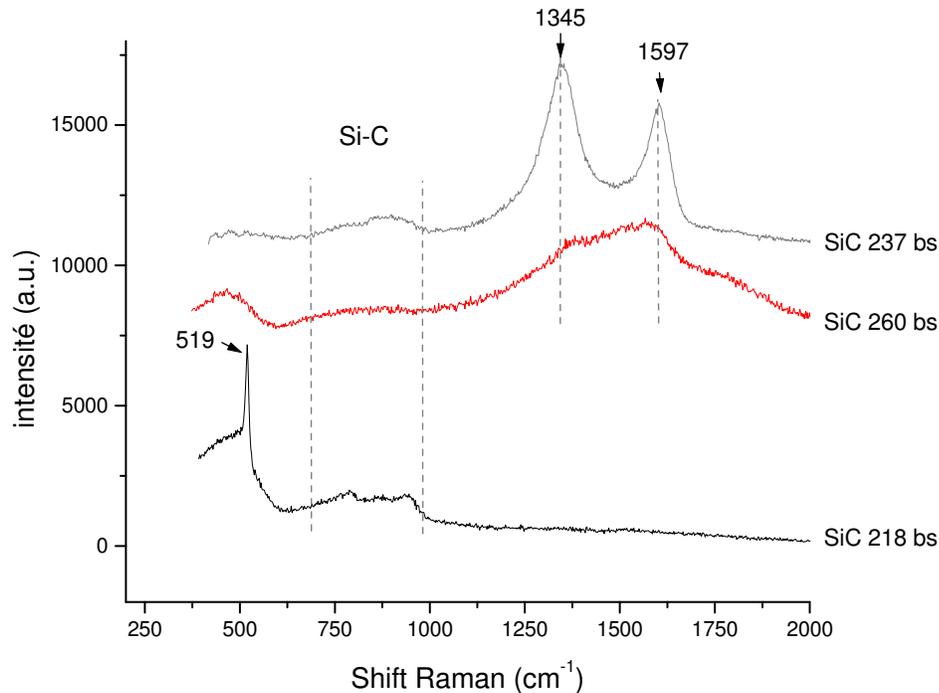
De structure générale similaire à celle décrite par la Figure IV-15, la série 260 se distingue par la forme de la bande d'absorption associée au SiC entre 700 et 970  $\text{cm}^{-1}$ . D'une largeur importante et sans épaulement marqué pour la poudre brute, celle-ci évolue vers un spectre composé de deux contributions à 820 et 880  $\text{cm}^{-1}$ . Le recuit semble donc induire une évolution structurale, marquée par la translation vers les hautes fréquences de la deuxième raie. Cette observation est en accord avec la diminution des largeurs de raies observée par DRX, illustrant une meilleure cristallinité de la poudre avec le recuit. La présence d'une bande d'absorption dans la région 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une oxydation de nature similaire à celle de l'échantillon 218.

Outre la mise en évidence d'une évolution structurale des phases SiC avec le recuit pour les trois échantillons, en accord avec les résultats de DRX et RMN, l'étude infra-rouge a permis de mettre en évidence un état de surface à caractère oxydé pour les échantillons 218 et 260. Ces caractéristiques sont compatibles avec un excès de silicium.

#### IV.B.4.b. Analyse Raman

##### ➤ *Nanopoudres brutes*

Les spectres Raman des trois séries de nanopoudres brutes, présentés Figure IV-18, montrent des caractéristiques générales différentes, bien qu'une bande de vibration située entre 700 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  leur soit commune. Cette dernière, associée aux modes de vibrations SiC, sera décrite plus en détails pour les nanopoudres recuites.



**Figure IV-18 : Spectres Raman des nanopoudres brutes**

- L'échantillon 218 se caractérise par la présence d'une raie fine et intense ( $519 \text{ cm}^{-1}$ ) caractéristique de la liaison Si-Si dans un environnement cristallisé. Cette observation est en accord avec les résultats de DRX présentés précédemment. Une large bande se détache vers les basses fréquences, autour de la raie du silicium, entre  $390$  et  $590 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande peut être associée à une phase de silicium amorphe ou à la présence de liaisons Si-O associées à des arrangements de silice amorphe [Laughlin77, Hemley86]. Ces observations sont en accord avec l'excès de silicium révélé dans cet échantillon et dont l'oxydation induit la présence d'une phase

de silice associée ou non aux grains de SiC. La bande de vibration attribuée aux liaisons Si-C est constituée de raies larges et peu intenses, d'une structure non définie.

- Le spectre de l'échantillon SiC 237 est constitué de deux raies intenses situées à 1345 et 1597  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant la présence de phases carbonées. De façon générale, le carbone sous forme graphite se caractérise par une bande intense à 1575  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{sp}^2$ ) et une raie plus faible à 1355  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{sp}^3$ ). Dans les échantillons de nanopoudres, les bandes associées au carbone sont compatibles avec un arrangement de type turbostratique à dominante amorphe [Charpentier99]. Ce type de carbone, structuré en feuillets, possède une signature Raman sous forme de deux raies larges vers 1347  $\text{cm}^{-1}$  et 1593  $\text{cm}^{-1}$ . De ce fait, les caractéristiques du spectre Raman de l'échantillon SiC 237 indiquent la présence d'une phase carbonée excédentaire, associée ou non aux grains de SiC. Il est important de noter que le signal Raman associé aux phases de carbone est exalté en comparaison des phases SiC en raison de l'énergie d'excitation utilisée (514 nm).

- L'échantillon 260 se caractérise par deux bandes de vibration principales. Une première zone large située dans la région 390-590  $\text{cm}^{-1}$  indique, de même que pour l'échantillon 218, la présence d'une phase de silicium amorphe ou la présence de liaisons Si-O, caractéristiques d'une oxydation relative des particules. Une deuxième zone large se situant dans la région 1300-1600  $\text{cm}^{-1}$ , traduit la présence de phases carbonées. Les bandes de vibration propres au SiC sont indétectables pour cet échantillon.

➤ *Spectres des poudres recuites à 1400°C*

Les spectres Raman des poudres recuites à 1400°C sont présentés Figure IV-19.

- L'échantillon 218/1400°C présente une raie intense à 520  $\text{cm}^{-1}$  associée à la liaison Si-Si et deux contributions plus marquées dans la bande de vibration du SiC : une raie fine et intense à 795  $\text{cm}^{-1}$  et une bande large et peu intense autour de 966  $\text{cm}^{-1}$ . L'attribution des raies du spectre Raman s'effectue à partir des modes de vibration des polytypes SiC. La raie à 795  $\text{cm}^{-1}$  est compatible avec les deux polytypes 3C et 6H-SiC (modes TO de centre de zone pour le polytype cubique à 796  $\text{cm}^{-1}$  et mode TO pour le polytype hexagonal à 798  $\text{cm}^{-1}$ ) [Olego82, Feldman68]. Compte tenu de l'erreur instrumentale, la bande large à 966  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée au mode LO du polytype 6H localisé à 966  $\text{cm}^{-1}$ , mais aussi au mode LO à 972  $\text{cm}^{-1}$  du polytype 3C. La bande de très faible intensité à 1520  $\text{cm}^{-1}$  peut être associée à une harmonique 2TO(X) associée au polytype cubique et permet de faire la distinction entre les polytypes impliqués dans la structure de l'échantillon [Olego82, Charpentier99]. Ainsi, en accord avec les résultats de RMN, la diffusion Raman semble indiquer la présence majoritaire du polytype cubique dans cet échantillon.

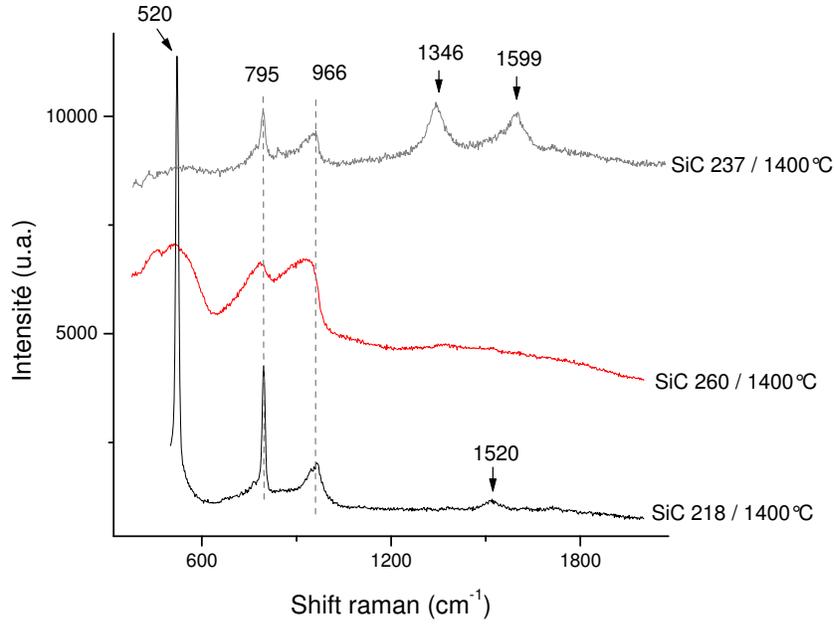


Figure IV-19 : Spectres Raman des nanopoudres recuites à 1400°C

- Le spectre Raman de l'échantillon 237/1400°C présente une structure similaire à celui de l'échantillon brut, avec cependant une zone SiC bien définie et structurée. Une étude haute résolution de cette zone (Figure IV-20) permet d'attribuer les différentes contributions aux polytypes impliqués.

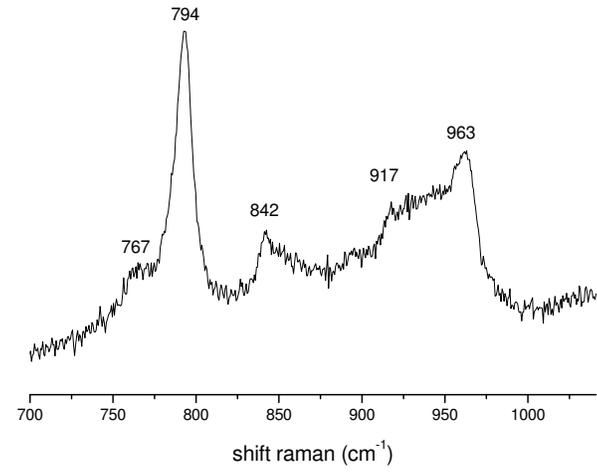


Figure IV-20 : Spectre Raman résolu de la bande Si-C (SiC 237/1400°C)

L'épaule à 767  $\text{cm}^{-1}$  est compatible avec la seule structure 6H, bien que l'existence de défauts d'empilement le long de l'axe cristallographique du polytype 3C puisse entraîner l'apparition d'une telle contribution. La raie de faible intensité située à 842  $\text{cm}^{-1}$  est compatible

avec un mode de premier ordre Raman LO(L) du polytype 3C. Par ailleurs, la position de la raie à  $963\text{ cm}^{-1}$  semble s'accorder avec le mode LO du polytype 6H. Ainsi, la spectrométrie Raman permet de confirmer la présence des polytypes 3C et 6H-SiC dans la structure de l'échantillon 237/1400°C.

L'effet du recuit peut être estimé sur cet échantillon par une comparaison directe des spectres (Figure IV-21). On note que la contribution des raies associées aux phases carbonées diminue avec le recuit, pendant que la bande de vibration propre au SiC voit sa contribution augmenter.

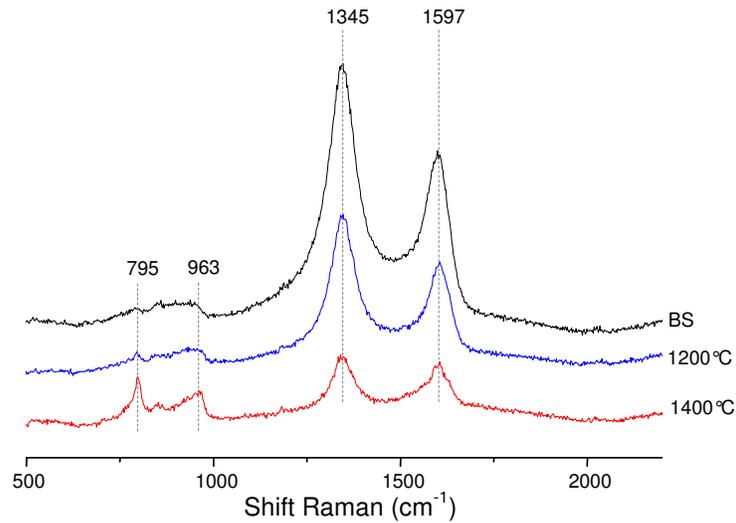
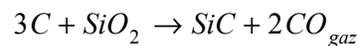


Figure IV-21 : Effet du recuit sur les spectres Raman (échantillon SiC 237)

Ces résultats sont compatibles avec un écrantage du cœur SiC par la présence d'un excès de carbone localisé à la surface des grains sous forme de feuillets graphitiques ou turbostratiques. Il semble donc que le léger excès de carbone révélé par l'analyse Raman, se localise principalement à la surface des particules (comme l'ont montré des observations par microscopie MET en haute résolution [Charpentier99]). Le recuit a alors pour effet d'éliminer le carbone excédentaire. Ce départ de carbone peut être associé à une réduction des éventuels sites de silicium en présence de traces d'oxygène suivant l'équation :



Cette réaction simple permet de comprendre l'évolution de la forme des spectres Raman avec le recuit et l'apparition de la bande structurée due au SiC.

- L'évolution avec le recuit de l'échantillon SiC 260 se traduit par la disparition de la bande large située dans la région des bandes caractéristiques de phases carbonées (Figure IV-19). L'existence d'une zone basse fréquence (380-580  $\text{cm}^{-1}$ ) reste compatible avec une phase oxydée de silicium (liaisons de type Si-O), dont la présence aurait permis le départ du carbone en surface par la réaction de réduction présentée ci-dessus. La bande de vibration du SiC voit son intensité relative augmenter de façon importante avec le recuit à 1400°C. La largeur importante des raies qui la composent semble en accord avec la présence d'une phase peu ordonnée de SiC dans une proportion majoritaire. Le spectre Raman a une allure plus proche d'une densité d'états vibrationnels.

➤ *Bilan de l'analyse Raman*

Les investigations effectuées par spectroscopie Raman sur les échantillons de nanopoudres permettent d'en préciser les caractéristiques structurales :

- L'échantillon 218 possède des signatures Raman propres aux vibrations Si-Si et Si-O, en accord avec le rapport C/Si = 0.85 de la poudre brute sensible à l'oxydation. Le recuit semble augmenter la cristallinité de la phase SiC, dominée par le polytype cubique 3C, en accord avec les analyses RMN.

- L'échantillon 237 présente un faible excès de carbone, principalement sous forme de carbone graphitique ou turbostratique localisé à la surface des grains. L'évolution au cours du recuit traduit un départ de carbone, laissant alors apparaître la structure cristalline du cœur, compatible avec les polytypes 3C et 6H-SiC.

- L'échantillon 260 brut possède la signature de liaisons C-C dans des arrangements désordonnés de type graphitique, ainsi qu'une bande large liée à la présence de liaisons Si-O, témoins d'une oxydation des sites du silicium. Le recuit semble éliminer la phase carbonée, en accord avec une carbo-réduction de la silice, laissant apparaître une contribution intense et large de la zone SiC, en accord avec la prépondérance d'une phase amorphe.

#### IV.B.5. PROPRIETES DES CENTRES PARAMAGNETIQUES

La technique de résonance paramagnétique électronique (RPE) est mise en œuvre pour caractériser les centres paramagnétiques de la matière (défauts électroniques, lacunes, atomes paramagnétiques). Son utilisation se justifie particulièrement dans le cas des nanopoudres de SiC où de tels défauts sont un attribut intrinsèque des nanoparticules [Charpentier97]. Leur influence sur les propriétés de surface et la réponse non linéaire des composites est alors une donnée importante sur la compréhension du phénomène EO.

Au cours de cette étude, la caractérisation par RPE a été effectuée principalement sur l'échantillon SiC 237 (brut et recuit à 1200 et 1400°C). Des résultats seront néanmoins associés à l'échantillon SiC 218.

La Figure IV-22 présente le spectre RPE associé à l'échantillon SiC 237/1400°C. Le spectre correspond à la dérivée première de l'absorption radiofréquence dans la cavité en fonction du champ magnétique statique appliqué.

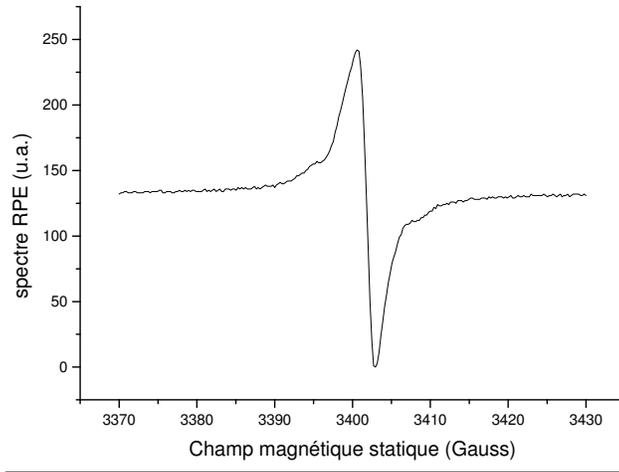


Figure IV-22 : Spectre RPE de l'échantillon SiC 237/1400°C en bande X à 300K

##### IV.B.5.a. Densité en centres paramagnétiques

La concentration en centres paramagnétiques  $N_S$  est la première information accessible par RPE. Cette dernière est associée à l'intensité intégrée des spectres, par étalonnage avec un échantillon présentant une densité connue de défauts. La Figure IV-23 présente l'évolution au cours du recuit de la densité en défauts paramagnétiques des échantillons 218 et 237.

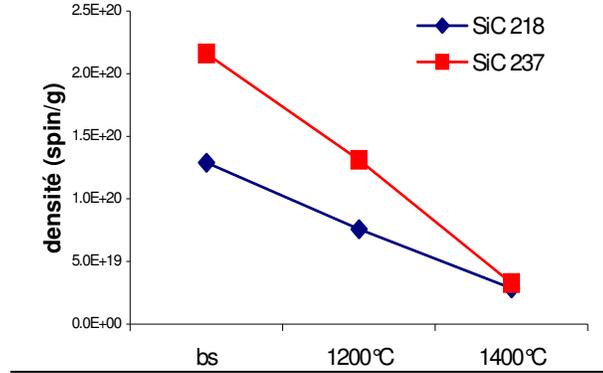


Figure IV-23 : Densité en défauts paramagnétiques en fonction du recuit

Les analyses indiquent que la teneur en défauts paramagnétiques dans les nanopoudres brutes de SiC est importante (de l'ordre de  $10^{20}$  spins/g). Le recuit induit une diminution d'un ordre de grandeur de cette concentration, par une meilleure cristallinité du matériau et une modification de la surface des grains, comme l'ont montré les caractérisations précédentes.

➤ Localisation/délocalisation des centres paramagnétiques

L'intensité intégrée du spectre RPE est proportionnelle à la concentration en défauts paramagnétiques et à la susceptibilité de spin  $\chi_S$  :

$$I_{RPE} \propto N_S \chi_S$$

L'évolution en température de la susceptibilité  $\chi_S$  renseigne sur la localisation des centres actifs dans des sites particuliers ou leur délocalisation dans le matériau. Dans le premier cas, la susceptibilité suit un comportement en accord avec la loi de Curie :

$$\chi_S = \frac{C}{T} \quad (C \text{ est une constante})$$

Dans le cas où les centres sont délocalisés, la susceptibilité reste sensiblement constante en fonction de la température. L'étude en température a été effectuée sur l'échantillon SiC 237 recuit à 1400°C en bande de fréquence X. La Figure IV-24 présente l'évolution en température du produit  $I_{RPE} \times T$ .

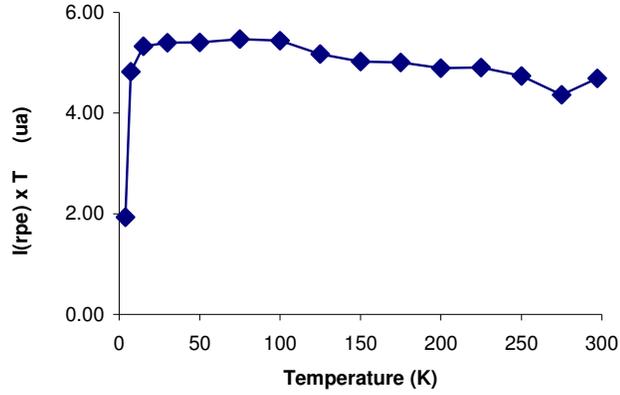


Figure IV-24 : Evolution en température du produit  $I_{RPE} \cdot T$  (SiC 237/1400°C, bande X)

Le fait que le produit  $I_{RPE} \times T$  soit constant pour  $T > 15 K$  indique que la susceptibilité de spin suit un comportement de type loi de Curie. De ce fait, les défauts paramagnétiques de l'échantillon SiC 237/1400°C sont localisés dans des sites du matériau. Le comportement de l'intensité intégrée du spectre RPE pour des températures inférieures à 15K peut s'expliquer par des interactions magnétiques d'échange (ferro- ou anti-ferromagnétiques) entre spins non appariés, entraînant une modification de susceptibilité. La concentration importante en centres paramagnétiques dans ces échantillons facilite cette interprétation.

#### IV.B.5.b. Nature des centres paramagnétiques

La nature des centres paramagnétiques est révélée par la modélisation des spectres RPE utilisant le formalisme de l'hamiltonien de spin qui associe à un centre paramagnétique, un spin effectif  $\tilde{S} = 1/2$ . Les principales interactions du spin effectif avec son environnement sont ainsi représentées par le hamiltonien :

$$\hat{H} = \beta \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \sum_k \vec{S} \cdot \vec{A}_k \cdot \vec{I}_k \quad (IV-1)$$

Le premier terme – terme Zeeman – correspond à l'interaction du spin effectif avec le champ magnétique statique appliqué sur l'échantillon.  $\beta$  est le magnéton de Bohr associé à l'électron et défini par :

$$\beta = \frac{e\hbar}{2m}$$

Les constantes  $e$ ,  $m$  et  $\hbar$  sont la charge, la masse de l'électron et la constante de Planck. Le terme Zeeman reflète la symétrie locale du site associé au centre paramagnétique. Dans le

repère propre magnétique, le tenseur de Landé  $\tilde{g}$  est diagonal. La mesure par RPE d'une nanopoudre de SiC permet de déterminer les paramètres  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$  et  $g_{zz}$  à partir desquels est déduite la symétrie locale du centre paramagnétique. En effet, pour chaque site paramagnétique aléatoirement orienté dans la poudre, l'environnement local cristallin est équivalent.

Le deuxième terme de l'expression (IV-1) correspond à l'interaction hyperfine du spin effectif avec un spin nucléaire voisin non nul  $\vec{I}$ . Dans le cas du SiC, l'interaction d'un centre paramagnétique s'effectue avec les atomes de  $^{29}\text{Si}$  (abondance naturelle 4.7%) ou  $^{13}\text{C}$  (abondance naturelle 1.1%). Cette interaction est représentée à l'aide du tenseur hyperfin  $\tilde{A}$ . Dans la plupart des cas, l'interaction hyperfine se produit avec le noyau de l'ion porteur du spin électronique effectif  $\tilde{S}$  et les axes propres du tenseur hyperfin sont alors confondus avec les axes propres magnétiques du tenseur de Landé. On peut ainsi écrire:

$$\tilde{S} \cdot \tilde{A} \cdot \vec{I} = A_{xx} \tilde{S}_x I_x + A_{yy} \tilde{S}_y I_y + A_{zz} \tilde{S}_z I_z$$

Cette interaction donne lieu à un spectre RPE présentant un éclatement hyperfin, au travers de raies dont les intensités sont compatibles avec l'abondance naturelle des noyaux impliqués. L'utilisation de plusieurs bandes de fréquence est déterminante pour résoudre la nature des centres paramagnétiques au travers des interactions Zeeman et hyperfine. L'ajustement des spectres expérimentaux associés à l'échantillon SiC 237 a nécessité la prise en compte de deux centres paramagnétiques notés DI et DIII, dont la nature est décrite ci-dessous.

#### ➤ Centre DI

Le centre paramagnétique DI présente un tenseur de Landé à symétrie axiale, associé à une faible anisotropie. Les paramètres de Landé –  $g_{xx} = g_{//} = 2.0034$  et  $g_{yy} = g_{zz} = g_{\perp} = 2.0026$  – traduisent ainsi un environnement quasi cubique du centre. L'interaction hyperfine résolue pour ce site correspond à une contribution de l'ordre de 17-19% sur le spectre total, en accord avec la présence d'un électron non apparié localisé sur un atome de silicium dans l'environnement tétraédrique des sites du SiC. En effet, dans un environnement quasi-cubique, les quatre atomes de silicium sont équivalents et les observations sont en accord avec un tel système (abondance naturelle d'un atome étant de 4.7%). Le défaut paramagnétique DI correspond donc vraisemblablement à une lacune de carbone localisée dans la structure cristalline du SiC (Figure IV-25). L'évolution de la concentration en défauts DI (Figure IV-26) montre une diminution nette au cours du recuit, en accord avec une diminution des défauts paramagnétiques dans l'environnement SiC.

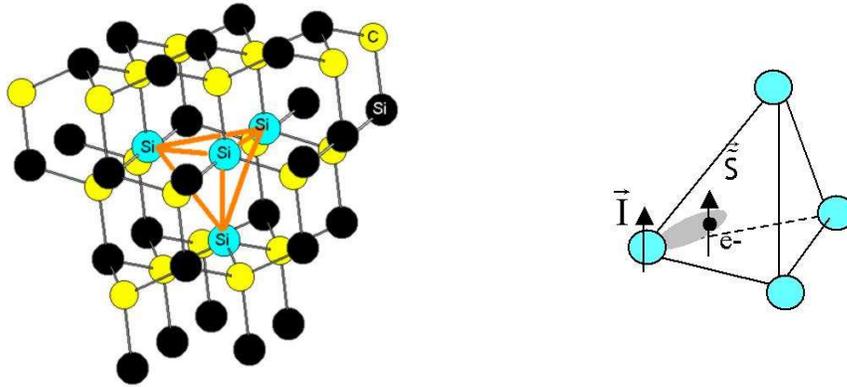


Figure IV-25 : Site tétraédrique d'une lacune chargée dans l'environnement SiC (défaut DI)

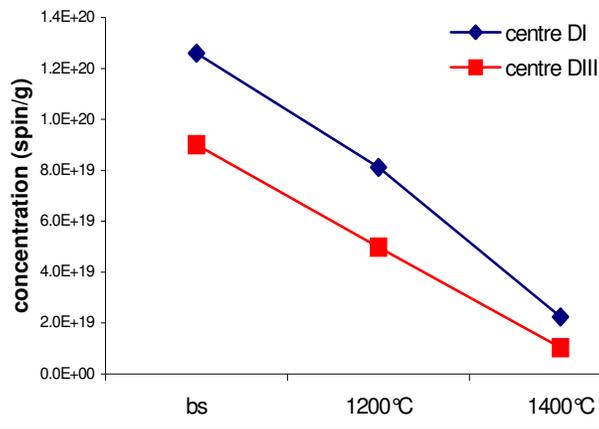


Figure IV-26 : Teneur en défauts DI et DIII au cours du recuit (SiC237)

#### ➤ Centre DIII

Le centre paramagnétique DIII possède les caractéristiques déjà observées associées à un échantillon présentant un excès de carbone [Charpentier99b]: tenseur  $\tilde{g}$  isotrope sans structure hyperfine résolue et avec des largeurs de raies importantes quelle que soit la bande de fréquence. Ce défaut est absent de l'échantillon SiC 218 possédant un excès de silicium. Les caractéristiques de ce défaut sont compatibles avec celles observées dans des matériaux à base de carbone amorphe [Barklie01]. Les composantes du tenseur de Landé, comprises entre 2.0032 et 2.0034 sont compatibles avec une liaison pendante sur un atome de carbone dans un environnement désordonné. Ce défaut semble donc lié à la présence de carbone excédentaire dans le matériau, en cohérence avec les observations effectuées en spectroscopie Raman.

L'effet du recuit thermique (Figure IV-26) se manifeste par une réduction des défauts présents dans le matériau, due à une meilleure cristallinité des nanopoudres et à leur homogénéisation. La concentration en défaut DIII diminue au cours du recuit, corroborant l'élimination de la phase carbonée observée par Raman. Pour le recuit à 1400°C, une

comparaison de la concentration en défaut DIII avec des échantillons de nanopoudres présentant un excès de carbone plus marqué permet d'estimer la phase carbonée excédentaire à environ 1-2%.

➤ *Echantillon SiC 218*

L'échantillon SiC 218 possède un site paramagnétique particulier DIV seulement observé dans les échantillons présentant un excès de silicium [Kassiba02]. L'ordre de grandeur des composantes du tenseur de Landé ( $g_{xx} = 2.0056$ ,  $g_{yy} = 2.0046$  et  $g_{zz} = 2.0021$ ) est compatible avec des défauts observés dans du silicium sous forme micro-cristalline [Finger98]. La présence du défaut DIV peut alors indiquer une éventuelle ségrégation de la phase de silicium excédentaire dans les échantillons (l'excès en silicium est estimé à 17% dans la poudre brute). D'autre part, la présence de défauts paramagnétiques de type DI révèle l'existence de lacunes de carbone chargées dans l'environnement cristallisé du SiC.

Un résultat important concerne de plus une forte réactivité de la surface des particules de SiC 218 à l'atmosphère ambiante. Cette réactivité a été mise en évidence par des études RPE sous pression partielle d'oxygène, révélant une interaction entre les centres paramagnétiques DIV et l'oxygène au travers de l'évolution du spectre RPE. Ces études montrent aussi l'existence d'une fraction importante de centres paramagnétiques à la surface des particules de l'échantillon SiC 218.

IV.B.5.c. Bilan de l'étude par RPE

La caractérisation par résonance paramagnétique électronique a permis d'estimer la densité et la nature des centres paramagnétiques des échantillons de SiC. L'existence d'une forte concentration en défauts dans les nanopoudres brutes est ainsi révélée et l'effet principal du recuit se manifeste par une diminution de cette concentration d'un ordre de grandeur. D'autre part, la nature des défauts impliqués révèle les caractéristiques propres à chaque échantillon de nanopoudres et montrent un lien direct avec la stœchiométrie.

- L'analyse RPE de l'échantillon 237, dont le rapport C/Si est proche de 1, montre la présence d'une phase de carbone excédentaire, comme l'a révélé l'étude par spectroscopie Raman. Celle-ci se caractérise par l'existence de liaisons pendantes dans une phase de carbone désordonnée. La teneur de cette phase excédentaire diminue de façon importante avec le recuit (départ de carbone). D'autre part, des lacunes de carbone en proportion importante sont révélées dans la structure cristalline du SiC. Leur diminution au cours du recuit indique une meilleure cristallinité et une homogénéisation de la structure SiC. Enfin, il est intéressant de noter que des études RPE sur des échantillons à excès de carbone ont mis en évidence leur inertie chimique vis à vis des conditions ambiantes [Kassiba02].

- L'échantillon 218 riche en silicium montre une structure de défauts compatible avec une éventuelle ségrégation de la phase excédentaire de silicium. Néanmoins, une étude de l'effet de l'oxydation sur les propriétés des particules a révélé une réactivité importante des particules à l'air, avec une oxydation rapide des grains. De même que pour l'échantillon 237, l'étude RPE a mis en évidence l'existence de lacunes chargées de carbone dans l'environnement cristallisé SiC. Ces observations sur les échantillons 237 et 218 sont en accord avec des résultats de modélisation numérique sur des clusters de SiC indiquant que les lacunes de carbones, plus probables que les autres types de défauts, sont un attribut intrinsèque des nanoparticules SiC [Kityk00b].

Ainsi, au regard des résultats expérimentaux présentés (MET, infrarouge, Raman, RPE...), ces études mettent en avant la nature de la surface des particules, dont les caractéristiques dépendent directement du rapport C/Si. Des phases de carbone ou de silicium excédentaire semblent en effet se localiser à la surface des particules. Compte tenu des propriétés des centres paramagnétiques associés à ces phases, la présence de centres actifs chargés (liaisons pendantes ou lacunes) se manifeste à l'interface avec le milieu extérieur. Ces caractéristiques devront donc être nécessairement prises en compte dans l'interprétation des propriétés du système SiC/polymère où les interfaces peuvent contribuer de façon prépondérante à la réponse des composites.

#### **IV.C. MISE AU POINT DES FILMS MINCES SiC/POLYMERE**

---

La première partie de ce paragraphe est dédiée à l'analyse de la phase de dispersion des particules de SiC dans un solvant, avec ou sans polymère. Ce contrôle, effectué par spectroscopie à corrélation de photons, est en effet crucial et détermine la qualité finale des composites. Bien que ce procédé soit utilisé de façon courante dans le domaine des céramiques, il ne semble pas exister de travail complet basé sur la mesure des distributions de taille pour caractériser l'évolution de suspensions. La plupart des études concernent en effet la mesure du potentiel zeta, qui permet de caractériser l'état de charge de surface des particules dans l'eau.

Une première sous-partie est consacrée aux principaux résultats de granulométrie associés aux suspensions aqueuses de SiC. Ces premières conclusions permettront de poser les bases de la compréhension du comportement des particules en solution. Les résultats associés aux suspensions SiC/polymère/chloroforme seront ensuite présentés et discutés.

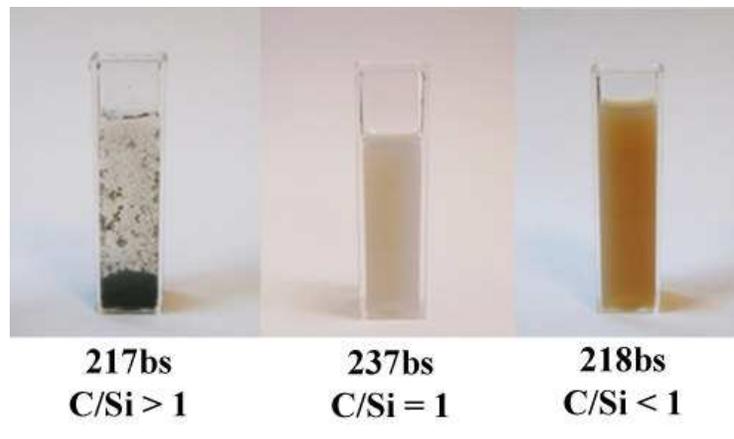
Un dernier paragraphe présente les propriétés des films minces déposés par spin-coating, incluant l'évaluation des indices de réfraction et des épaisseurs utilisés comme paramètres pour la caractérisation électro-optique.

#### IV.C.1. RESULTATS DE LA DISPERSION DANS L'EAU

Pour illustrer les propriétés de dispersion des nanoparticules de SiC dans l'eau<sup>4</sup>, trois échantillons de nanopoudres sont étudiés. Compte tenu du fait que les écarts à la stœchiométrie influencent la surface des particules de SiC, l'étude d'échantillons présentant un excès de carbone, de silicium et un rapport C/Si proche de 1 peut aider à comprendre l'influence de l'état de surface sur la qualité des suspensions obtenues. Les trois nanopoudres utilisées correspondent aux échantillons 218 et 237 déjà présentés, ainsi qu'à un échantillon référencé SiC 217 et présentant un excès de carbone important ( $C/Si = 1.20$ ) pour une taille de grains de 25 nm<sup>5</sup>.

##### IV.C.1.a. Protocole de dispersion et résultats

Les trois échantillons de poudres brutes sont dans un premier temps utilisés dans l'eau ultra pure à une concentration de 0.05 % en masse. Avant la sonification, une sédimentation importante est observée pour les trois échantillons, illustrant le fait qu'un apport d'énergie extérieur est nécessaire pour séparer les grains (importante surface spécifique des nanopoudres). De ce fait, la dispersion des échantillons nécessite l'utilisation du procédé de sonification. La Figure IV-27 présente les trois solutions après 1 minute de traitement (35% de puissance).



*Figure IV-27 : Dispersion dans l'eau – 1 minute de sonification (amplitude de 35%)*

L'échantillon 217 bs, riche en carbone, présente une sédimentation importante, ainsi qu'une dispersion inhomogène et de mauvaise qualité. A l'opposé, les échantillons 218 bs et 237

<sup>4</sup> Les résultats présentés dans ce paragraphe font l'objet d'une publication (cf. [BoucléXX]).

<sup>5</sup> L'échantillon 217 n'a pas été exploité pour l'élaboration de composites SiC/polymère, en raison d'un comportement en dispersion particulier, comme vont le montrer les paragraphes suivants.

bs, présentant un excès de silicium et une composition proche de la stœchiométrie, induisent une solution turbide, homogène, sans sédimentation apparente après plusieurs jours.

➤ *Discussion*

Ces comportements différents peuvent être analysés en considérant l'état de surface des échantillons. En effet, les particules en solution sont principalement soumises à deux forces opposées (en plus de la gravité et de la poussée d'Archimède) : la première correspond à une force d'attraction qui tend à agglomérer les grains (principalement force de Van Der Waals) et la seconde à une force de répulsion de nature électrostatique qui tend à les séparer. Ces forces sont liées à la charge de surface des particules en solution représentée par le potentiel zeta. Plus les particules présentent une surface chargée – et plus le potentiel zeta est important – plus elles se repoussent et permettent une dispersion stable et de bonne qualité.

Pour les nanoparticules de SiC, les caractérisations effectuées dans cette étude montrent que l'état de surface est globalement dominé par les espèces en excès (création d'une couche de silice amorphe dans le cas d'un excès de silicium ou écrantage par du carbone turbostratique dans le cas d'un excès de carbone). En particulier pour l'échantillon SiC 218 (poudre brute ou recuite), l'étude infrarouge révèle – outre les caractéristiques propres au SiC, similaires pour les trois échantillons – une zone d'absorption associée à la présence de liaisons Si-O, n'apparaissant pas dans le spectre des échantillons 237 bs et 217 bs (Figure IV-28).

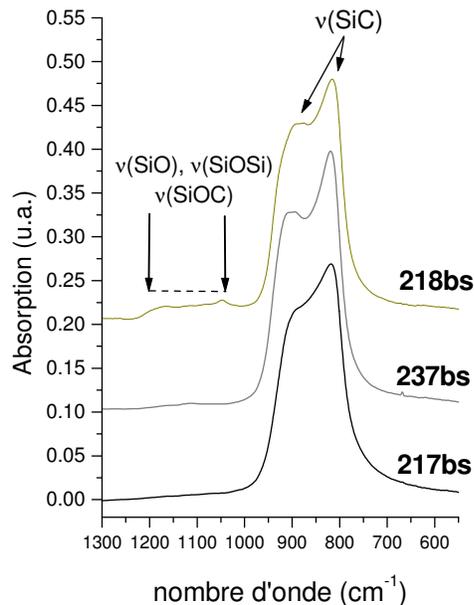
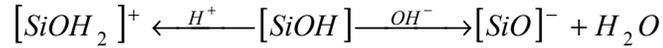


Figure IV-28 : Spectres infrarouges des poudres brutes

Ces caractéristiques ont été présentées au paragraphe IV.B.4.a et sont associées à des groupements siloxanes de surface Si-O-Si ou silanols Si-O-H, présentant une réactivité face à un environnement polaire comme l'eau. La présence de groupements silanols induit en effet l'apparition d'espèces chargées en solution suivant la réaction [Li04]:



Cette propriété est d'ailleurs en accord avec la mesure d'un potentiel zeta négatif important pour les particules présentant une surface oxydée [Mizuta82, Čerović00]<sup>6</sup>.

D'autre part, l'obtention de suspensions stables et homogènes de particules de SiC est facilitée par une valeur de pH dans la gamme 7-10 [Ramachandra99, Sun01], compatible avec une viscosité minimale des solutions. De cette façon, le pH quasi neutre des solutions aqueuses, place le potentiel zeta loin du point isoélectrique.

Pour ces multiples raisons, l'existence d'espèces chargées à la surface des particules présentant des traces d'oxydation induit une meilleure dispersion, facilitée par l'existence de répulsions électrostatiques. Ces données permettent d'expliquer le comportement de dispersion de l'échantillon SiC 218 (C/Si < 1).

A l'opposé, l'échantillon 217 bs possédant une phase carbonée excédentaire présente une surface partiellement ou totalement couverte d'une couche de carbone désordonné. Comme l'ont montré les études par RPE sur l'échantillon 237 (paragraphe IV.B.5), même avec un faible excès de carbone, la surface des grains est faiblement réactive par rapport aux conditions ambiantes (oxygène principalement). Les particules possèdent alors un état de charge faible, comme le montre des mesures de potentiel zeta [Sun01, Zhou02]. La mauvaise qualité de la dispersion obtenue avec l'échantillon 217 est alors en accord avec Zhou et al. qui montrent que de fines couches de carbone en surface réduisent l'aptitude des nanopoudres de SiC à être dispersées, à cause de leur faible propriété de mouillage dans l'eau [Zhou02].

En conclusion de ces résultats préliminaires, il s'avère que les nanoparticules riches en carbone se dispersent difficilement dans l'eau, même à faible concentration. A l'opposé, les échantillons présentant un excès de silicium possèdent une surface à caractère oxydé et montrent une aptitude naturelle à être dispersés dans l'eau. La nanopoudre 237 bs, intermédiaire entre ces deux cas, présente une dispersion satisfaisante.

---

<sup>6</sup> On note que les particules étudiées par Čerović et al. sont synthétisées par la même méthode que les nanopoudres présentées dans cette étude

IV.C.1.b. Dispersion aqueuse utilisant un dispersant polymérique

Pour disperser de façon satisfaisante les nanopoudres, et plus particulièrement l'échantillon 217, nous avons utilisé le dispersant polymérique DV205 fourni par COATEX et utilisé principalement pour disperser les particules de silice et de céramiques. Soluble dans l'eau, le DV205 est un polymère (polycarboxylate modifié) possédant une chaîne principale chargée.

Les solutions ont été préparées en ajoutant quelques gouttes (0.2% en volume) de DV205 aux solutions aqueuses de SiC, avant sonification. En plus des trois échantillons bruts 217, 237 et 218, l'échantillon 218 recuit à 1400°C a été ajouté en vue d'effectuer des comparaisons par rapport à la poudre brute (effet de taille principalement).

Dès lors que le dispersant est ajouté, toutes les solutions deviennent instantanément turbides et de couleur homogène, permettant la caractérisation par SCP. Celle-ci a été effectuée après 4 minutes de sonification (35% amplitude). Les résultats correspondant aux quatre solutions incluant le DV 205 sont présentés dans le Tableau IV-6.

Nature du SiC dispersé	concentration (% en masse)	Diamètre BET	Résultats SCP		
			$Z_{ave}$	$d_l$	$d_s$
SiC 217 bs	0.05%	24 nm	145 nm	158 nm	<b>26 nm</b>
SiC 237 bs	0.05%	22 nm	155 nm	175 nm	<b>27 nm</b>
SiC 218 bs	0.05%	26 nm	160 nm	175 nm	<b>27 nm</b>
SiC 218/1400°C	0.05%	39 nm	259 nm	263 nm	<b>47 nm</b>

**Tableau IV-6 : Paramètres des suspensions aqueuses de SiC et résultats estimés par SCP**

Comme le décrit la Partie III, trois paramètres sont estimés par SCP : le  $Z_{ave}$  et les diamètres  $d_l$  et  $d_s$  des classes de taille représentatives des particules en solution. On rappelle que le  $Z_{ave}$  correspond à la moyenne des diamètres représentatifs des classes de taille, pondérés par leur intensité relative dans le diagramme en intensité (DTI).

Les trois solutions incluant les nanoparticules brutes présentent des paramètres de dispersion similaires. Le  $Z_{ave}$  est compris entre 145 et 160 nm et les solutions présentent une population bimodale dont les caractéristiques sont similaires à celles citées dans la Partie III : les suspensions sont composées d'une minorité de particules agglomérées à grand diamètre  $d_l$  compris entre 158 et 175 nm, représentant moins de 5% des particules en nombre, et une majorité de nanoparticules de diamètres  $d_s$  proche du diamètre estimé par BET (> 95% en nombre).

La suspension incluant l'échantillon 218 recuit à 1400°C présente un  $Z_{ave}$  de 259 nm. Les particules majoritaires sont représentées par le diamètre  $d_s = 47$  nm, légèrement supérieur à la valeur estimée par BET. En comparaison avec la suspension incluant l'échantillon SiC 218 brut, la taille des particules influe principalement sur la taille des agglomérats minoritaires. La

majorité des particules en solution correspond à des nanograins isolés, et ce, pour toutes les solutions étudiées.

➤ *Discussion sur le rôle du dispersant polymérique*

Pour expliquer le comportement des suspensions en présence du dispersant, il est nécessaire de considérer une nouvelle fois l'état de charge à la surface des particules. Pour contrôler la charge de surface, une première approche consiste à utiliser une gamme de pH adaptée [Ramachandra99]. Une autre possibilité est d'utiliser un dispersant, dont les propriétés permettent de modifier l'état de surface des particules [Liu96, Sun01, Li04]. Deux effets sont attendus par l'utilisation d'un dispersant polymérique :

- Le DV205 présente une chaîne principale chargée qui lui confère la possibilité de s'adsorber à la surface des particules en solution par liaison hydrogène ou attraction électrostatique avec des centres chargés de surface. En recouvrant alors partiellement les grains, le polymère permet d'augmenter le potentiel zeta (ou la charge de surface) et donc, d'induire une répulsion entre particules.

- Le deuxième effet observable est un effet stérique. Une particule recouverte de polymère présente en effet un diamètre effectif supérieur, ayant pour effet d'induire une séparation géométrique avec les particules voisines. Le diamètre hydrodynamique du système (particule + dispersant) est alors attendu supérieur à celui de la particule seule en solution. Cet effet est alors d'autant plus important que la concentration en nanopoudre est faible.

Compte tenu des considérations précédentes, l'interaction entre le DV205 et les nanoparticules de SiC est d'autant plus forte que les particules présentent une surface partiellement ou totalement oxydée, comme le reporte la littérature [Sun01, Zhou02, Huang02]. Ainsi, au regard de leurs propriétés de surface, les échantillons présentant un excès de silicium (SiC 218) semblent adaptés à l'obtention d'une dispersion de qualité en présence du DV205, celui-ci étant susceptible d'interagir avec les charges de surface.

A priori, ce comportement n'est pas attendu pour l'échantillon présentant une phase carbonée excédentaire importante et une surface relativement inerte et peu active. Pourtant, une suspension de qualité est révélée dans le cas de l'échantillon 217. Afin d'expliquer ce comportement, il est nécessaire de prendre en compte une propriété spécifique des nanopoudres de SiC. Nous avons en effet vu lors de la caractérisation par RPE (IV.B.5) que les particules présentent des défauts paramagnétiques associés à une phase carbonée excédentaire et correspondant à des liaisons pendantes dans une phase amorphe ou désordonnée avec une concentration de l'ordre de  $\sim 10^{20}$  spins/g. Ces défauts sont donc susceptibles de se localiser dans les couches riches en carbone couvrant les particules de SiC [Charpentier99]. La bonne

dispersabilité des échantillons de SiC présentant un rapport C/Si  $> 1$ , en présence du dispersant, peut donc être expliquée par la présence de centres actifs à la surface des grains, qui permettent une interaction avec celui-ci. Bien que ces centres paramagnétiques semblent induire des liaisons de surface avec le polymère chargé, ils demeurent de façon évidente insuffisants pour induire un potentiel zeta négatif important permettant aux particules de se disperser dans l'eau pure.

Ce comportement des particules en présence d'un polymère est particulièrement important pour la problématique de la dispersion des solutions SiC/polymère/solvant.

#### IV.C.1.c. Effet de la concentration

L'effet de la concentration est illustré à l'aide d'une suspension incluant l'échantillon SiC 237 bs, sans dispersant, pour une concentration comprise entre 0.012% et 0.12% en masse de SiC dans l'eau. La qualité de la suspension est estimée par SCP au bout de 4 minutes de sonification (35%). La Figure IV-29 présente l'évolution du  $Z_{ave}$  et des diamètres  $d_l$  et  $d_s$  au cours de la sonification.

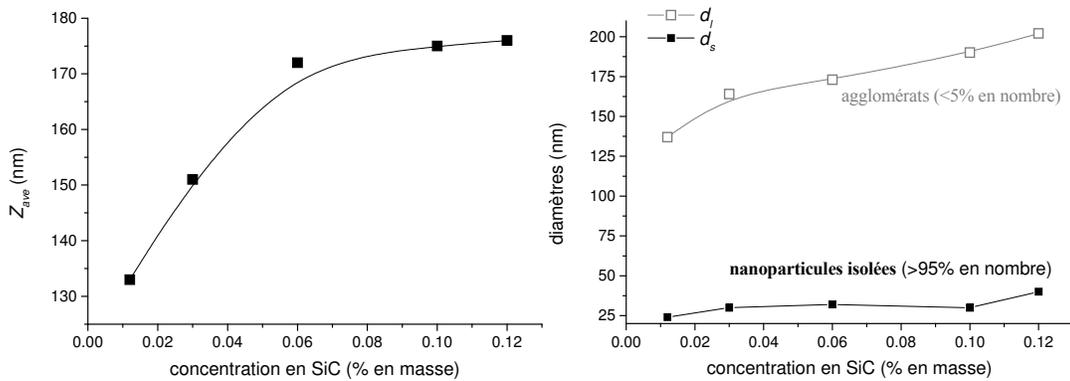


Figure IV-29 : Effet de concentration sur la dispersion – SiC 237 bs dans l'eau

On constate que les diamètres  $Z_{ave}$  et  $d_l$  augmentent de façon significative avec la concentration en particules, alors que le diamètre  $d_s$  associé aux particules isolées majoritaires reste sensiblement constant jusqu'à une concentration de 0.10%. Le principal effet de la concentration correspond donc à un grossissement des agglomérats minoritaires dans la suspension.

On note que sans utilisation de dispersant, la concentration maximale utilisable est de 0.10 % dans l'eau. Des mesures sur l'effet de concentration utilisant le dispersant DV205 ont permis d'obtenir des suspensions concentrées à 10% en masse de SiC présentant une majorité de nanoparticules isolées, d'un diamètre hydrodynamique proche du diamètre BET (le diamètre des agglomérats augmentant avec la concentration de façon similaire aux suspensions sans dispersant) [BoucléXX].

IV.C.1.d. Stabilité

La stabilité des suspensions est illustrée par la Figure IV-30 à travers l'évolution au cours du temps des paramètres SCP associés à la dispersion dans l'eau des échantillons 217 ( $C/Si > 1$ ), et 237 ( $C/Si \sim 1$ ) en présence du dispersant polymérique.

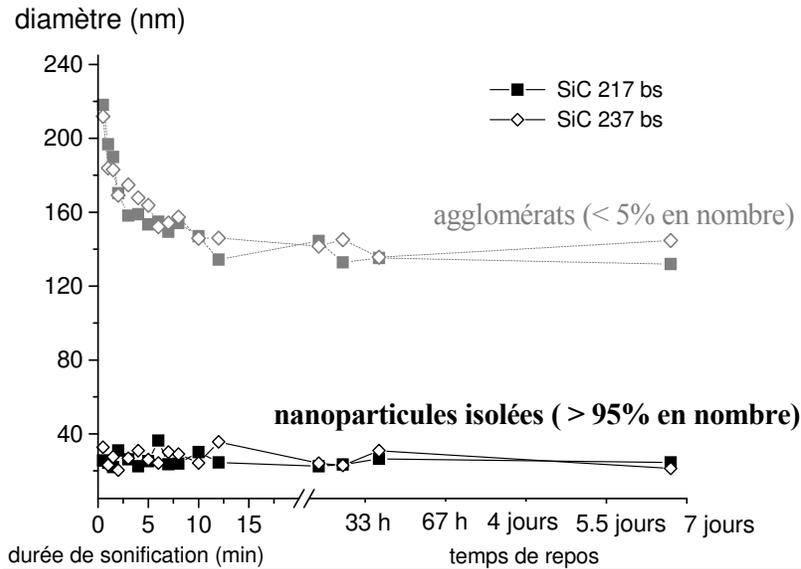


Figure IV-30 : Stabilité des suspensions aqueuses de SiC en présence du dispersant

Les diamètres estimés par SCP restent constants jusqu'à des durées de 7 jours, illustrant la très bonne stabilité des suspensions aqueuses de SiC. La présence du dispersant permet alors d'obtenir des solutions homogènes de particules isolées, quelle que soit la composition chimique de la poudre initiale

➤ *Bilan de la dispersion dans l'eau*

Les résultats de dispersion des nanopoudres de SiC dans l'eau ont révélé l'aptitude naturelle des échantillons présentant un excès de silicium à être dispersés. Les échantillons à excès de carbone nécessitent l'utilisation d'un dispersant polymérique, afin d'induire un état de surface adéquat pour la séparation des grains. L'enjeu consiste à transposer les résultats de dispersion dans l'eau, au système plus complexe incluant le polymère dans un solvant organique.

A titre d'illustration, la Figure IV-31 présente la comparaison entre deux suspensions incluant l'échantillon SiC 237 bs à une concentration de 0.01% en masse dans l'eau et le chloroforme (utilisé comme solvant pour l'élaboration des composites), sans utilisation de dispersant.

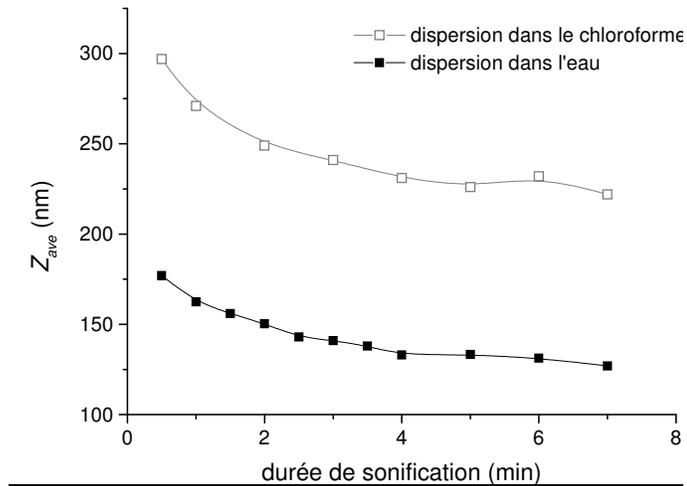


Figure IV-31 : Effet du solvant sur le  $Z_{ave}$  (SiC 237 bs, 0.01% en masse)

Le  $Z_{ave}$  correspondant est très largement supérieur dans le cas d'une dispersion dans le chloroforme. Le fait d'utiliser un solvant organique modifie donc de façon drastique les propriétés de dispersion des particules. On note que dans le cas de la dispersion de l'échantillon 237 bs dans le chloroforme, la suspension présente toujours une distribution bimodale, mais avec cette fois un diamètre  $d_l$  de l'ordre de 300 nm et un diamètre  $d_s$  de 90 nm (pour un temps de sonication de 5 minutes). Les particules présentent donc cette fois une agglomération que le processus de sonication ne parvient pas à briser. Cependant, la dissolution du polymère hôte dans la solution est susceptible de modifier ce comportement.

#### IV.C.2. DISPERSION DES SOLUTIONS SiC/POLYMER/SOLVANT

Le Tableau IV-7 présente la liste des solutions initiales SiC/polymère/solvant utilisées pour l'élaboration et le dépôt des films minces. La concentration optimale en polymère (PMMA, PVK ou PC) est issue de la phase de test de dépôt par spin coating. Les concentrations correspondantes en nanoparticules de SiC ont été déterminées par rapport aux contraintes de leur dispersion dans le mélange polymère/solvant. Les dispersions ont toutes été réalisées dans le chloroforme, suivant la procédure décrite à la Partie III de cette étude.

Le polymère principalement utilisé correspond au PMMA, dans lequel les nanopoudres 218, 237 et 260 ont été dispersées. Les polymères PC et PVK ont été utilisés pour disperser les nanopoudres 218 et 237 recuites à 1400°C. On note que la concentration maximale en SiC utilisée par rapport au solvant est de 0.12% en masse, correspondant à 3% de SiC dans le polymère.

Solution	Polymère		SiC			
	nature	Concentration (mg/ml)	Nature	concentration		Par rapport au polymère (% masse)
				(mg/ml)	(%masse)	
<b>PM60</b>	PMMA	60	-	-	-	-
<b>PM1814E</b>	PMMA	60	SiC 218/1400°C	0.30	0.02	0.5 %
<b>PM1814A</b>	PMMA	60	SiC 218/1400°C	0.61	0.04	1 %
<b>PM1814B</b>	PMMA	60	SiC 218/1400°C	1.22	0.08	2 %
<b>PM1814C</b>	PMMA	60	SiC 218/1400°C	1.82	0.12	3 %
<b>PM3714E</b>	PMMA	60	SiC 237/1400°C	0.30	0.02	0.5 %
<b>PM3714A</b>	PMMA	60	SiC 237/1400°C	0.61	0.04	1 %
<b>PM3714B</b>	PMMA	60	SiC 237/1400°C	1.22	0.08	2 %
<b>PM18bsA</b>	PMMA	60	SiC 218 bs	0.61	0.04	1 %
<b>PM37bsA</b>	PMMA	60	SiC 237 bs	0.61	0.04	1 %
<b>PC60</b>	PC	60	-	-	-	-
<b>PC1814A</b>	PC	60	SiC 218/1400°C	0.61	0.04	1 %
<b>PC3714A</b>	PC	60	SiC 237/1400°C	0.61	0.04	1 %
<b>PK60</b>	PVK	60	-	-	-	-
<b>PK1814A</b>	PVK	60	SiC 218/1400°C	0.61	0.04	1 %
<b>PK3714A</b>	PVK	60	SiC 237/1400°C	0.61	0.04	1 %
<b>PM60bsA</b>	PMMA	60	SiC 260 bs	0.61	0.04	1 %
<b>PM6011A</b>	PMMA	60	SiC 260/1100°C	0.61	0.04	1 %
<b>PM6012A</b>	PMMA	60	SiC 260/1200°C	0.61	0.04	1 %
<b>PM6013A</b>	PMMA	60	SiC 260/1300°C	0.61	0.04	1 %
<b>PM60135A</b>	PMMA	60	SiC 260/1350°C	0.61	0.04	1 %
<b>PM6014A</b>	PMMA	60	SiC 260/1400°C	0.61	0.04	1 %

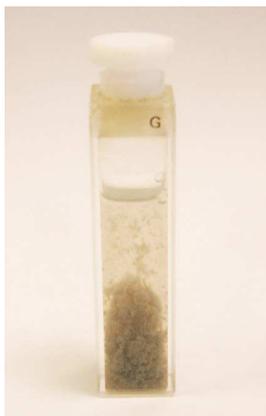
Tableau IV-7 : Récapitulatif des solutions SiC/polymère/solvant utilisées

IV.C.2.a. Résultats de dispersion du système SiC/polymère/solvant

Les solutions initiales SiC/polymère/solvant, décrites dans le Tableau IV-7, ont été caractérisées par SCP aux différents stades de leur élaboration. En particulier, une mesure de granulométrie a été effectuée après la phase 1 de sonification (cf. Partie II), c'est à dire pour les suspensions de particules dans le chloroforme pur, puis après la phase 2 du processus de sonification, pour un contrôle final de la dispersion avec le polymère.

➤ *Mesure après la phase 1*

La phase 1 correspond à la sonification des nanoparticules de SiC dispersées dans les 4 ml de chloroforme pur. Toutes les solutions caractérisées à ce stade présentent une sédimentation importante, ainsi qu'une floculation observable à l'œil nu (Figure IV-32). De ce fait, les solutions obtenues n'ont pas permis la caractérisation par SCP.



**Figure IV-32 : SiC 237/1400°C dans le chloroforme après la phase 1 de sonification**

Le volume de chloroforme utilisé pour la phase 1 induit une concentration importante en SiC de 0.06% en masse par rapport au chloroforme. Compte tenu de la mauvaise dispersabilité des nanopoudres dans ce solvant, une telle concentration ne permet pas d'obtenir de suspensions homogènes. Ces observations sont en accord avec les conclusions du paragraphe IV.C.1 sur l'utilisation du chloroforme comme solvant.

➤ *Ajout du polymère et phase 2 de sonification*

Le comportement du système SiC/chloroforme est fortement modifié par l'introduction des 2 ml de solution de polymère dissout. On observe en effet dans la plupart des cas une homogénéisation de la couleur de la suspension et une sédimentation limitée, même avant l'application de la phase 2 de sonification. Cette remarque est générale, quel que soit le polymère considéré et quelle que soit la nature de l'échantillon SiC utilisé. Les suspensions finales sonifiées présentent de façon générale des caractéristiques compatibles avec la mesure par SCP et les résultats sont développés ci-dessous pour les différentes séries de solutions utilisées (voir Tableau IV-7). Dans d'autres cas particuliers décrits ci-dessous, une floculation et une sédimentation importante ont pu être observées.

## IV.C.2.a.i) Nanopoudres recuites dans PMMA

## ➤ Série SiC 218/1400°C dans PMMA

La Figure IV-33 présente les distributions de taille associées aux solutions PM1814E, PM1814A et PM1814B, incluant 0.5 à 2% en masse par rapport au polymère de SiC 218 recuit à 1400°C. On rappelle que le diamètre BET de l'échantillon est égale à 39 nm (Tableau IV-4).

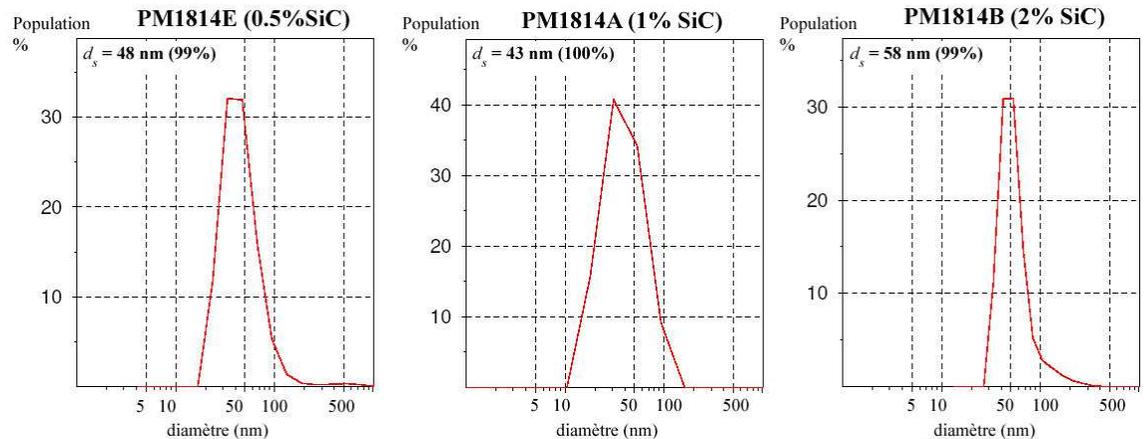


Figure IV-33 : Distributions de taille des suspensions SiC 218/1400°C et PMMA dans chloroforme

Les distributions de taille montrent une majorité de nanoparticules présentant des diamètres hydrodynamiques proches du diamètre BET de la nanopoudre. Le fait que les diamètres estimés  $d_s$  soient supérieurs à la taille réelle des particules, est en accord avec la présence d'une couche de PMMA à la surface des grains. Son épaisseur reste cependant difficile à évaluer, du fait que la mesure par SCP, utilisant une procédure d'ajustement numérique, induit des barres d'erreurs assez larges (10 à 15%).

La solution PM1814C, incluant 3% de SiC par rapport au polymère (soit une concentration de 0.12% de SiC par rapport au chloroforme), renvoie des résultats SCP sous-évalués :  $Z_{ave} = 18$  nm, et  $d_s = 11$  nm (Figure IV-34). Ces dimensions, incompatibles avec la taille réelle des grains, illustrent le phénomène de multidiffusion se produisant dans des milieux où la concentration en particules est trop élevée. Les distributions de taille estimées favorisent alors le signal des petites particules ou sous-évaluent le diamètre des particules effectivement en solution. Pour pallier ce problème, une mesure de la solution diluée environ dix fois est effectuée en ajoutant simplement un volume adapté de chloroforme. Sans agitation supplémentaire, cette procédure permet de refléter l'état de dispersion de la solution initiale. Les distributions de tailles associées à la solution PM1814C non diluée et diluée sont présentées Figure IV-34.

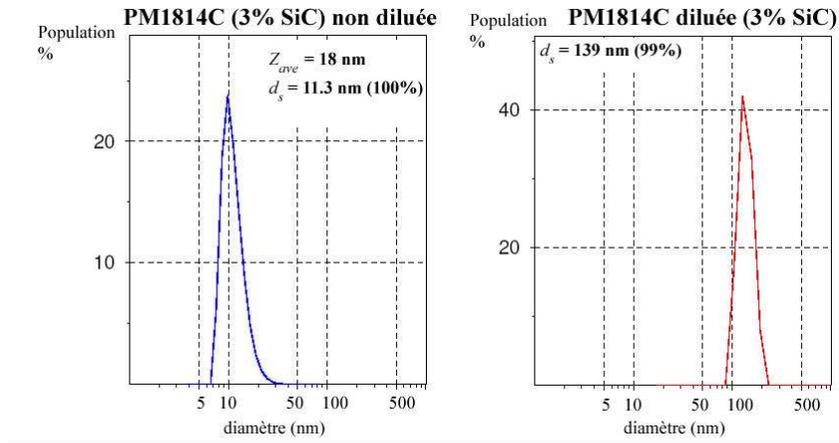


Figure IV-34 : Distributions de taille de la solution PM1814C et phénomène de multidiffusion

La distribution de taille associée à la solution PM1814C diluée présente une population majoritaire d'un diamètre  $d_s$  de l'ordre de 139 nm. Cette dimension met en évidence une agglomération relative des particules à cette concentration (0.12% de SiC, soit 3% en masse par rapport au polymère), qui constitue la concentration limite du système SiC/PMMA/chloroforme.

➤ Série SiC 237/1400°C dans PMMA

De la même façon, les solutions PM3714E, PM3714A et PM3714B, à base de SiC 237 recuit à 1400°C, ont été caractérisées par SCP (Figure IV-35)..

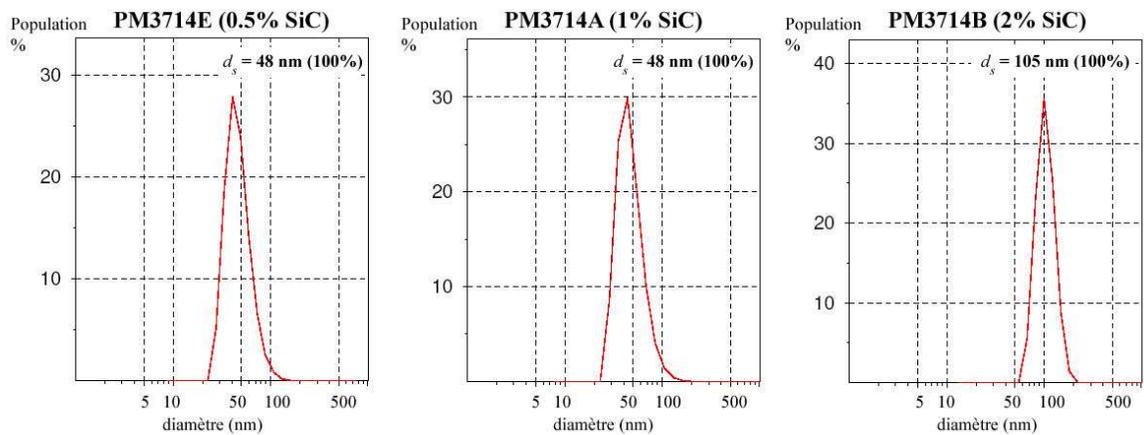


Figure IV-35 : Distribution de tailles de l'échantillon SiC 237/1400°C et PMMA dans le chloroforme

Les solutions PM3714E et PM3714A, présentant des concentrations en SiC de 0.5 et 1% en masse par rapport au polymère, présentent une distribution de taille dominée par une population de 48 nm de diamètre (diamètre BET de l'échantillon : 40 nm). Les particules ont donc été séparées par le processus de sonification en présence du polymère, induisant comme

précédemment une phase majoritaire composée de nanoparticules isolées. La solution PM3714B concentrée à 2% présente une taille caractéristique de 105 nm indiquant une agglomération relative des particules.

Une comparaison entre les solutions PM1814B et PM3714B montre que l'échantillon de nanopoudre SiC 237/1400°C semble plus difficile à disperser que l'échantillon 218/1400°C, à paramètres équivalents. Ce résultat est en accord avec la nature de l'état de surface des nanoparticules révélé par les conclusions du paragraphe IV.C.1 dans l'eau. Plus la teneur en silicium est importante et plus la surface est susceptible d'induire d'interactions avec le polymère au travers de la présence d'espèces chargées en surface (cas du SiC 218/1400°C). L'échantillon 237/1400°C, présentant une phase de carbone excédentaire localisée partiellement en surface des grains, montre un comportement opposé, expliquant une dispersion plus difficile. Ces observations sont en accord avec une concentration limite en SiC supérieur dans le cas du SiC 218/1400°C, par rapport au SiC 237/1400°C (0.12% contre 0.08% en masse par rapport au solvant respectivement).

#### IV.C.2.a.ii) Séries SiC 218 et 237 brutes dans PMMA

Les distributions de tailles associées aux solutions PM18bsA et PM37bsA sont présentées Figure IV-36.

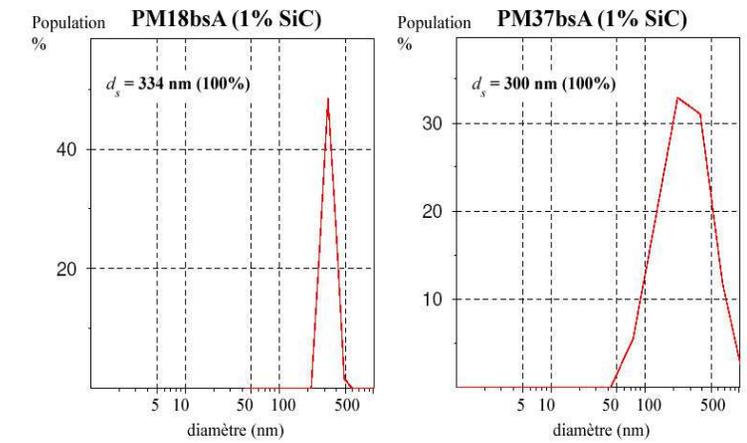


Figure IV-36 : Distributions de tailles des nanopoudres brutes dans PMMA et chloroforme

Dans les deux cas, le diamètre associé aux plus petites particules en solution est estimé autour de 300 nm, taille bien supérieure aux dimensions des nanoparticules de SiC. Le procédé de sonification semble donc être insuffisant pour séparer les nanoparticules de poudre brute. A première vue, ce résultat est en contradiction avec l'existence de défauts paramagnétiques en quantité supérieure dans les poudres brutes, dont l'effet serait d'augmenter les propriétés d'adsorption du polymère (paragraphe IV.B.5). Cependant, cet effet est susceptible de s'accompagner d'une augmentation importante des attractions électrostatiques entre grains, ne

permettant pas une séparation efficace en solution. D'autre part, les nanopoudres brutes se distinguent des poudres recuites par une densité apparente beaucoup plus faible. A concentration équivalente en nanopoudres, un volume nettement plus important est nécessaire pour les échantillons bs, rendant plus difficile la dispersion dans le chloroforme, même en présence du polymère. Cette observation expérimentale, couplée à l'augmentation des interactions électrostatiques entre grains, permet d'expliquer le comportement des nanopoudres brutes en solution.

IV.C.2.a.iii) Série SiC 260 dans PMMA

Les caractéristiques des suspensions PM60bsA à PM6014A sont présentées Figure IV-37.

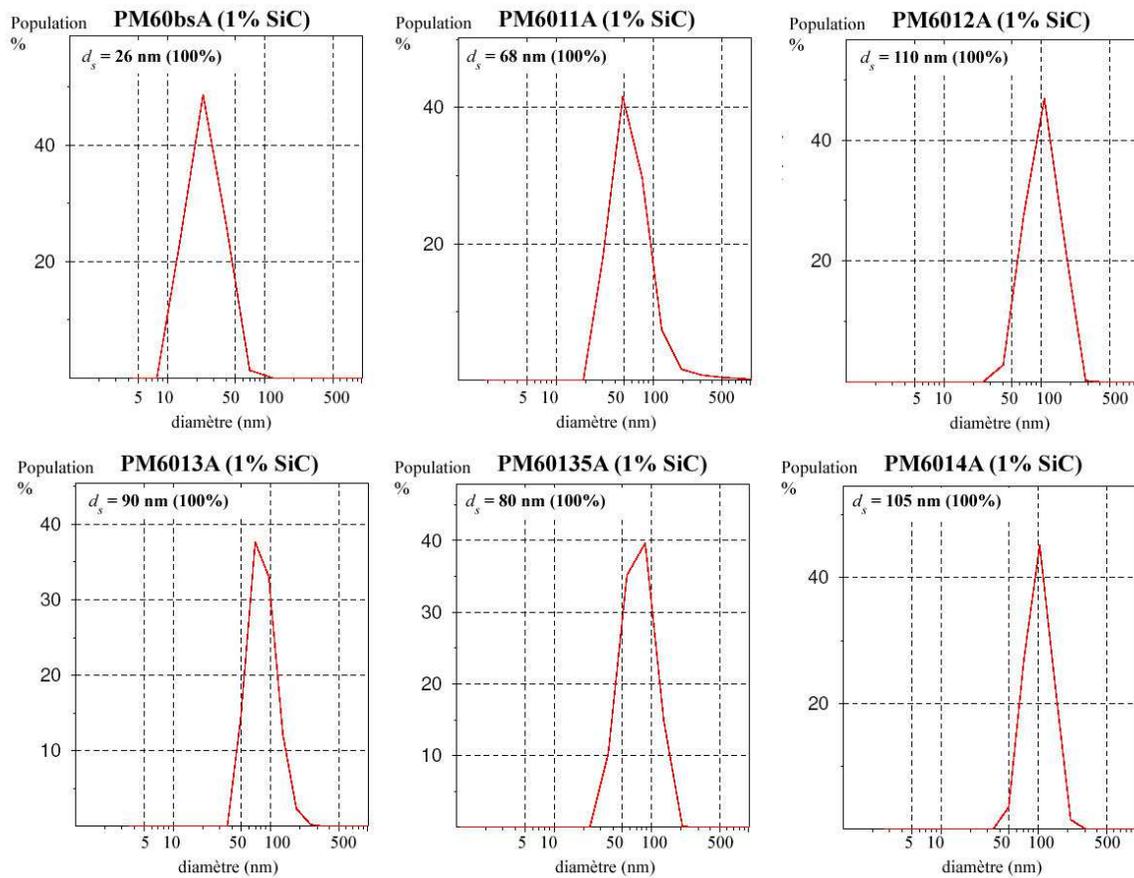
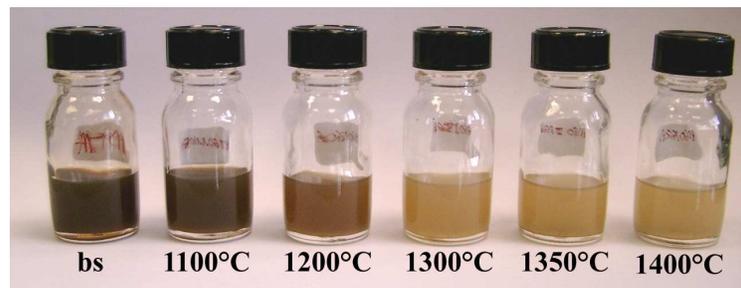


Figure IV-37 : Distributions de tailles des solutions incluant le SiC 260 dans PMMA

On rappelle que le diamètre BET associé aux particules varie de 12 à 14 nm en fonction du recuit. Le diamètre  $d_s$  représentant la distribution des particules les plus petites en solution est compris dans une gamme de 26 à 110 nm. Le plus petit diamètre correspond à la suspension incluant la nanopoudre brute. La valeur de 26 nm semble correspondre à une légère agglomération. Au cours du recuit, la taille moyenne de la distribution semble augmenter, en accord avec une agglomération relative importante. Ce comportement peut s'expliquer à l'aide

des éléments issus de la caractérisation par microscopie MET. La nanopoudre brute présentait en effet une agglomération relative moins importante que celle associée à la nanopoudre recuite à 1400°C. Cette observation est confirmée expérimentalement, par le fait que lors du mélange des poudres avec le solvant, on constate qu'il est très difficile de briser les amas de poudres recuites, plus compacts. Il est à noter que plus l'échantillon de nanopoudre est recuit, plus la sédimentation spontanée des amas non brisés est importante.

Cet effet a pour principale conséquence de diminuer la concentration effective de particules dans le surnageant. Les suspensions sont en effet moins opaques en fonction du recuit, non seulement en raison de la couleur des nanopoudres plus claire avec le recuit, mais aussi à cause de la sédimentation (Figure IV-37).



**Figure IV-38 : Solutions PMMA/Chloroforme contenant l'échantillon 260 (1%) en fonction du recuit**

Ainsi, l'obtention de suspensions stables et homogènes de particules isolées n'a pas été possible pour la série de solutions incluant l'échantillon SiC 260. Ces solutions seront néanmoins utilisées pour le dépôt des films, ainsi que pour leur caractérisation EO.

#### *IV.C.2.a.iv) Séries incluant le PC et le PVK*

##### *➤ Série incluant le PC*

Les distributions de taille associées aux solutions PC1814A et PC3714A sont présentées Figure IV-39. Ces solutions contiennent le polymère PC dissout dans le chloroforme ainsi que les deux échantillons de nanopoudres 218/1400°C et 237/1400°C présentant une concentration de 1% par rapport au polymère.

La caractérisation par SCP révèle une population majoritaire de 51 nm de diamètre associé à la solution PC1814A. A l'opposé, la solution PC3714A incluant l'échantillon 237/1400°C présente une distribution de taille très large, centrée autour de 820 nm. Ces observations indiquent une agglomération importante des nanoparticules. La différence de comportement rhéologique des deux nanopoudres peut s'expliquer en s'appuyant sur les observations déjà effectuées précédemment dans l'eau.

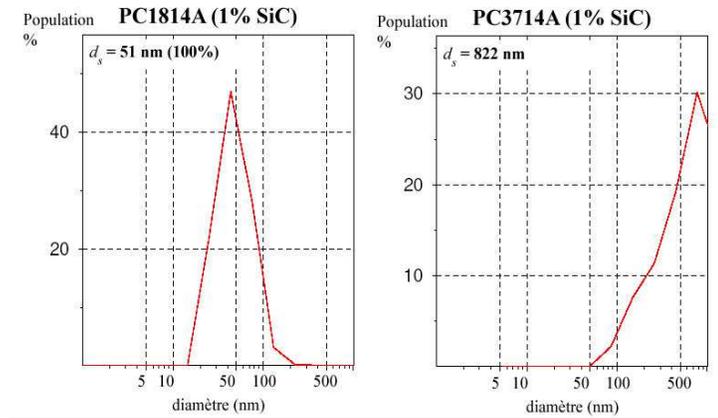


Figure IV-39 : Distributions de taille des suspensions SiC/PC/chloroforme

Les nanopoudres riches en silicium présentent une aptitude naturelle à se disperser, rendant l'échantillon 218/1400°C plus facile à mettre en solution. D'autre part, les solutions à base de chloroforme dans lesquelles est dissout le PC génèrent une viscosité 3 fois plus importante quand dans le cas du PMMA (Partie III et Tableau IV-8). Ces conditions de dispersion plus contraignantes rendent le procédé de sonification moins efficace. Seul l'échantillon le plus facilement dispersable présente alors une majorité de grains isolés (SiC 218/1400°C), c'est à dire celui présentant une surface assez réactive pour compenser la faible mobilité.

➤ *Séries incluant le PVK*

Les distributions de taille des solutions PK1814A et PK3714A sont présentées dans la Figure IV-40.

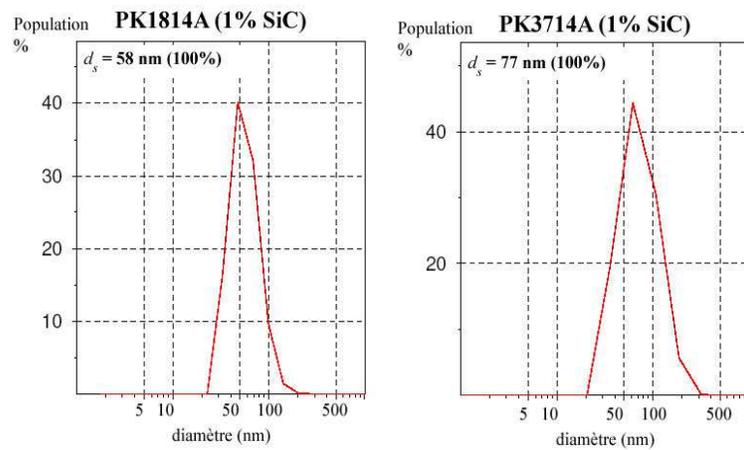


Figure IV-40 : Distributions de taille des solutions SiC/PVK/chloroforme

Les distributions de taille révèlent un comportement intermédiaire entre celui des suspensions incluant le PMMA et le PC. La suspension PK1814A présente une dispersion

compatible avec une majorité de nanograins isolés d'un diamètre de 51 nm, couverts partiellement ou totalement d'une couche de polymère. La solution PK3714A présente une taille de particules en solution proche de 80 nm, compatible avec une légère agglomération, où les agrégats semblent être constitués de deux particules au maximum.

La suspension incluant le SiC 237/1400°C dans le PC induit une sédimentation rapide intervenant après quelques dizaines de minutes. Au contraire, la solution PK3714A présente un aspect homogène et n'induit pas de sédimentation après quelques heures. Cette observation semble indiquer que le PVK possède un meilleur pouvoir dispersant que le PC, probablement à cause de la présence des groupements carbazoles. Ces groupements, à système d'électrons délocalisés, induisent des interactions plus importantes avec les centres actifs de surface associés aux nanoparticules, en même temps qu'un encombrement stérique supérieur que pour le PC ou le PMMA.

#### IV.C.2.b. Bilan des mesures par granulométrie

La caractérisation par granulométrie des solutions initiales SiC/polymère/solvant a été effectuée afin de quantifier la qualité et la stabilité de la dispersion des nanoparticules en suspension. Les résultats illustrent l'influence prépondérante du polymère sur la séparation des grains de SiC dans le chloroforme. En plus de son rôle de matrice hôte dans les films minces hybrides, le polymère semble en effet jouer un rôle intermédiaire crucial de dispersant en phase liquide, permettant dans la plupart des cas l'obtention de suspensions homogènes et stables de nanoparticules isolées. La nature du polymère conditionne la viscosité des solutions et induit des comportements différents des suspensions. Le PC semble à ce titre le plus mauvais solvant du point de vue de la dispersion. Les dispersions dans le PMMA génèrent les meilleurs résultats.

Ceux-ci ont mis en évidence les concentrations limites utilisables pour les échantillons 218/1400°C et 237/1400°C, révélant l'aptitude à la dispersion de l'échantillon 218/1400°C. Ces observations sont en accord avec la nature des surfaces de grains et confirment les résultats de dispersion dans l'eau. Les échantillons de nanopoudres brutes semblent présenter une agglomération importante en solution dans le PMMA, probablement liée à la densité apparente de la poudre brute, plus faible que celle de la poudre recuite.

La série incluant l'échantillon 260 dans le PMMA révèle une agglomération des grains d'autant plus importante que la température de recuit est élevée. Une corrélation entre la compacité de la nanopoudre et l'agglomération en suspension est mise en évidence en fonction du recuit pour cette faible taille de grains. Une sédimentation d'autant plus importante que la température de recuit est élevée diminue alors la concentration effective des particules en suspension.

Dans la suite de ce travail, l'étude s'appuiera sur le diamètre  $d_s$ , représentant le diamètre des plus petites particules en solution. Les films minces composites déposés à partir de ces solutions, présenteront donc une dispersion de particules SiC fonction de la qualité de la solution

initiale. L'influence de cette dernière est alors à considérer dans l'interprétation des efficacités EO des films hybrides.

### IV.C.3. DEPOTS DES FILMS MINCES HYBRIDES

#### IV.C.3.a. Paramètres de dépôt par spin-coating

Les films minces hybrides SiC/polymère ont été déposés par spin-coating à partir des solutions initiales présentées précédemment. Les solutions élaborées à partir des trois types de polymères utilisés présentent des viscosités différentes, résumées dans le Tableau IV-8. Cette différence de comportement rhéologique nécessite des conditions de dépôt différentes afin d'obtenir des films d'une épaisseur comparable avec une homogénéité optimale.

	Viscosité (cPo)
Chloroforme (CHCl <sub>3</sub> )	0.57
PMMA-CHCl <sub>3</sub> (60 mg/ml)	1.09
PVK-CHCl <sub>3</sub> (60 mg/ml)	2.16
PC-CHCl <sub>3</sub> (60 mg/ml)	3.38

Tableau IV-8 : Viscosités dynamiques des solutions de polymères dissous

L'optimisation des vitesses de dépôt a été effectuée durant une première phase de tests où les épaisseurs des films, estimées par interférométrie optique, sont mesurées en fonction de la concentration en polymère. Durant cette phase, des solutions pures de polymère dissout ont été utilisées. La Figure IV-41 présente les courbes d'épaisseur des films en fonction de la vitesse de rotation, pour une concentration en polymère de 60 mg/ml.

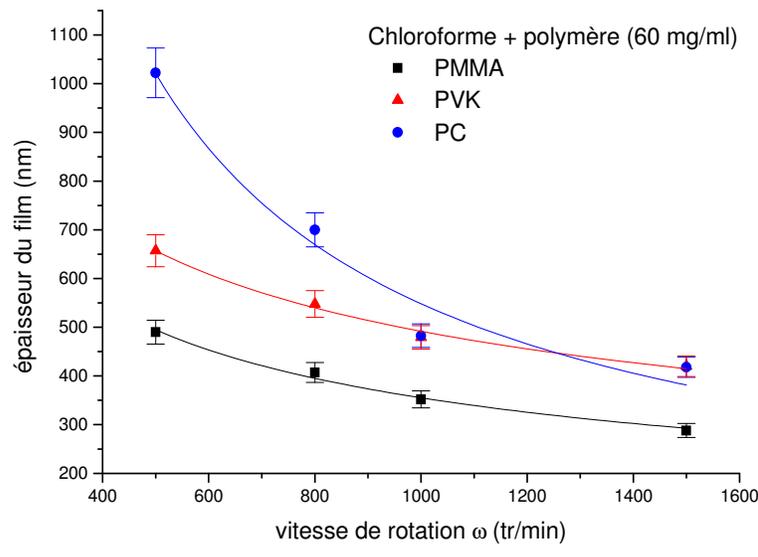


Figure IV-41 : Epaisseurs des films en fonction de la vitesse de dépôt

A partir de ces courbes, il est donc possible de déterminer l'expression de l'épaisseur des films en fonction de la vitesse de rotation  $\omega$  utilisée lors du dépôt (cf. Partie II) :

$$d_f = A \cdot \omega^{-n}$$

	$n$
PMMA	0.48
PVK	0.42
PC	0.89

La Figure IV-42 présente l'évolution de l'épaisseur des films à base de PMMA, en fonction de la concentration du polymère en solution avec le chloroforme.

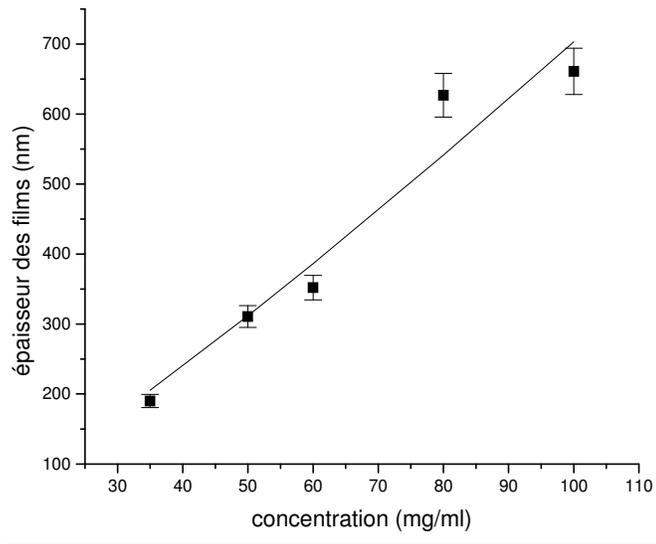


Figure IV-42 : Epaisseurs des films PMMA en fonction de la concentration (1000 tr/min)

Un ajustement de la courbe permet d'évaluer les coefficients  $m$  et  $n$  utilisés dans l'expression de l'épaisseur des films synthétisés à partir du PMMA (cf. Partie II).

$$d_f = A \cdot c^{1.17} \cdot \omega^{-0.48}$$

Les coefficients déterminés sont en bon accord avec les prédictions théoriques et notamment la dépendance en  $1/\sqrt{\omega}$  prédite en considérant les forces s'exerçant sur le film au cours de la rotation [Bornside89]. Le fait que  $m$  soit supérieur à 1 est concordant avec les paramètres déjà mesurés sur le système PMMA/chloroforme [Walsh03]. Ce paramètre, propre au système étudié, est lié à l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en polymère.

IV.C.3.b. Paramètres des films minces

A partir de ces résultats préliminaires, une concentration en polymère de 60 mg/ml a été choisie pour le dépôt des films minces, en utilisant des vitesses de rotation de 600 tr/min pour les séries incluant le PMMA, et 1000 tr/min pour les séries associées au PC et PVK. Ces paramètres doivent permettre l'obtention de films minces présentant une épaisseur proche de 0.5  $\mu\text{m}$ .

Le Tableau IV-9 présente les valeurs du couple épaisseur ( $d_f$ )/ indice de réfraction ordinaire ( $n_o$ ) mesuré par interférométrie dans les films minces. Les films transparents présentent un indice de réfraction considéré réel ( $k$  estimé à 0 par interférométrie). Sont présentées dans ce même tableau, les mesures d'épaisseurs réalisées sur les couches sandwich ITO/composite/air/ITO, permettant l'estimation des épaisseurs  $d_a$  de la couche d'air (espaceur).

Films	Concentration en SiC (% en masse)	$d_f$ (nm)	$n_o$	$d_a$ ( $\mu\text{m}$ )
PMMA	-	453 $\pm$ 22	1.49 $\pm$ 0.01	12.2 $\pm$ 0.2
PM1814E	0.5 %	413 $\pm$ 21	1.49 $\pm$ 0.01	14.1 $\pm$ 0.3
PM1814A	1 %	458 $\pm$ 23	1.51 $\pm$ 0.01	14.4 $\pm$ 0.3
PM1814B	2%	455 $\pm$ 23	1.52 $\pm$ 0.01	10.5 $\pm$ 0.2
PM3714E	0.5 %	459 $\pm$ 23	1.50 $\pm$ 0.01	12.3 $\pm$ 0.2
PM3714A	1 %	473 $\pm$ 24	1.54 $\pm$ 0.01	13.0 $\pm$ 0.3
PM3714B	2 %	471 $\pm$ 24	1.56 $\pm$ 0.01	10.3 $\pm$ 0.2
PM18bsA	1 %	540 $\pm$ 27	1.50 $\pm$ 0.01	11.6 $\pm$ 0.2
PM37bsA	1 %	526 $\pm$ 26	1.49 $\pm$ 0.01	11.4 $\pm$ 0.2
PC	-	635 $\pm$ 32	1.58 $\pm$ 0.01	13.6 $\pm$ 0.3
PC1814A	1 %	588 $\pm$ 29	1.65 $\pm$ 0.01	13.6 $\pm$ 0.3
PC3714A	1 %	575 $\pm$ 29	1.61 $\pm$ 0.01	11.1 $\pm$ 0.2
PK	-	471 $\pm$ 24	1.65 $\pm$ 0.01	9.3 $\pm$ 0.2
PK1814A	1 %	457 $\pm$ 23	1.65 $\pm$ 0.01	10.6 $\pm$ 0.2
PK3714A	1 %	425 $\pm$ 21	1.70 $\pm$ 0.01	11.7 $\pm$ 0.2
PM60bsA	1 %	511 $\pm$ 26	1.49 $\pm$ 0.01	11.6 $\pm$ 0.2
PM6011A	1 %	571 $\pm$ 28	1.47 $\pm$ 0.01	11.5 $\pm$ 0.2
PM6012A	1 %	510 $\pm$ 25	1.48 $\pm$ 0.01	10.4 $\pm$ 0.2
PM6013A	1 %	455 $\pm$ 23	1.49 $\pm$ 0.01	11.8 $\pm$ 0.2
PM60135A	1 %	520 $\pm$ 26	1.49 $\pm$ 0.01	11.0 $\pm$ 0.2
PM6014A	1 %	502 $\pm$ 25	1.49 $\pm$ 0.01	11.7 $\pm$ 0.2

Tableau IV-9 : Paramètres des films minces hybrides

IV.C.3.c. Microscopie sur les composites hybrides

Afin d'évaluer la dispersion des particules dans le film polymère solide après dépôt sur substrat, certains échantillons ont été analysés par microscopie électronique à transmission (procédure décrite dans la partie III). Les répartitions de particules observées sont représentatives de la dispersion locale dans le film. Néanmoins, cette caractérisation est rendue délicate par une tenue limitée des polymères sous faisceau d'électrons.

La technique a néanmoins permis d'observer les nanoparticules de SiC incorporées dans une matrice de PVK non optimisée mais élaborée avec la même technique [Bouclé02]. La Figure IV-43 présente deux clichés où la présence de particules de l'échantillon SiC 218 est révélée.

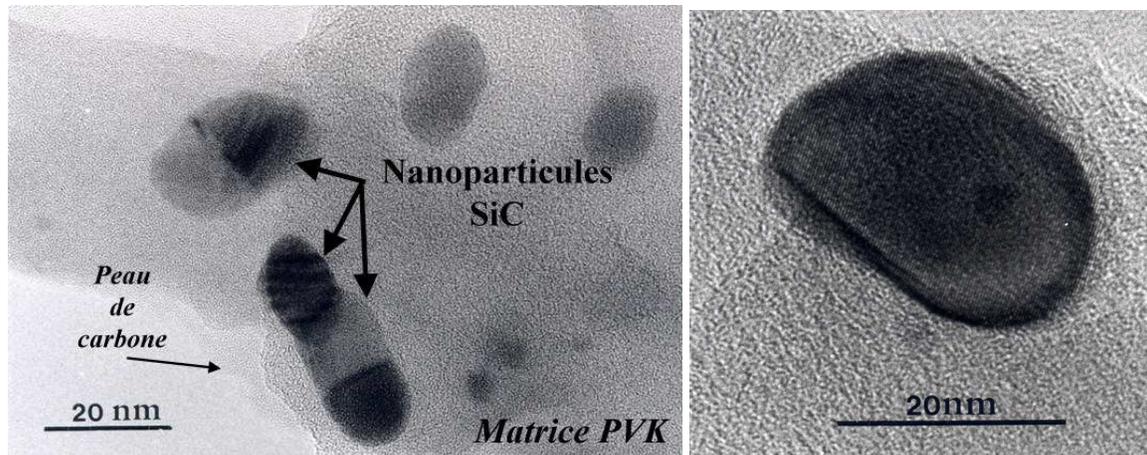


Figure IV-43 : Images MET de particules de SiC 218 dans PVK [Bouclé02]

Le film PM3714A à base de PMMA et incorporant l'échantillon de nanopoudre SiC 237 recuit à 1400°C a aussi fait l'objet de caractérisation par microscopie (Figure IV-44).

On constate de façon générale la présence de particules plus ou moins regroupée en amas, témoignant de regroupements relatifs de particules. La présence de particules isolées est cependant mise en évidence (diamètre BET de 40 nm), même s'il reste difficile de conclure sur la qualité de la dispersion du film à grande échelle à cause de la contraction du polymère sous faisceau (cf. ci-dessous). L'observation de franges de cristallisation traduit une structure bien cristallisée des particules, comme l'ont montré les caractérisations présentées au cours des paragraphes précédents.

Les investigations mettent en évidence un comportement instable du polymère PMMA sous faisceau. En effet, lors de la focalisation de ce dernier, le polymère se contracte dans un premier temps, puis s'évapore éventuellement si la focalisation est trop importante. Lors de la phase de contraction, les nanoparticules visibles sont entraînées par le polymère et se rapprochent donc pour former des structures relativement compactes visibles sur le cliché. Du

fait que les mouvements de contraction du polymère apparaissent dès la mise sous faisceau, les clichés rendent compte d'une répartition non représentative de l'état initial de la dispersion dans le film solide.

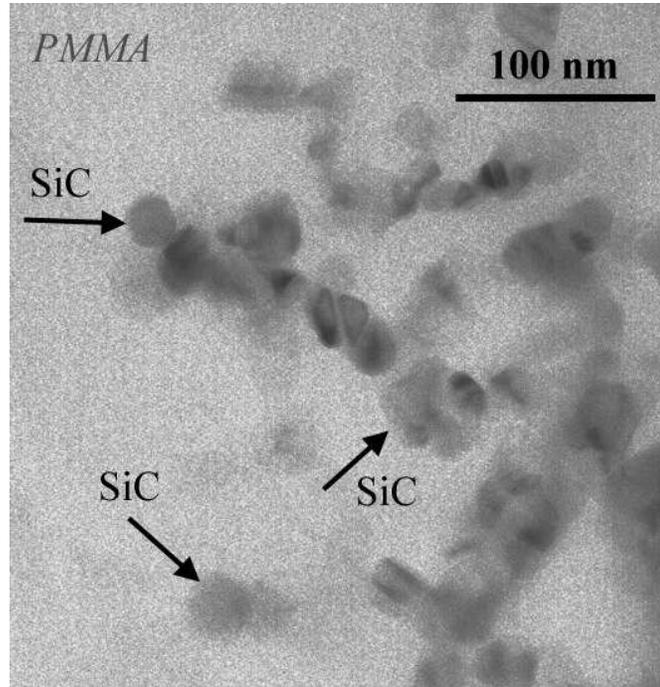


Figure IV-44 : Image MET associé au film mince hybride PM3714A (PMMA+1% SiC 237/1400°C)

#### IV.C.4. BILAN SUR L'ELABORATION DES FILMS MINCES

Au cours des étapes d'élaboration des films minces et en particulier au cours de l'étape de mise en solution des particules, la considération des différentes nanopoudres et des différentes matrices polymères a permis dans la plupart des cas d'obtenir une bonne séparation des grains. Le polymère se révèle alors jouer un rôle prépondérant de dispersant, en modifiant l'état de surface des particules. A partir de ces suspensions SiC/polymère/solvant de qualité contrôlée, la technique de spin-coating a permis le dépôt de films minces d'épaisseur maîtrisée et de bonne qualité optique. Les composites hybrides SiC/polymère ainsi élaborés se caractérisent par une dispersion en nanoparticules de SiC fonction de la qualité des suspensions précurseurs. A ce titre, l'échantillon 218/1400°C riche en silicium présente le meilleur comportement en dispersion, ceci pour les trois polymères considérés. De ce fait, les premières caractérisations électro-optiques se focaliseront sur les films basés sur cet échantillon et permettront une première évaluation de la fonctionnalité électro-optique des composites.

## IV.D. PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DES COMPOSITES

La caractérisation des propriétés électro-optiques des films minces hybrides est effectuée par l'utilisation de la méthode de Sénarmont en régime dynamique présentée dans la Partie III (paragraphe III.D).

Les premières caractérisations sont dédiées à la mise en évidence de la fonctionnalité électro-optique des films minces élaborés. Pour ce faire, les matrices de PMMA à base de SiC 218 recuit à 1400°C permettront d'estimer les coefficients électro-optiques du premier et du second ordre –  $r_e$  et  $B_e$  – et d'optimiser les conditions expérimentales de poling par la détermination de la tension et de la température optimales.

Puis, l'influence de la géométrie de la cellule de mesure sur la réponse électro-optique des composites sera discutée. En particulier, la configuration mécanique et le rôle de la couche d'espaceur d'air seront évalués, permettant d'apporter des éléments qualitatifs sur l'origine électronique et/ou mécanique de la réponse électro-optique.

Finalement, une série d'études sur l'effet de la concentration en SiC, l'effet de l'état de surface et de la cristallinité des particules, ainsi que sur l'influence de la nature de la matrice hôte sur la réponse électro-optique des films minces sera menée. Ces études systématiques doivent contribuer à une meilleure compréhension de l'effet électro-optique dans le système hybride SiC/polymère.

### IV.D.1. FONCTIONNALITE ELECTRO-OPTIQUE DES FILMS MINCES

Afin d'évaluer la réponse EO des films minces hybrides, les échantillons PM60 incluant le polymère seul et PM1814A incluant la nanopoudre SiC 218/1400°C (1% en masse) sont étudiés<sup>7</sup>. Les amplitudes  $V^\Omega$  et  $V^{2\Omega}$  (expressions III-31), associées aux intensités modulées  $I_\Omega$  et  $I_{2\Omega}$  incidentes sur la photodiode sont illustrées Figure IV-45 et Figure IV-46 en fonction de l'amplitude de modulation  $V_m$ . Celles-ci sont normalisées par rapport à l'intensité incidente représentée par la tension  $V^0$ . La fréquence de modulation utilisée correspond à  $f = \Omega / 2\pi = 1 \text{ kHz}$ . Les mesures sur les films non orientés sont comparées à celles effectuées sur les films orientés par la procédure de poling par électrode (paramètres correspondants : température de 135°C et champ électrique de 15V/ $\mu\text{m}$  appliqué pendant 30 minutes sur le film).

<sup>7</sup> cf. Tableau IV-9

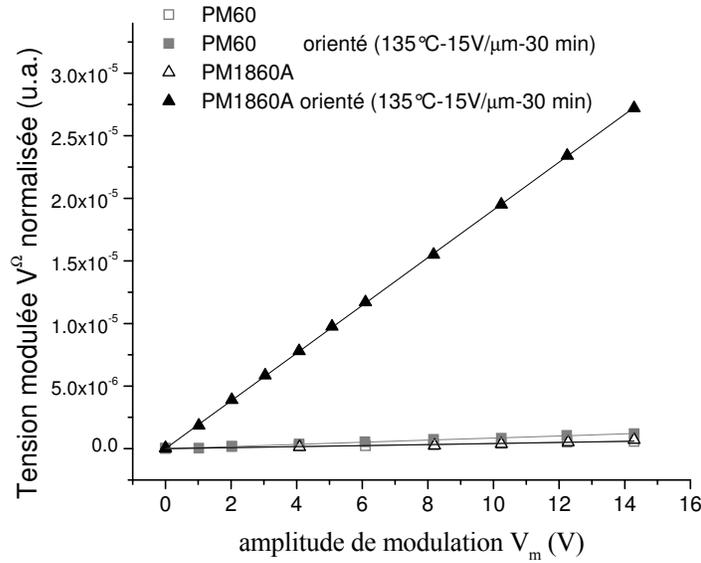


Figure IV-45 : Tension modulée au premier ordre – échantillons PM60 et PM1814A (1% SiC)

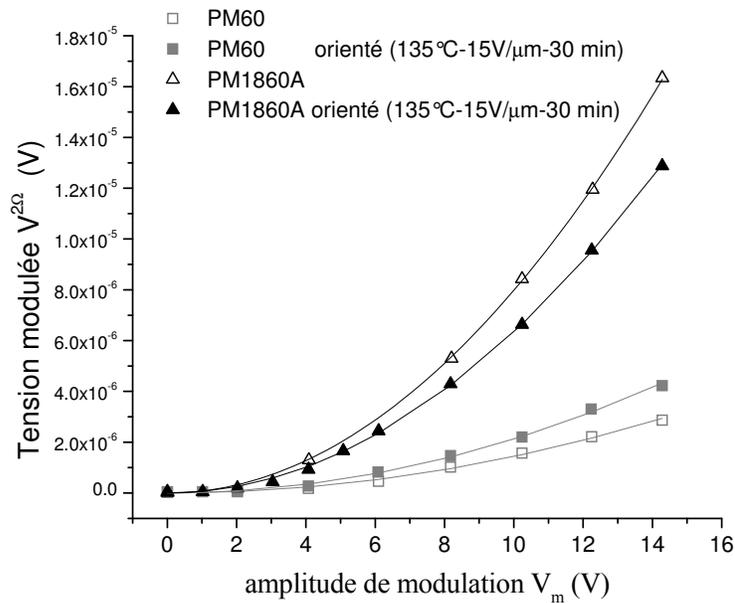


Figure IV-46 : Tension modulée au deuxième ordre – échantillon PM60 et PM1814A (1% de SiC)

Les courbes expérimentales montrent que la tension  $V^\Omega (V_m)$  suit un comportement linéaire alors que  $V^{2\Omega} (V_m)$  a une dépendance quadratique, en accord avec l'approche théorique développée dans la partie III. A partir de l'ajustement des courbes expérimentales par les fonctions  $f_1 (V_m)$  et  $f_2 (V_m)$ , les coefficients EO effectifs des films minces sont déterminés.

IV.D.1.a. Paramètres électro-optiques du premier ordre  $r_e$ 

Les paramètres associés aux deux échantillons PM60 et PM1814A sont reportés Tableau IV-10 pour les films non-orientés et orientés par poling.

	$r_e$ (pm/V)	
	non orientés	Orientés
PM60	0.10 ± 0.01	<b>0.20 ± 0.02</b>
PM1814A	0.11 ± 0.02	<b>5.11 ± 0.49</b>

**Tableau IV-10 : Paramètre effectif du premier ordre  
du système PMMA-SiC218/1400°C (1%)**

Les résultats montrent l'obtention d'un coefficient Pockels effectif de l'ordre de 5 pm/V pour le film orienté incorporant les nanoparticules de SiC, celui-ci étant estimé à environ 0.1 pm/V dans les films non orientés et dans le film de PMMA seul. Ces résultats montrent d'une part l'effet de l'incorporation des nanoparticules de SiC sur la réponse EO linéaire du système composite SiC/polymère, et d'autre part illustrent la nécessité de la procédure d'orientation par poling afin d'obtenir un effet macroscopique important. On note ici que le coefficient effectif de 5.11 pm/V obtenu pour le film PM1814A est supérieur à la valeur de 2.7 pm/V associée aux guides d'ondes de SiC cristallin (3C-SiC) [Tang91]. Ce paramètre représente de même une valeur significative par rapport aux systèmes hybrides à matrice polymère dopée par des molécules à fortes hyperpolarisabilités quadratiques [Anestopoulos04].

## IV.D.1.b. Optimisation des paramètres expérimentaux de poling

La procédure de poling conditionne l'équilibre d'orientation du système et permet d'induire la non-centrosymétrie macroscopique. Compte tenu de l'expression de la probabilité qu'un dipôle moléculaire soit aligné avec le champ électrique statique de poling (cf. Partie 1 et Annexe 1) :

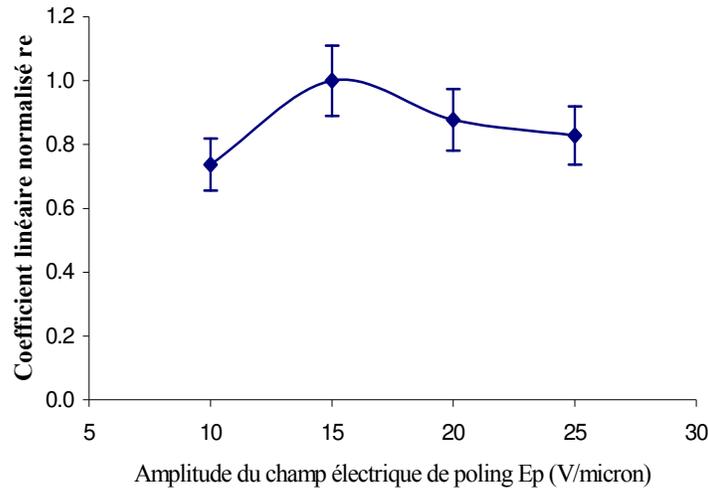
$$p(\theta) = p_0 e^{\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}_p}{kT_p}}$$

Deux grandeurs peuvent être optimisées pour déterminer le couple optimum champ électrique de poling  $E_p$  et température de poling  $T_p$ . Cette procédure revient à trouver le compromis entre l'orientation induite par l'application du champ électrique (facilitée par une température de poling élevée) et l'agitation thermique contre-balançant cet effet.

L'optimisation des paramètres expérimentaux ( $\vec{E}_p$ ,  $T_p$ ) est illustrée sur le film mince PM1814A pour différents cycles de poling. Entre chaque mesure effectuée par la méthode de Sénarmont, l'échantillon est chauffé à 150°C pendant 15 minutes, afin de permettre une relaxation de l'orientation. La durée du poling est fixée à 30 minutes, après avoir vérifié une saturation du coefficient effectif linéaire  $r_e$  pour une durée supérieure.

➤ *Effet du champ de poling  $\vec{E}_p$*

Afin de déterminer la tension  $V_p$  permettant l'application du champ électrique de poling  $\vec{E}_p$  optimal, les cycles sont effectués à une température constante  $T_p = 135^\circ\text{C}$ . L'évolution du coefficient linéaire effectif normalisé est présentée Figure IV-47 en fonction du champ électrique de poling  $E_p$ .



**Figure IV-47 : Effet de la tension de poling sur le coefficient  $r_e$  des films minces à base de PMMA**

Les mesures révèlent un coefficient EO effectif  $r_e$  maximal pour un champ électrique de 15 V/ $\mu\text{m}$ . Ce champ électrique permet une orientation optimale des films à base de PMMA à la température de 135°C.

➤ *Effet de la température de poling  $T_p$*

La Figure IV-48 présente le coefficient linéaire effectif  $r_e$  normalisé, en fonction de la température de poling  $T_p$  et pour un champ électrique constant de 15 V/ $\mu\text{m}$ .

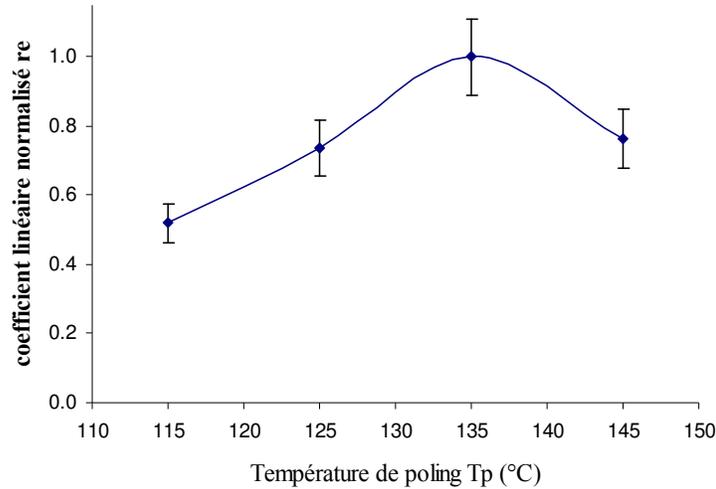


Figure IV-48 : Effet de la température de poling sur le coefficient  $r_e$  des films minces à base de PMMA

La température optimale de poling se situe autour de 135°C. Cette température, supérieure à la température de transition vitreuse du PMMA ( $T_g = 105 - 125^\circ\text{C}$ ), permet une mobilité optimale des chaînes polymères sous l'effet du champ électrique appliqué. Au-dessous de  $T_p = 135^\circ\text{C}$ , la viscosité du polymère augmente et, bien que celui-ci reste ramolli, le champ électrique appliqué ne permet pas une orientation efficace des chromophores. La diminution du paramètre effectif pour les températures supérieures est due à l'agitation thermique devenant prépondérante.

Les paramètres de poling  $T_p = 135^\circ\text{C}$  et  $E_p = 15 \text{ V}/\mu\text{m}$  seront dès lors utilisés pour tous les composites élaborés à partir du PMMA. L'utilisation de ces conditions de poling permet d'obtenir un coefficient linéaire optimisé. La visualisation à l'oscilloscope de l'intensité transmise par le montage révèle alors une modulation à la fréquence  $\Omega$  en phase avec la tension  $V_\Omega(t) = V_m \sin \Omega t$  appliquée sur l'échantillon (Figure IV-49).

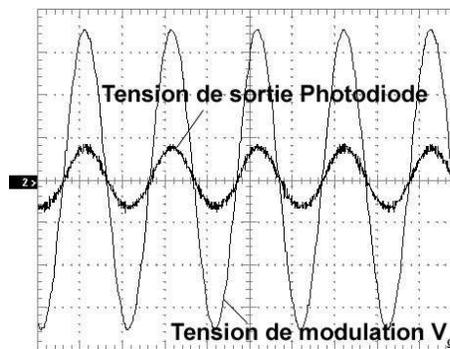


Figure IV-49 : Capture d'écran d'oscilloscope (PMMA/1% SiC 218/1400°C)

( $f=1\text{kHz}$ ,  $V_m=16 \text{ V}$  – CH1(Photodiode)=2mV/div, CH2( $V_\Omega$ )=5V/div, 500 $\mu\text{s}$ /div)

IV.D.1.c. Paramètres électro-optiques du second ordre  $B_e$

Le Tableau IV-11 reporte les paramètres  $B_e$  associés aux échantillons PM60 et PM1814A non orientés et orientés par la procédure de poling.

	$B_e$ (pm/V <sup>2</sup> )	
	non orientés	orientés
PM60	2.29 ± 0.25	<b>3.37 ± 0.37</b>
PM1814A	17.32 ± 1.66	<b>13.75 ± 1.37</b>

**Tableau IV-11 : Paramètres effectifs du second ordre du système PMMA-SiC218/1400°C (1%)**

Les paramètres effectifs du second ordre dépendent faiblement du poling, en accord avec l'existence de l'effet quadratique dans les matériaux centrosymétriques et non-centrosymétriques. Le coefficient du second ordre du film PMMA seul est estimé à environ 3 pm/V<sup>2</sup>, c'est à dire trois ordres de grandeur supérieur aux résultats issus de la littérature évaluant la contribution EO pure à environ 10<sup>-3</sup> pm/V<sup>2</sup> dans ce même matériau [Kim83, Hartig95]. Pour expliquer cette différence, il est nécessaire de noter que les paramètres EO effectivement mesurés correspondent ici aux paramètres effectifs définis dans la Partie I (paragraphe I.B.2). Ces paramètres incluent les effets EO directs (effets Pockels et Kerr d'origine électronique), mais aussi les effets élasto-optiques indirects (d'origine mécanique et désignés par « *el* ») :

$$\begin{cases} r_e \equiv \tilde{r}_e = r_e + r_e^{el} \\ B_e \equiv \tilde{B}_e = B_e + B_e^{el} \end{cases}$$

Les effets indirects traduisent le couplage entre la variation d'indice de réfraction et les déformations du milieu induites par l'application du champ électrique. Le coefficient effectif  $B_e$ , élevée pour le film de PMMA, permet de conclure sur la présence de contributions élasto-optiques importantes. Le paragraphe ci-dessous se propose d'évaluer de façon qualitative ces contributions élasto-optiques en considérant la géométrie de la cellule de mesure.

## IV.D.2. CONTRIBUTIONS ELASTO-OPTIQUES

### IV.D.2.a. Mesures en fréquence

Afin de révéler la présence des contributions élasto-optiques, la mesure des coefficients EO pour différentes fréquences de modulation  $V_{\Omega}(t) = V_m \sin \Omega t$  est effectuée sur le film PM1814A orienté. Les courbes expérimentales correspondantes ont été corrigées à l'aide de la fonction instrumentale (III-43) déterminée au cours de la Partie III (paragraphe III.D.6). Dans le cadre de cette étude, la gamme de fréquence accessible correspond au domaine basse fréquence 0.001-120 kHz. Les Figure IV-50 et Figure IV-51 présentent l'évolution en fréquence des paramètres  $r_e$  et  $B_e$  corrigés.

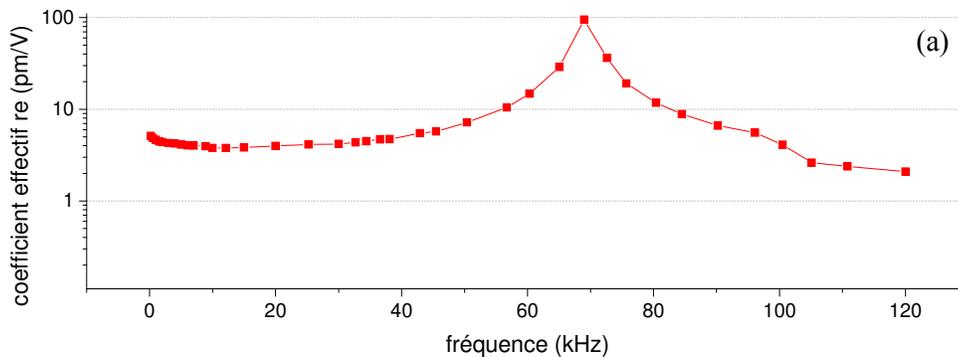


Figure IV-50 : Evolution en fréquence du paramètre  $r_e$  (PM1814A)

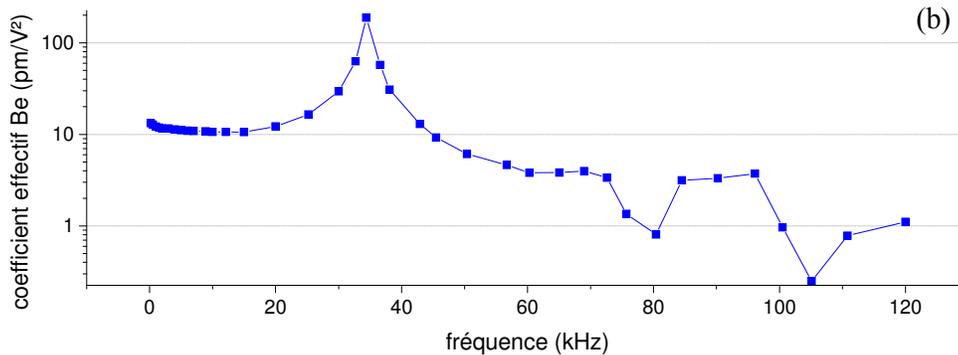


Figure IV-51 : Evolution en fréquence du paramètre  $B_e$  (PM1814A)

Ces mesurent montrent qu'il existe une fréquence de résonance  $f_r^{\Omega} = 69$  kHz détectée sur  $I_{\Omega}$  (paramètre  $r_e$ ) et une contribution  $f_r^{2\Omega} = 34.4$  kHz détectée sur  $I_{2\Omega}$  (paramètre  $B_e$ ). Compte tenu de la faible valeur des fréquences impliquées, cette résonance est attribuée à une vibration mécanique du système sandwich ITO/composite/air/ITO sous l'action du champ électrique. Cette première observation, associée au fait que la fréquence de modulation

principalement utilisée dans cette étude (1 kHz) est inférieure aux résonances mécaniques du système, permet de confirmer la présence de contributions élasto-optiques dans la réponse EO totale des échantillons.

De plus, pour une fréquence de modulation  $\Omega$  supérieure à  $f_r^\Omega$ , le paramètre effectif du premier ordre  $r_e$  reste sensiblement constant jusqu'à 90 kHz, puis diminue sensiblement. A l'opposé, pour  $\Omega > f_r^{2\Omega}$ , le paramètre du second ordre  $B_e$  voit sa valeur chuter de façon importante, passant de 13 pm/V<sup>2</sup> avant la résonance à 1 pm/V<sup>2</sup> pour une fréquence de 120 kHz. Ces observations suggèrent que les effets élasto-optiques ont une influence critique sur le paramètre du second ordre  $B_e$ .

➤ *Mesures interférométriques de l'épaisseur d'air sous champ électrique*

Pour confirmer ces hypothèses, une mesure interférométrique de l'épaisseur de la couche d'air en fonction de la tension appliquée aux bornes de l'échantillon a été menée. Pour ce faire, l'échantillon monté sur son support en configuration sandwich est placé sous l'interféromètre et une tension continue est appliquée à ses bornes. Le chemin optique ( $d_a.n$ ) dans la couche d'espaceur d'air est alors estimé en fonction de l'amplitude de la tension appliquée. La Figure IV-52 présente l'évolution de l'épaisseur relative de la couche d'espaceur pour l'échantillon PM1814A.

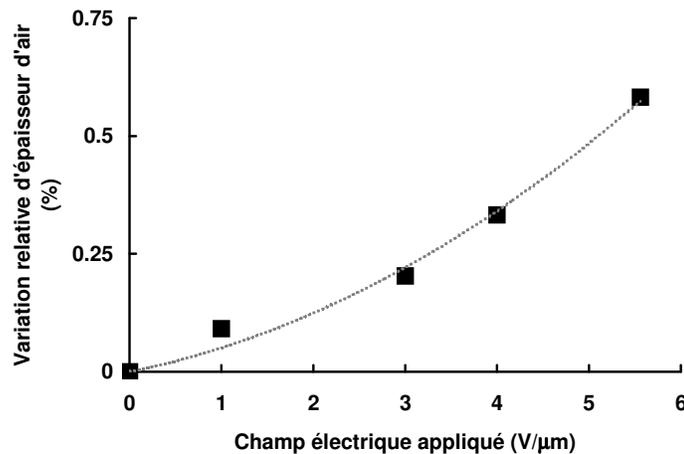


Figure IV-52 : Variation relative du chemin optique dans la couche d'air en fonction de la tension appliquée

Une dépendance quadratique est observée, avec des variations relatives d'épaisseur  $\Delta d_a / d_a$  atteignant environ 0.6% par application de tensions statiques de l'ordre de grandeur des amplitudes  $V_m$  appliquées sur les échantillons pendant la caractérisation EO. Ces

observations permettent de conclure sur une contribution dominante au second ordre des effets élasto-optiques (électrostriction et attraction des électrodes).

Ceci conduit à analyser la géométrie de l'échantillon, en particulier, le rôle de l'espaceur et les contraintes mécaniques inhérentes à la structure de la cellule utilisée pour les mesures EO.

#### IV.D.2.b. Mesures sur le système modèle PMMA/DR1

Pour évaluer l'influence de la géométrie sur la réponse EO des films, une mesure est effectuée sur un film constitué du système modèle PMMA dopé par la molécule de N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline<sup>8</sup> ou disperse red 1 (DR1). Ce système largement caractérisé dans la littérature apportera ainsi une référence sur les mesures effectuées au cours de ce travail.

Pour ce faire, 2% en masse de DR1 sont dissout dans le chloroforme, puis 60 mg/ml de PMMA sont ajoutés. La solution est alors utilisée pour le dépôt par spin-coating du film en utilisant les mêmes paramètres expérimentaux que pour les composites SiC/polymère. Le film mince a ensuite été placé sur son support à 45° à bride pour être utilisé en configuration sandwich avec l'air comme espaceur. Les paramètres du film réalisé sont présentés Tableau IV-12.

	Concentration en DR1 % en masse	$d_f$ (nm)	Indice de réfraction $n_o$	$d_a$ ( $\mu\text{m}$ )
PMDR1B	2 %	466 $\pm$ 23	1.58 $\pm$ 0.01	10.2 $\pm$ 0.2

Tableau IV-12 : Propriétés physiques du film mince PMMA-DR1

L'échantillon non orienté et orienté par poling (130°C - 30 min - 15 V/ $\mu\text{m}$ ) est alors caractérisé par la méthode de Sénarmont en régime dynamique. Les paramètres EO correspondants sont reportés Tableau IV-13.

	$r_e$ (pm/V)		$B_e$ (pm/V <sup>2</sup> )	
	Non orienté	Orienté	Non orienté	Orienté
<b>PM60</b>	0.10 $\pm$ 0.01	<b>0.20 <math>\pm</math> 0.02</b>	2.29 $\pm$ 0.25	<b>3.37 <math>\pm</math> 0.36</b>
<b>PMDR1B</b>	0.59 $\pm$ 0.07	<b>5.24 <math>\pm</math> 0.55</b>	2.82 $\pm$ 0.36	<b>1.57 <math>\pm</math> 0.21</b>

Tableau IV-13 : Coefficients électro-optiques du film PMMA-DR1

Les coefficients estimés sont comparés aux mesures sur le système PMMA dopé par la molécule de DR1 issues de la littérature [Singer87, Kusyk90]. Dans les deux travaux cités, les

<sup>8</sup> Fournie par Aldrich

échantillons présentent une structure de film mince déposé sur substrat d'ITO, avec une seconde électrode évaporée directement sur la couche PMMA/DR1, sans espaceur. Dans la plupart des cas, ce sont les susceptibilités non linéaires  $\chi_{ijk}^{(2)}$  et  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  qui ont été estimées. Néanmoins, pour faciliter les comparaisons, nous avons effectué une estimation des paramètres effectifs  $r_e$  et  $B_e$ , en précisant dans chaque cas si les paramètres déduits comportent les effets directs seuls (contributions électroniques « eo ») ou s'ils incluent les contributions élasto-optiques (notée « el »). Pour ce faire, l'utilisation des expressions (I-16) et (I-19), ainsi que l'approximation d'un milieu faiblement orienté permet de déduire l'ordre de grandeur des paramètres EO effectifs. Le Tableau IV-14 reporte les estimations des coefficients EO estimés dans ce travail et pour chaque référence.

% DR1	$T_p$ (°C)	$Ep$ (V/ $\mu$ m)	$r_e$ (pm/V)	$B_e$ (pm/V <sup>2</sup> )	Référence
2%	130	15	$\sim 5$ (eo+el)	$\sim 2$ (eo+el)	Résultats estimés par cette étude
3%	120	37	$\sim 0.35$ (eo)	$\sim 10^{-3}$ (eo)	[Kusyk90]
4%	100	37	$\sim 2$ (eo+el)*	-	[Singer87]

**Tableau IV-14 : Coefficients électro-optiques du système PMMA-DR1 mesurés dans la littérature**

(\* fréquence de modulation de 35 kHz)

➤ *Résultats au premier ordre*

Les résultats montrent que le paramètre  $r_e$  mesuré dans cette étude est supérieur d'un ordre de grandeur à la contribution purement électronique estimée par Kusyk et al. Bien que les paramètres de poling soient différents pour cette étude, une telle observation met en avant le rôle joué par la géométrie du système, que ce soit au travers de la présence d'un espaceur ou lié aux contraintes mécaniques de la cellule.

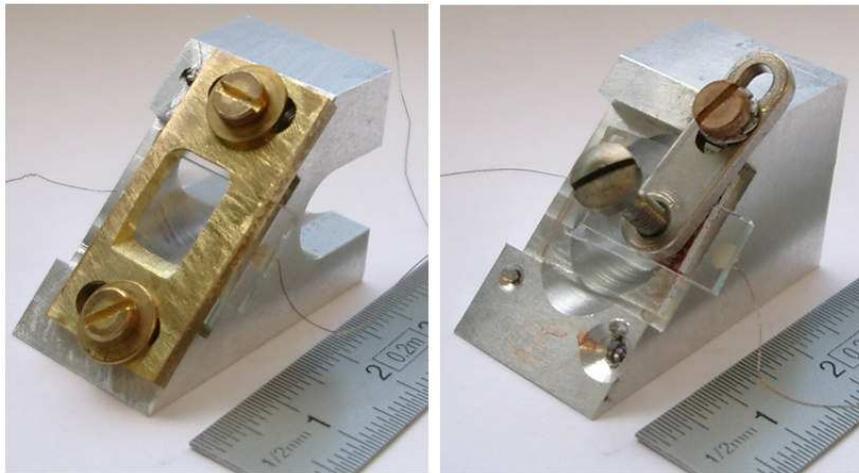
La valeur de  $r_e$  de 5 pm/V est du même ordre de grandeur que celle estimée par Singer et al. incluant les contributions mécaniques (effet piézo-optique). On notera cependant que pour cette référence, les conditions de poling (37 V/ $\mu$ m,  $T_p = 100^\circ\text{C}$ ) et la fréquence de modulation utilisée (35kHz contre 1kHz dans ce travail) influencent le paramètre mesuré. De plus, Morichère et al. [Morichère91] ont montré qu'une température de poling de  $100^\circ\text{C}$  est insuffisante pour orienter une majorité de molécules de DR1, pouvant expliquer la valeur plus faible obtenue par Singer et al. Ces derniers mettent en évidence un possible écrantage du champ de polarisation par la présence de charges piégées à l'interface métal-polymère. L'utilisation de l'espaceur peut alors contribuer à une réponse linéaire forte, en limitant cet effet.

➤ *Résultats au second ordre*

De la même façon que pour l'échantillon de PMMA seul, la contribution au second ordre estimée dans cette étude pour l'échantillon incluant le DR1 est très supérieure à celle observée dans la littérature ( $B_e = 2 \text{ pm/V}^2$  contre  $10^{-3} \text{ pm/V}^2$  pour Kusyk et al.). Cette observation indique une contribution importante des effets élasto-optiques liés à la géométrie utilisée, principalement au travers de deux paramètres que sont le système de serrage du film mince et la présence de l'espaceur. Les paragraphes suivants vont permettre d'évaluer l'influence de ces deux paramètres.

IV.D.2.c. Influence du système de serrage

Pour comprendre l'influence du système de serrage sur la réponse EO des films minces, deux configurations ont été testées. La première correspond au système à bride utilisé jusqu'à présent et défini Partie II (paragraphe II.E.1.a). Dans le second cas, la bride est remplacée par une simple vis exerçant une pression ponctuelle au dos de la seconde électrode d'ITO. Les deux systèmes sous forme sandwich ITO/composite/air/ITO sont présentés Figure IV-53.



*Figure IV-53 : Supports à bride (gauche) et à vis (droite)*

Les mesures sont effectuées à l'aide du film orienté par poling PM1814A (PMMA + 1% de SiC 218 recuit à 1400°C). La Figure IV-54 compare les paramètres effectifs du premier et du second ordre dans le cas du système à bride et dans celui du système à vis.

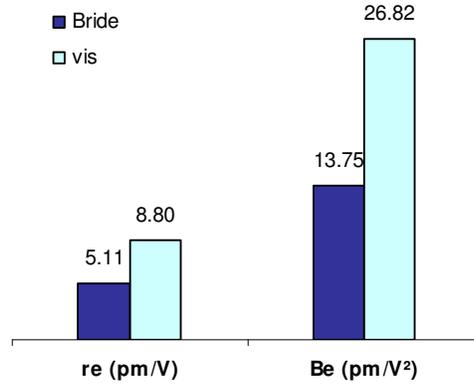


Figure IV-54 : Influence du support sur la modulation électro-optique

On constate que l'utilisation du support à vis conduit à deux paramètres effectifs plus importants: le paramètre  $r_e$  subit une augmentation de l'ordre de 70 % alors que le paramètre du second ordre  $B_e$  voit sa valeur quasiment doubler. Il s'avère d'autre part que le montage à vis ne permet pas un contrôle rigoureux de la pression exercée sur la cellule. De ce fait, on observe que le paramètre  $B_e$  peut subir de fortes variations en fonction des échantillons (jusqu'à un ordre de grandeur) à cause de conditions de serrage différentes, alors que cet effet reste limité sur le paramètre  $r_e$ . Le taux de variation de  $B_e$  peut conduire à ce que la réponse EO de la cellule soit principalement dominée par une modulation à  $2\Omega$  (Figure IV-55).

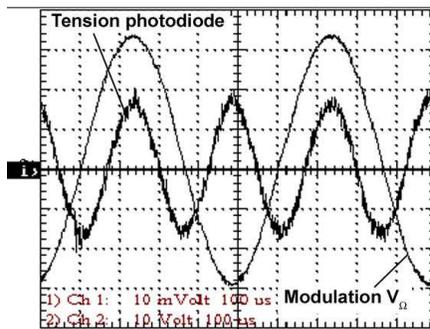


Figure IV-55 : Modulation à la fréquence double

Cette augmentation de la réponse EO au second ordre peut ainsi être attribuée à des contributions élasto-optiques fortes (électrostriction et attraction des électrodes). Ces contributions élasto-optiques sont d'autant plus fortes que le serrage est faible. Lorsque la seconde électrode est peu contrainte par la pression (support à vis ou vis desserrée), les effets mécaniques deviennent prépondérants (oscillations possibles) et le second ordre domine. Cet effet est aussi facilité par la présence de la couche d'espaceur d'air, qui limite les contraintes sur

la surface du film polymère dans la zone utile (la Figure IV-56 présente une vue détaillée du système sandwich, mettant en évidence les zones sous contrainte par le serrage de la seconde électrode).

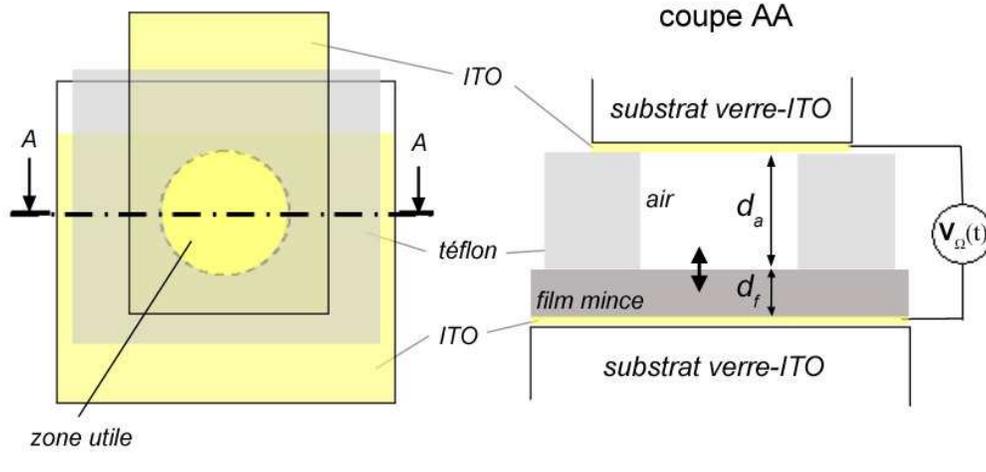


Figure IV-56 : Schéma du dispositif sandwich ITO/composite/air/ITO

En revanche, un serrage efficace impose au système des conditions aux limites importantes au niveau des électrodes. C'est le cas pour le système de support utilisant une bride plane qui génère une pression plus homogène sur la zone utile. L'amplitude des déformations induites par effet électrostrictif et particulièrement par la force d'attraction entre les électrodes d'ITO est alors limitée, contribuant faiblement à la réponse EO du système.

De ce fait, le paramètre effectif du second ordre  $B_e$  est très sensible aux conditions de serrage. Les différents échantillons caractérisés sur le support à bride à 45° peuvent donc présenter des coefficients sensiblement différents, témoignant de conditions de serrages variables.

#### IV.D.2.d. Influence de l'espaceur

Au cours de la mise au point du modulateur, il a été nécessaire d'introduire une couche d'espaceur (air), afin de permettre les étapes de recuit thermique et de poling par électrodes. De ce fait, l'interface film mince/air reste libre (pas de contact avec l'électrode) et permet l'apparition de charges de surface suite à une polarisation de la couche organique. Cet effet pourrait entraîner une forte contribution piézo-optique pour les films orientés. L'influence de la couche d'espaceur est donc susceptible de se manifester principalement au premier ordre. Cette contribution linéaire augmenterait sensiblement le coefficient effectif  $r_e$ . Le fait que l'effet linéaire reste faible dans la couche de PMMA seul peut être compatible avec une augmentation

significative de la polarisation de la couche orientée par l'incorporation des nanoparticules de SiC.

Pour vérifier cette hypothèse, une mesure par spectroscopie de relaxation diélectrique est effectuée sur un film PM60 non dopé par SiC, et sur le film PM1814A dopé à 1%, tous deux montés sur leur support à 45° avec une couche d'espaceur d'air. Les spectres ont été réalisés sur un spectromètre large-bande Novocontrol, équipé d'un dispositif Solartron S11260 associé à un convertisseur diélectrique large-bande (BDC) permettant les mesures d'impédance et de constante diélectrique dans une gamme de fréquence de 0.1 Hz à 10 MHz. Les échantillons sandwich sont reliés à l'appareil de mesure par leurs électrodes d'ITO sans être démontés de leur support à 45°. La Figure IV-57 présente les mesures de la partie réelle  $\varepsilon'(\omega)$  de la constante diélectrique  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$  pour les échantillons non orientés et orientés par poling<sup>9</sup>.

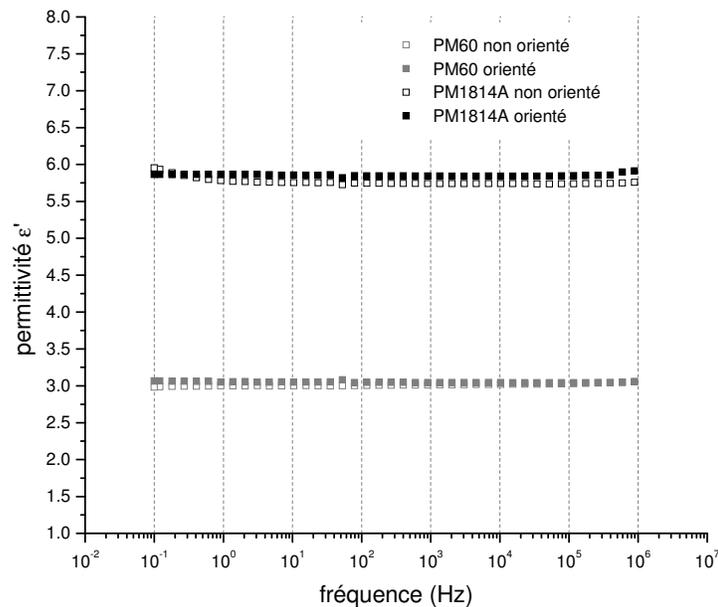


Figure IV-57 : Partie réelle de la constante diélectrique des films non-orientés et orientés

On constate une valeur constante sur la gamme de fréquence considérée, avec l'absence de relaxations diélectriques. Le film de PMMA seul présente une valeur proche de  $\varepsilon' = 3$ , en accord avec la constante théorique du PMMA et avec les valeurs mesurées expérimentalement [Elshahawy99]. Le composite PM1814A présente un comportement similaire avec une valeur plus élevée de la constante diélectrique (5.8) due à l'incorporation des particules de SiC de forte permittivité [Kassiba00]. Compte tenu des faibles concentrations en SiC, cet accroissement

<sup>9</sup> Loin des fréquences de relaxation diélectrique, la partie imaginaire  $\varepsilon''$  demeure voisine de  $10^{-3}$  pour les échantillons présentés.

important de la permittivité du composite hybride ne peut pas être déduit d'une estimation de la constante diélectrique effective à partir des fractions volumiques de chaque constituant. La valeur importante mesurée provient des polarisations aux interfaces entre le polymère et les nanoparticules de SiC.

La valeur de la constante diélectrique ne subit pas de modification importante entre les films non orientés et orientés. Ainsi, l'effet linéaire observé dans les échantillons orientés incluant les nanoparticules de SiC ne peut pas être attribué qu'à la seule augmentation de la polarisation linéaire, induisant un fort effet piézo-optique. La modulation EO linéaire observée semble ainsi liée principalement à un effet EO direct, éventuellement couplé à une contribution piézo-optique. Ces observations mettent ainsi en évidence le rôle de l'incorporation des nanoparticules sur la réponse EO des films minces, dont l'origine principale semble de nature électronique, en accord avec les premières hypothèses issues des mesures effectuées en fonction de la fréquence de modulation.

Par une comparaison avec les résultats issus de la littérature où la seconde électrode est directement déposée sur la couche organique (système PMMA/DR1, paragraphe IV.D.2.b), la présence de la couche d'espaceur semble influencer la réponse linéaire en conférant au poling une réelle efficacité (absence de courant de fuite).

#### IV.D.2.e. Bilan sur l'influence de la géométrie

Les mesures effectuées sur les différentes configurations d'échantillons permettent d'attribuer aux forts coefficients EO du second ordre une origine principalement élasto-optique. En effet, un serrage efficace de la seconde électrode d'ITO entraîne une diminution importante du coefficient effectif  $B_e$ , par une diminution des effets d'attraction des électrodes et d'électrostriction. De plus, des différences importantes du paramètre  $B_e$  d'un échantillon à l'autre peuvent être attribuées aux conditions de serrages. Ces différences pouvant être du même ordre de grandeur que l'effet des paramètres expérimentaux, l'étude se concentrera dorénavant sur la caractérisation du paramètre linéaire  $r_e$ , moins sensible au serrage. Le paramètre  $B_e$  sera néanmoins présenté pour deux séries de films hybrides pour lesquels une attention particulière aura été portée sur les conditions de serrages.

D'autre part, la caractérisation de la polarisation linéaire dans les films orientés et non orientés révèle une contribution principale au premier ordre liée à un effet d'origine électronique (terme Pockels). L'existence d'une polarisation interfaciale entre les particules et le polymère pourrait alors être à l'origine d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux importante. Celle-ci serait rendue d'autant plus forte par la présence de la couche d'espaceur (air), dont l'influence principale correspond à une augmentation de l'efficacité de la procédure de poling en comparaison des systèmes où la seconde électrode est directement déposée sur la couche organique.

Suite aux considérations concernant l'influence de la géométrie sur la réponse EO des échantillons, l'étude se concentre sur la caractérisation des séries de composites en configuration standard (utilisant la bride et l'espaceur d'air) et incorporant différents échantillons de nanopoudres. L'étude doit permettre d'évaluer l'influence de la concentration en particules, ainsi que celle de leur état de surface et leur cristallinité sur la réponse EO des films. La nature de l'interaction avec la matrice hôte sera de plus évaluée par l'utilisation des trois polymères PMMA, PC et PVK. Enfin, la stabilité de la réponse linéaire sera discutée, permettant d'estimer l'efficacité du matériau hybride, en vue d'une application potentielle en tant que modulateur EO.

### IV.D.3. INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

#### IV.D.3.a. Effet de la concentration

##### IV.D.3.a.i) Série SiC 218/1400°C dans PMMA

L'étude est basée sur la mesure des propriétés EO des films PM1814E, PM1814A et PM1814B, présentant des concentrations en SiC de 0.5%, 1% et 2% respectivement. Les paramètres EO au premier et au second ordre sont résumés dans le Tableau IV-15 pour les films orientés et non orientés.

	Concentration en SiC (% en masse)	$r_e$ (pm/V)		$B_e$ (pm/V <sup>2</sup> )	
		non orienté	orienté	Non orienté	Orienté
<b>PM60</b>	-	0.10 ± 0.01	<b>0.20 ± 0.02</b>	2.29 ± 0.25	<b>3.37 ± 0.36</b>
<b>PM1814E</b>	0.5 %	0.52 ± 0.06	<b>2.03 ± 0.21</b>	24.91 ± 2.48	<b>39.27 ± 3.81</b>
<b>PM1814A</b>	1 %	0.11 ± 0.02	<b>5.11 ± 0.49</b>	17.32 ± 1.66	<b>13.75 ± 1.37</b>
<b>PM1814B</b>	2 %	0.24 ± 0.03	<b>5.47 ± 0.58</b>	3.01 ± 0.32	<b>2.76 ± 0.33</b>

Tableau IV-15 : Paramètres électro-optiques effectifs et effet de concentration (PMMA-SiC218/1400°C)

#### ➤ Effet au premier ordre

La Figure IV-58 présente l'évolution du paramètre  $r_e$  en fonction de la concentration en chromophores SiC. Les résultats mettent en évidence une augmentation du coefficient EO linéaire  $r_e$  avec la densité en chromophores SiC (valeur maximale de 5.47 pm/V atteinte pour la concentration de 2%). Cette observation est concordante avec un effet imputable à la présence des particules de SiC, montrant la corrélation entre la teneur en chromophores, et la réponse du matériau.

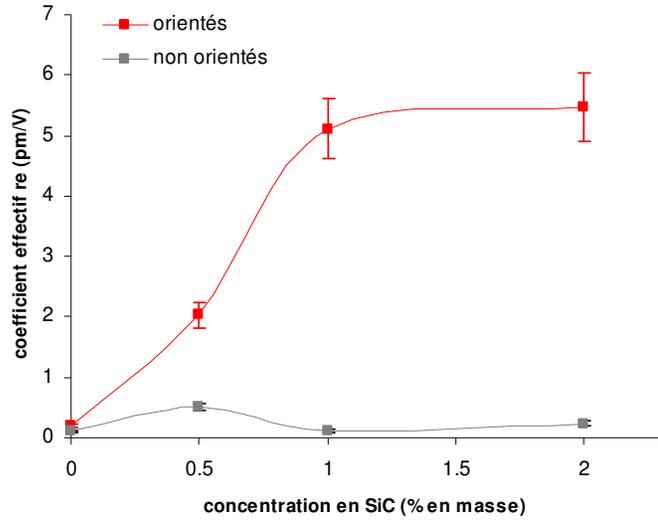


Figure IV-58 : Effet de concentration sur  $r_e$  (PMMA-SiC218/1400°C)

Une mise en parallèle de ces résultats avec la qualité des suspensions initiales utilisées pour le dépôt des films minces est illustrée Figure IV-59 à l'aide des diamètres  $d_s$  des plus petites particules présentes en solution estimés par SCP. Pour référence, le diamètre BET de la nanopoudre initiale est aussi indiqué.

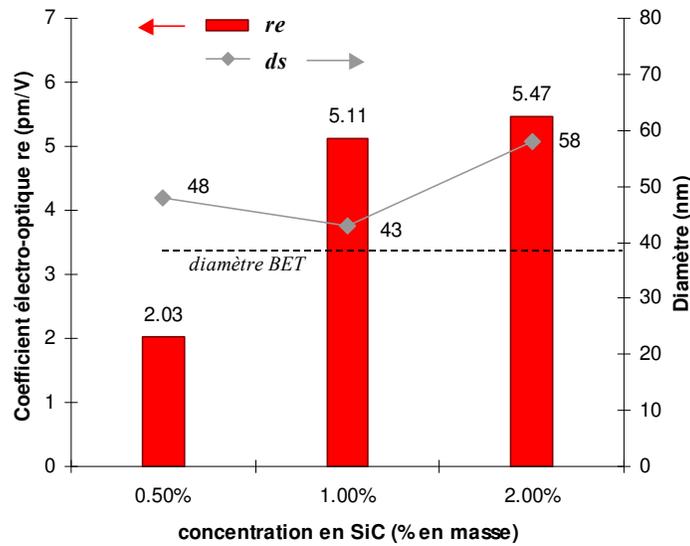


Figure IV-59 : Corrélation entre le diamètre des particules en solution et le coefficient  $r_e$

PMMA-SiC218/1400°C(1% SiC) orienté

On constate que le diamètre des grains en solution reste proche du diamètre BET de la nanopoudre jusqu'à la concentration de 2% de SiC en masse, illustrant l'existence d'une majorité

de nanoparticules isolées. La réponse au premier ordre augmente alors avec la surface associée à la masse de particules incorporée dans le film composite. Le phénomène de saturation pour la concentration de 2% en SiC pourrait être corrélé à l'augmentation significative du diamètre  $d_s$  pour cette concentration. Bien que celui-ci reste inférieur à  $2 \times d_{BET}$ , un début d'agglomération peut néanmoins expliquer son augmentation par la présence d'une population bimodale constituée d'une minorité d'agrégats à deux particules et d'une majorité de particules isolées. Cet aspect sera illustré de façon décisive pour l'échantillon SiC 237 recuit à 1400°C au paragraphe suivant.

➤ *Effet au second ordre*

La Figure IV-60 présente l'évolution du paramètre effectif du second ordre  $B_e$  en fonction de la concentration en SiC.

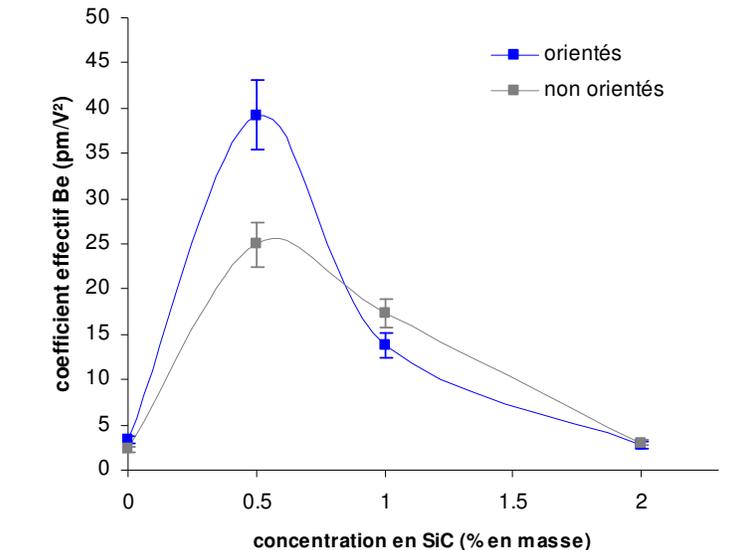


Figure IV-60 : Effet de concentration sur  $B_e$  (PMMA-SiC218/1400°C)

L'évolution du paramètre  $B_e$  montre une valeur maximale atteinte pour une concentration en SiC de l'ordre de 0.5% en masse dans le PMMA. Pour la concentration de 2%, le paramètre du second ordre atteint quasiment la valeur associée au polymère seul. Compte tenu de l'influence du serrage sur la réponse au second ordre (cf. Paragraphe précédent), le paramètre  $B_e$  peut présenter une dispersion significative en fonction des échantillons. Néanmoins, cette évolution pourrait indiquer une réelle tendance. La considération des films à base de SiC 237 présentée ci-dessous apportera des éléments supplémentaires sur ce point.

IV.D.3.a.ii) Série SiC 237/1400°C dans PMMA

De la même façon que pour l'échantillon SiC 218 recuit à 1400°C, la série incluant l'échantillon SiC 237/1400°C a été étudiée à différentes concentrations. Les résultats expérimentaux sont présentés Tableau IV-16.

	Concentration en SiC (% en masse)	$r_e$ (pm/V)		$B_e$ (pm/V <sup>2</sup> )	
		non orienté	orienté	Non orienté	Orienté
<b>PM60</b>	-	0.10 ± 0.01	<b>0.20 ± 0.02</b>	2.29 ± 0.25	<b>3.37 ± 0.36</b>
<b>PM3714E</b>	0.5 %	0.32 ± 0.03	<b>4.76 ± 0.48</b>	10.62 ± 1.09	<b>11.56 ± 1.16</b>
<b>PM3714A</b>	1 %	0.20 ± 0.02	<b>7.59 ± 0.74</b>	7.57 ± 0.79	<b>11.04 ± 1.13</b>
<b>PM3714B</b>	2 %	0.06 ± 0.01	<b>2.29 ± 0.22</b>	2.70 ± 0.27	<b>4.26 ± 0.44</b>

Tableau IV-16 : Paramètres EOs effectifs et effet de concentration (PMMA-SiC237/1400°C)

➤ Effet au premier ordre

La Figure IV-61 présente l'évolution en concentration du paramètre  $r_e$  pour les films de PMMA dopés par SiC 237 recuit à 1400°C.

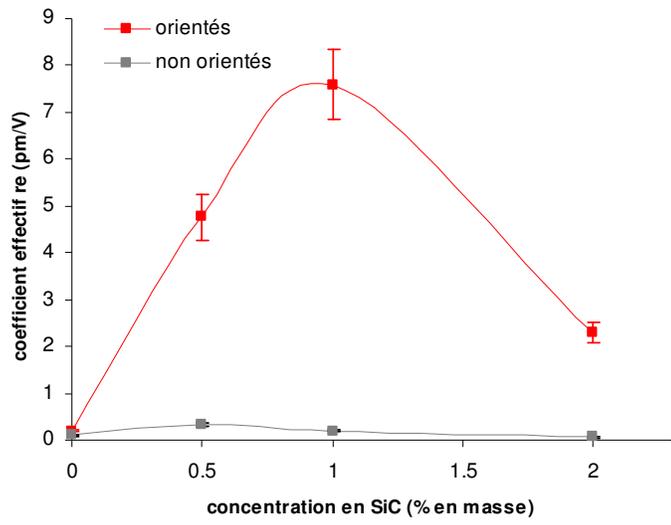


Figure IV-61 : Effet de concentration sur  $r_e$  (PMMA-SiC237/1400°C)

On constate que l'effet maximal observé correspond à un coefficient linéaire effectif de 7.59 pm/V pour une concentration en SiC de 1%. Comparée à la valeur de 5.11 pm/V dans le cas du film mince incluant l'échantillon 218 recuit à 1400°C, ce résultat met en avant une réponse EO améliorée par l'utilisation de l'échantillon 237, dans PMMA. Cet aspect sera discuté au cours des paragraphes suivants.

D'autre part, pour une concentration en SiC de 2%, on constate une chute brutale de la réponse linéaire du matériau. Cette diminution de  $r_e$  peut s'expliquer en considérant les propriétés de la solution initiale SiC/polymère/solvant utilisée pour le dépôt du film mince. La Figure IV-62 présente l'évolution du paramètre EO effectif du premier ordre du film orienté en fonction de la concentration, de même que l'évolution du diamètre moyen  $d_s$  représentatif de la classe de taille majoritaire des particules en solution.

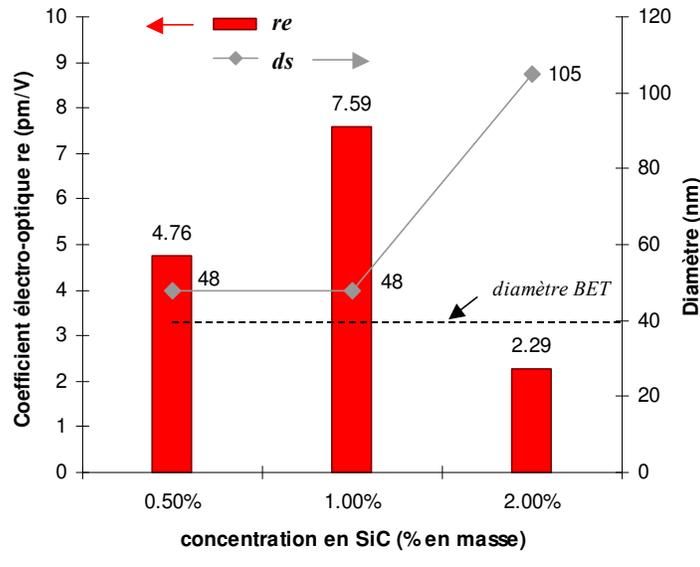


Figure IV-62 : Corrélation entre les diamètres des particules en solution et le coefficient  $r_e$

PMMA-SiC237/1400°C(1% SiC) orienté

On constate que la diminution du coefficient effectif pour la concentration de 2% en SiC, correspond à une augmentation importante du diamètre  $d_s$ . Ces résultats permettent de mettre en évidence une corrélation entre l'agglomération au sein de la solution initiale SiC/polymère/solvant sonifiée et la réponse EO du film déposé. Ce résultat met en évidence un effet électro-optique linéaire dominé par les effets d'interfaces.

➤ *Effet au second ordre*

La Figure IV-63 présente l'évolution du paramètre  $B_e$  effectif mesuré sur les films minces PMMA-SiC237/1400°C en fonction de la concentration en SiC.

L'évolution du paramètre  $B_e$  est similaire à celle observée dans le cas de l'échantillon SiC 218/1400°C. On note que la diminution de la réponse au second ordre avec une concentration supérieure à 0.5% ne s'explique pas par une corrélation avec le phénomène

d'agglomération précédemment décrit, puisque dans le cas du SiC 218, les particules ont été séparées de façon satisfaisante par la procédure de sonification.

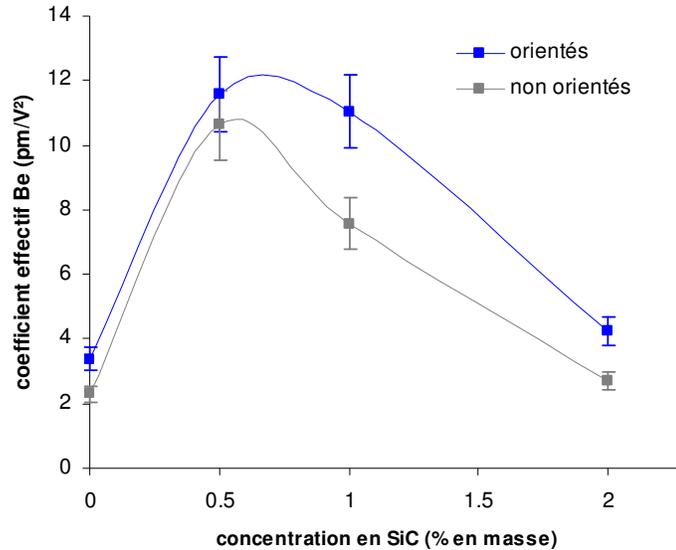


Figure IV-63 : Effet de concentration sur  $B_e$  (PMMA-SiC237/1400°C)

Ainsi, bien que le serrage des films sur leur support puisse induire une grande dispersion du paramètre  $B_e$  en fonction des échantillons, les résultats au second ordre des séries 218/1400°C et 237/1400°C pourraient traduire une réelle évolution de la réponse EO en fonction de la concentration en particules. Compte tenu de l'origine élasto-optique de la réponse au second ordre, il semble que la concentration en SiC de 0.5% induit une modification des propriétés mécaniques du composite par la présence des nanoparticules de SiC. Le volume libre, lié à la présence des nanoparticules peut être à l'origine de ces modifications, permettant un couplage optimum avec les déformations du film mince pour une concentration de 0.5% en SiC. Des observations similaires sont décrites dans la littérature pour une matrice de polycarbonate dont les propriétés mécaniques sont modifiées par l'incorporation de nanoparticules de SiC [Böhning03]. Compte tenu des expressions des contributions élasto-optiques au second ordre (Partie 1, paragraphe I.B.2.b), une différence des propriétés élastiques du film, en particulier une modification des composantes du tenseur de rigidité  $c_{ijkl}$ , peut expliquer les différences observées sur le paramètre  $B_e$  en fonction de la concentration.

#### IV.D.3.a.iii) Bilan de l'effet de concentration

Les mesures effectuées sur les deux types de films minces mettent en évidence le lien entre la réponse EO linéaire des composites (coefficient  $r_e$ ) et l'incorporation des particules de

SiC. De plus, une forte corrélation entre la réponse linéaire et la surface développée par l'échantillon de nanopoudre au sein du polymère est démontrée. Une perte de surface entre les grains de SiC et le polymère se répercute par une diminution significative de la modulation EO, illustrant le rôle des polarisations d'interface sur l'ampleur de l'effet EO dans les matrices hybrides.

#### IV.D.3.b. Effet de l'état de surface et de la structure des particules

Les résultats précédents ont permis d'attribuer l'origine de l'effet EO des films minces SiC/polymère aux interfaces, une perte de surface spécifique se traduisant par une diminution notable du paramètre linéaire effectif  $r_e$ . Une étude sur l'influence de l'état de surface des particules sur la réponse EO est alors primordiale pour cibler au mieux les caractéristiques optimales permettant un effet important. Il a été montré (Partie IV.B) qu'un faible écart à la stœchiométrie dans les nanoparticules de SiC affecte principalement la composition de la surface des grains. Nous avons donc choisi d'effectuer une comparaison entre les propriétés des films élaborés à partir de deux nanopoudres de rapports C/Si différents (SiC 218 et 237), ainsi que de poudres brutes et recuites ou présentant une taille et une structure différentes (SiC 260).

##### IV.D.3.b.i) Effet du rapport C/Si

L'étude de l'influence du rapport C/Si des nanoparticules sur la réponse des composites est effectuée sur les films minces orientés incorporant 1% de nanopoudres 218 et 237 recuits à 1400°C (même diamètre BET). Pour cette concentration, les deux films PM1814A et PM3714A ont été déposés à partir de solutions SiC/PMMA/solvant présentant une majorité de particules isolées, comme l'a montré le paragraphe précédent. La Figure IV-64 présente les coefficients linéaires  $r_e$  des deux films PM1814A et PM3714A.

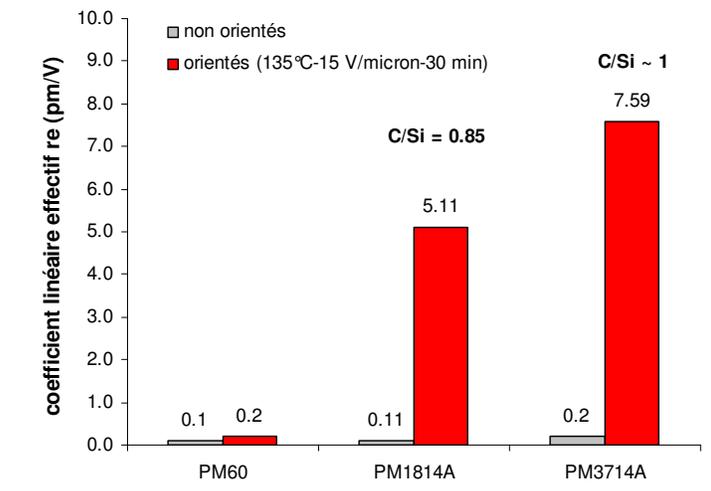


Figure IV-64 : Effet du rapport C/Si sur la réponse linéaire des composites

Comme les résultats des caractérisations sur les nanopoudres l'ont montré, l'état de surface des particules reflète principalement la présence des espèces en excès. Ainsi, l'échantillon 218 riche en silicium possède une surface sensible à l'oxydation. Avec la présence de centres électroniques actifs, la reconstruction de la surface est facilitée. L'échantillon 237, dont la composition est estimée proche de la stœchiométrie, se caractérise néanmoins par la présence d'une phase carbonée excédentaire associées partiellement aux grains de SiC. La présence de liaisons pendantes dans cet environnement de carbone a été démontrée par l'étude RPE. Suivant la nature du polymère hôte et son affinité électronique, les modèles théoriques discutés au cours de la Partie I suggèrent que des gradients de champ électrique sont susceptibles d'induire l'apparition de polarisations interfaciales avec les grains. Cet effet est alors d'autant plus important que la surface de la nanoparticule présente une concentration en centres actifs importante.

A conditions de dispersion quasi équivalentes (c'est à dire sans agglomération marquée), on constate que la réponse EO au premier ordre est supérieure dans le cas de l'échantillon 237 présentant un rapport C/Si proche de 1, ce qui mène aux hypothèses suivantes.

Dans le cas du film à base de SiC 218/1400°C, l'utilisation d'un solvant organique comme le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) induit une diminution de l'état de charge de la surface des particules, réduisant l'activité des grains et leur interaction avec le polymère. Ainsi, bien que l'association des particules avec la matrice induise l'existence de polarisations aux interfaces à l'origine de la réponse EO, ces effets restent limités.

Dans le cas de l'échantillon SiC 237/1400°C, la présence de liaisons pendantes sur des atomes de carbone en surface peut permettre l'apparition de « liaisons chimiques effectives », permettant l'existence de polarisations aux interfaces plus importantes et une augmentation des hyperpolarisabilités quadratiques  $\beta_{JK}$  locales. C'est probablement cette différence dans la nature des interactions électriques ou « liaisons » qui peut expliquer le comportement différent des deux échantillons.

Le coefficient au second ordre  $B_e$ , d'environ 13 pm/V pour le film à base de SiC 218/1400°C, et de 11 pm/V pour celui incluant la nanopoudre SiC 237/1400°C, révèle des contributions élasto-optiques du même ordre de grandeur dans les deux cas. Cette observation exclue une origine mécanique dans la différence observée au premier ordre pour les deux échantillons. Ces considérations permettent d'expliquer l'obtention d'un paramètre effectif linéaire important dans le cas des films élaborés à partir de l'échantillon 237 par rapport à l'échantillon 218, illustrant de ce fait l'influence de l'état de surface des particules de SiC sur l'interaction avec le polymère hôte.

IV.D.3.b.ii) Effet du recuit des nanopoudres

D'après les études par RMN ou DRX, il est démontré que le recuit a pour effet d'induire une meilleure cristallinité des nanopoudres. Parallèlement, une modification de l'état de surface des particules est observé. Ainsi, l'incorporation d'échantillons bruts vise à mettre en évidence l'influence de ces deux aspects sur la réponse EO des composites.

Pour ce faire, le film PM18bsA contenant 1 % de particules de SiC a été caractérisé (non orienté et orienté). Les coefficients EO linéaires effectifs sont présentés Tableau IV-17, de même que les valeurs du film PM1814A incorporant le même échantillon recuit à 1400°C.

	Concentration en SiC (% en masse)	$r_e$ (pm/V)	
		non orienté	orienté
PM18bsA	1 %	0.18 ± 0.02	<b>0.71 ± 0.07</b>
PM1814A	1 %	0.11 ± 0.02	<b>5.11 ± 0.49</b>

Tableau IV-17 : Paramètres électro-optiques des films à base de nanopoudres brutes et recuites à 1400°C

La Figure IV-65 présente les paramètres EO effectifs  $r_e$  pour les films à base de poudre brute et recuite à 1400°C dans le PMMA. Les résultats associés au film PMMA seul sont reportés pour référence. Le diamètre BET de la poudre initiale ainsi que le diamètre  $d_s$  associé à la dimension caractéristique des plus petites particules de la solution initiale SiC/PMMA/solvant sont de même représentés.

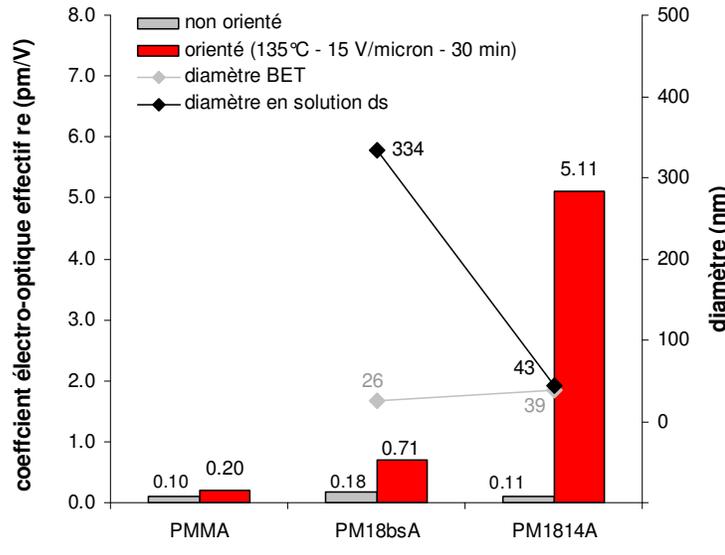


Figure IV-65 : Paramètre électro-optique linéaire  $r_e$  des films à base de SiC 218 dans PMMA

Le paramètre du premier ordre  $r_e$  de l'échantillon incluant la nanopoudre non recuite est très inférieur à celui de l'échantillon incluant la poudre recuite à 1400°C. Une mise en parallèle de ces valeurs avec les dimensions estimées par SCP des particules en solution met en évidence une chute de l'aire des interfaces SiC/polymère, comme l'a présenté le paragraphe IV.D.2.A.iii).

De ce fait, le recuit des nanopoudres permet principalement leur mise en solution et l'obtention de solutions homogènes de nanoparticules isolées. Le recuit s'accompagne d'une modification de l'état de surface des particules, probablement à l'origine de l'agglomération importante des nanopoudres brutes. Des mesures similaires effectuées à partir de l'échantillon 237 traduisent le même comportement. Les coefficients EO linéaires reflètent alors la qualité de la dispersion initiale, illustrant une nouvelle fois la forte corrélation entre la surface spécifique des nanopoudres incorporées dans le polymère et la réponse EO du composite. Ces observations confirment le rôle prépondérant de l'interface sur l'effet EO des films hybrides. L'effet de la cristallinité n'est pas quantifiable à partir de ces résultats.

#### IV.D.3.b.iii) La série SiC 260 : compromis entre taille et état de surface

L'échantillon 260 a été choisi afin d'évaluer l'influence de la taille des particules sur la réponse EO du composite, mais aussi, de part ses propriétés structurales, peut permettre une mise en évidence des effets de l'état de surface et de cristallinité. Pour ce faire, les films PM60bsA à PM6014A incluant 1 % en masse de particules brutes et recuites de 1100 à 1400°C sont caractérisés. Les paramètres EO correspondants sont présentés Tableau IV-18.

	Concentration en SiC (% en masse)	$r_e$ (pm/V)	
		non orienté	Orienté
<b>PM60bsA</b>	1 %	0.11 ± 0.01	<b>1.14 ± 0.11</b>
<b>PM6011A</b>	1 %	0.15 ± 0.02	<b>1.00 ± 0.10</b>
<b>PM6012A</b>	1 %	0.02 ± 0.00	<b>0.87 ± 0.09</b>
<b>PM6013A</b>	1 %	0.10 ± 0.01	<b>0.48 ± 0.05</b>
<b>PM60135A</b>	1 %	0.07 ± 0.01	<b>0.60 ± 0.06</b>
<b>PM6014A</b>	1 %	0.04 ± 0.01	<b>0.39 ± 0.04</b>

Tableau IV-18 : Paramètres électro-optiques des films à base de SiC 260

La Figure IV-66 présente l'évolution du paramètre  $r_e$  en fonction du recuit pour l'échantillon SiC 260. Les valeurs des diamètres BET des nanopoudres brutes ainsi que les estimations des diamètres des particules en suspension sont présentées sur la même figure.

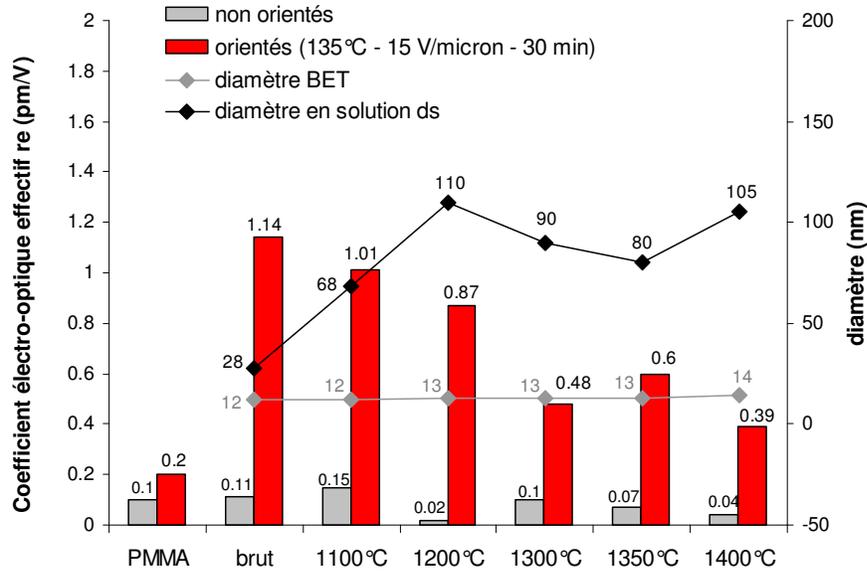


Figure IV-66 : Coefficients électro-optiques  $r_e$  et diamètres caractéristiques (SiC 260 dans PMMA)

L'incorporation des nanoparticules de SiC 260 brutes ou recuites induit dans tous les cas une augmentation du coefficient EO linéaire par rapport au film de PMMA seul. Cependant, on constate une diminution régulière du paramètre  $r_e$  au cours du recuit. Cette diminution est une nouvelle fois corrélée au diamètre minimum des particules présentes dans la solution initiale SiC260/PMMA/chloroforme. On constate que le diamètre  $d_s$  augmente de façon importante, illustrant une agglomération de plus en plus forte avec le recuit. Ces résultats semblent en contradiction avec les résultats précédents sur les séries 218 et 237, où le recuit permet aux particules de se disperser. Cependant, les deux échantillons 218 et 237 présente une taille de grain plus importante que la série 260 (22 nm pour les nanopoudres brutes, contre 13 pour la série 260).

La faible taille des particules modifie de façon importante les propriétés physiques de la nanopoudre d'un point de vue expérimental. Dans le cas de la série 260, le recuit a pour effet de rendre la poudre plus compacte, plus agglomérée. A tel point que le procédé de sonification ne parvient pas à briser les agrégats (cf. résultats MET). Il semble donc que l'étape de recuit induise une densification d'autant plus importante que le diamètre des particules est faible. La modification de l'état de surface des particules par le recuit ne suffit alors pas à enrayer cet effet. De ce fait, la mise en suspension des échantillons 260 s'avère de plus en plus difficile avec la température de recuit, comme l'a montré le paragraphe IV.D.2.a.vi. Une sédimentation importante pour les températures de recuit élevées est révélée, à l'origine d'une perte de concentration dans le surnageant. Ainsi, les effets combinés d'une perte de masse en chromophores et d'une agglomération importante permettent d'expliquer la chute du coefficient EO linéaire avec le recuit. Une fois de plus, le rôle des interfaces est mis en évidence.

IV.D.3.c. Influence de la matrice hôte

Les résultats des mesures EO sur les films à base PC et PVK sont présentés par les Tableau IV-19 et Tableau IV-20. Les séries de films minces étudiés incluent les échantillons SiC 218 et 237 recuit à 1400°C, à une concentration de 1% en masse par rapport au polymère. La procédure d'alignement par poling a été effectuée en utilisant un champ électrique appliqué et une durée similaires à ceux utilisés pour le système à base de PMMA (15 V/μm durant 30 min). Les températures de poling sont choisies égales à  $T_p = 160^\circ\text{C}$  pour le PC et  $T_p = 190^\circ\text{C}$  pour le PVK.

	Concentration en SiC (% en masse)	$r_e$ (pm/V)	
		non orienté	orienté
<b>PC60</b>	1 %	0.07 ± 0.01	<b>0.46 ± 0.04</b>
<b>PC1814A</b>	1 %	0.14 ± 0.02	<b>7.42 ± 0.72</b>
<b>PC3714A</b>	1 %	0.60 ± 0.06	<b>2.84 ± 0.27</b>

Tableau IV-19 : Paramètres électro-optiques effectifs du système à base de PC

	Concentration en SiC (% en masse)	$r_e$ (pm/V)	
		non orienté	orienté
<b>PK60</b>	1 %	0.07 ± 0.01	<b>0.33 ± 0.03</b>
<b>PK1814A</b>	1 %	0.03 ± 0.01	<b>1.14 ± 0.12</b>
<b>PK3714A</b>	1 %	0.05 ± 0.01	<b>1.55 ± 0.18</b>

Tableau IV-20 : Paramètres électro-optiques effectifs du système à base de PVK

➤ *Série à base de PC*

La Figure IV-67 présente une comparaison des coefficients linéaires  $r_e$  pour les deux types de nanopoudres utilisées. Les diamètres caractéristiques des échantillons (BET et  $d_s$ ) sont représentés sur cette même figure.

L'échantillon incorporant la nanopoudre SiC 218 recuite à 1400°C présente le coefficient effectif le plus important, supérieur à celui associé au film incorporant l'échantillon SiC 237/1400°C (2.84 pm/V). Cette particularité trouve une explication en considérant les résultats des mesures par granulométrie montrant une agglomération importante pour l'échantillon 237/1400°C en suspension dans le PC. Cette caractéristique semble liée à la viscosité de la solution incluant le polymère dissout (cf. IV.C.2.a.iv).

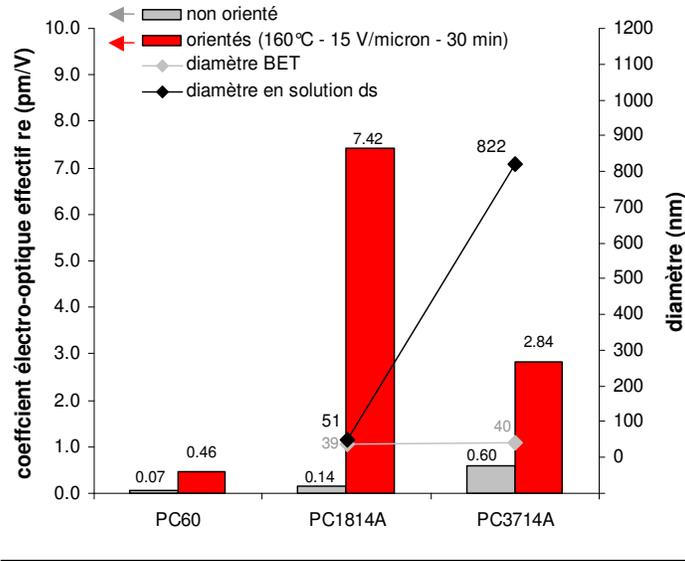


Figure IV-67 : Paramètres  $r_e$  et diamètres caractéristiques pour le système SiC-PC (1%)

➤ Série à base de PVK

Les paramètres effectifs linéaires associés aux films PK1814A et PK3714A sont présentés Figure IV-68, ainsi que les diamètres caractéristiques des nanopoudres et des particules présentes dans la solution SiC/PVK/chloroforme.

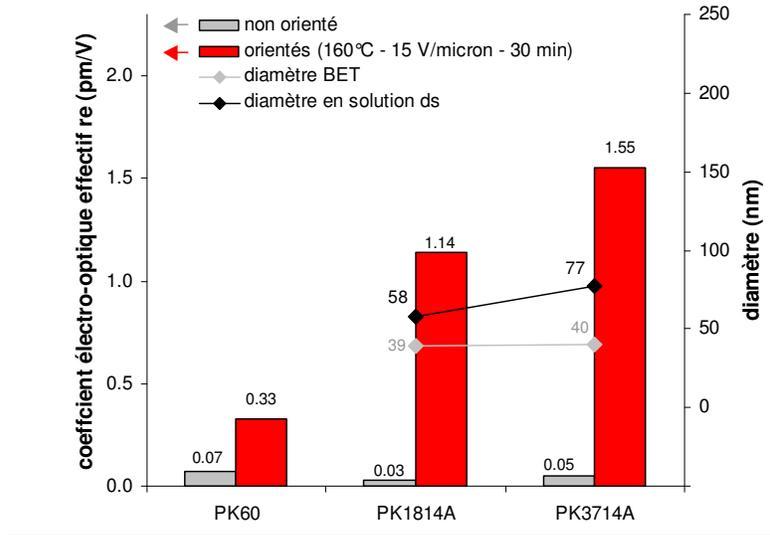


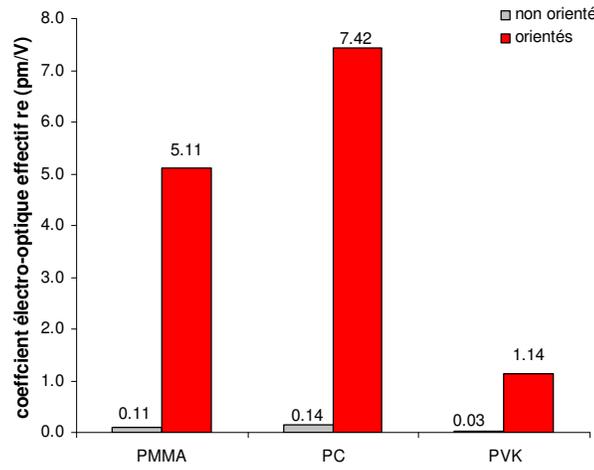
Figure IV-68 : Paramètres  $r_e$  et diamètres caractéristiques pour le système SiC-PVK

Présentant des viscosités plus faibles que dans le cas du PC, les solutions initiales SiC/PVK/chloroforme permettent la dispersion des nanoparticules sans agglomération importante, notamment pour l'échantillon 237/1400°C. Ce dernier se distingue par une valeur de

$r_e$  de 1.55 pm/V, plus importante que celle obtenue pour l'échantillon 218/1400°C (mais néanmoins du même ordre de grandeur). Cette observation confirme l'obtention d'une réponse EO linéaire plus importante dans le cas de l'échantillon 237 présentant une phase de carbone excédentaire en surface par rapport à l'échantillon 218 présentant un excès de silicium.

➤ *Discussion sur l'influence de la matrice hôte*

Pour illustrer l'influence de la matrice hôte sur la réponse EO des films composites, une comparaison directe des paramètres  $r_e$  est effectuée sur l'échantillon 218 recuit à 1400°C, dont les paramètres de dispersion en solution sont compatibles avec une majorité de particules isolées pour les trois types de polymères utilisés. La Figure IV-69 présente les coefficients linéaires  $r_e$  pour les films PM1814A, PC1814A et PK1814A. Les résultats associés aux composites non orientés et orientés sont présentés, la température de poling étant adaptée à chaque polymère.



**Figure IV-69 : Effet de la nature du polymère hôte (1 % SiC218/1400°C)**

D'après les résultats de dispersion, les diamètres des particules en suspension présentent des valeurs similaires, indiquant qu'une quantité quasiment égale d'interface particule/polymère est développée pour chaque matrice hôte. Ainsi, les différences observées sur le coefficient linéaire, dominé par les effets d'interface, sont liées à la nature des interactions avec les groupements chimiques des polymères. La Figure IV-70 présente les structures chimiques des trois polymères étudiés : poly(méthyl méthacrylate) PMMA, poly(bis phenol A carbonate) PC et poly(N-vinyl carbazole) PVK.

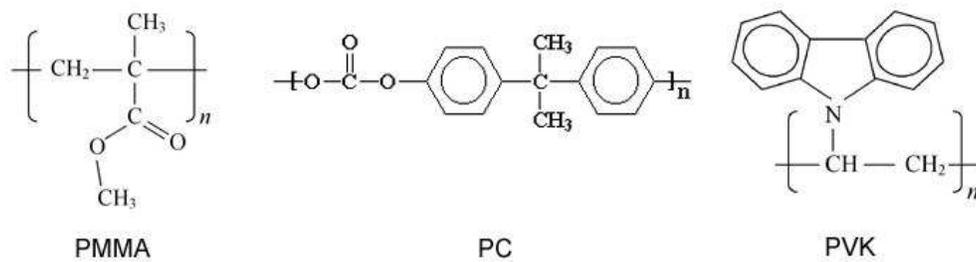


Figure IV-70 : Structure chimique des polymères utilisés comme matrice hôte

Les deux polymères PMMA et PC se distinguent par la présence de groupements de type  $\text{-C=O}$  conférant un caractère polaire au polymère. En effet, la forte électronégativité de l'oxygène (3.5 Pauling) induit une polarisation le long de la liaison double. L'existence de moments dipolaires localisés à l'interface avec le polymère est alors un élément clef pour comprendre la réponse linéaire et non linéaire des composites. Les deux matrices présentent des coefficients  $r_e$  relativement proches, témoignant d'une nature chimique similaire.

Le fait que le PC induise de meilleures propriétés EO que le PMMA peut s'expliquer par la plus grande stabilité thermique du matériau. Avec une température de transition vitreuse de  $150^\circ\text{C}$  (comparée à  $105\text{-}120^\circ\text{C}$  pour le PMMA), l'orientation par la procédure de poling des centres polarisables est a priori plus stable en température. La mesure sous faisceau laser pouvant induire un faible échauffement, une relaxation locale de l'orientation s'opère de façon plus rapide dans le PMMA que dans le PC. Cet effet reste difficile à estimer, du fait que la caractérisation par la méthode de Sénarmont en régime dynamique s'est déroulée après la procédure de poling, mais dans un laps de temps variable d'un échantillon à l'autre (de 1 à 10 minutes suivant le cas).

A l'opposé, le PVK est un polymère présentant un comportement photoconducteur. La présence de groupements carbazoles à système d'électrons délocalisés, ainsi que l'apparition éventuelle d'un photo-courant durant la mesure EO, inhibe par transfert de charge les gradients de champ électrique à l'interface avec les nanoparticules. Ainsi, les polarisations d'interface sont réduites et l'interaction électrostatique avec les centres actifs présents à la surface des particules limitée. L'obtention de dispersions de bonne qualité avec le PVK peut néanmoins s'expliquer par l'adsorption du polymère à la surface des grains (interaction de Van der Waals à courte portée) induisant un encombrement stérique important dû à la présence de cycles carbazoles volumineux.

Ainsi, le PC permet l'obtention d'une réponse EO améliorée comparée au PMMA moins stable thermiquement et au PVK moins sensible aux contributions interfaciales (inhibition par des photocourants).

IV.D.3.d. Stabilité dans le temps

L'étude de la stabilité dans le temps de l'effet EO consiste à suivre l'évolution des paramètres  $r_e$  et  $B_e$  sur une certaine durée. Pour ce faire, l'étude s'est concentrée sur le film PM3714A incorporant l'échantillon SiC 237 recuit à 1400°C dans PMMA. La Figure IV-71 présente l'évolution du paramètre effectif linéaire  $r_e$  au cours du temps.

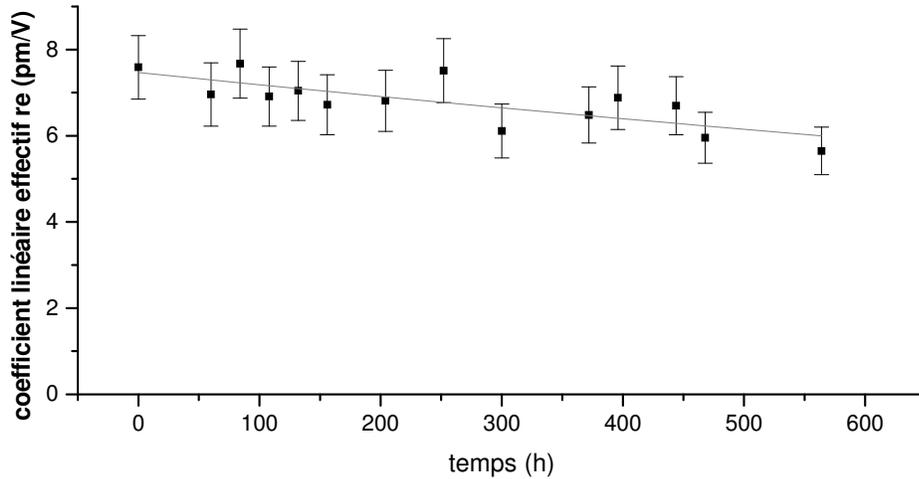


Figure IV-71 : Evolution dans le temps du paramètre  $r_e$  (PMMA-SiC237/1400°C 1%)

La mesure expérimentale révèle une bonne stabilité de la réponse linéaire du film mince au cours du temps, avec un coefficient  $r_e$  encore égal à près de 80% de sa valeur initiale après 25 jours.

La relaxation des propriétés non linéaires est représentée par l'utilisation de différents modèles théoriques [Ghebremichael97]. Dans le modèle de Debye [Debye29], l'ordre moléculaire induit par poling décroît de façon exponentielle ( $\xi$  désigne un paramètre d'ordre):

$$\xi(t) = \xi_0 e^{-t/\tau}$$

Néanmoins, ce modèle simple est souvent inadéquat à l'interprétation des résultats expérimentaux et l'ajout de termes supplémentaires est généralement nécessaire dans le cas de systèmes à base de polymère dopé où l'environnement local des chromophores est variable. La multiplicité des relaxations dans le composite ne rendant pas exploitable un tel traitement, la considération de deux processus de relaxation – un lent et un rapide – permet dans la plupart des cas un ajustement satisfaisant avec les données expérimentales [Casalboni00]. Le processus de relaxation aux temps courts est lié à la relaxation individuelle des chromophores dans le volume

libre de la matrice, alors que la relaxation présentant un temps caractéristique plus long correspond à la mobilité des chaînes polymères, indépendamment de la nature du dopant.

Présenté comme une généralisation aux modèles précédents, le modèle le plus largement utilisé pour décrire les phénomènes de relaxation des propriétés non linéaires correspond à une relaxation de type Kohlrausch, Williams et Watts (KWW) [Hampsch90, Singer91] :

$$\xi(t) = \xi_1 e^{-(t/\tau_1)^{\beta_1}} + \xi_2 e^{-(t/\tau_2)^{\beta_2}}$$

Le paramètre  $\tau$  correspond au temps de relaxation effectif, et  $0 < \beta \leq 1$  représente la largeur de la distribution des temps de relaxation centrés sur le temps effectif  $\tau$  et permet de représenter la multiplicité des relaxations possibles.

Dans le cas du film mince SiC/PMMA présenté, l'échelle de temps utilisée pour la caractérisation EO n'a pas permis l'utilisation de deux processus de relaxation (données manquantes aux temps très courts). Un ajustement à l'aide d'une fonction exponentielle simple a été effectué ( $\beta = 1$ ), caractérisée par un temps  $\tau = 2570$  h. Du fait de l'ordre de grandeur de  $\tau$  estimé, la relaxation observée correspond à celle de la matrice hôte, témoignant d'un relâchement de contraintes de la structure du PMMA. Néanmoins, avec une décroissance environ 10 fois plus lente que pour les systèmes similaires observés dans la littérature [Singer91], l'effet EO présente une stabilité importante dont l'origine reste cependant difficile à estimer compte tenu des données manquantes aux temps courts.

Le paramètre  $B_e$  est quant à lui estimé constant sur la plage de temps considérée, en accord avec une susceptibilité non linéaire du troisième ordre indépendante de l'orientation du film.

---

## IV.E. CONCLUSION ET DISCUSSION

---

### ➤ *Caractérisations physiques*

Les premières caractérisations, appliquées aux échantillons de nanopoudres, ont permis de déterminer les propriétés physiques des particules synthétisées par pyrolyse laser et incorporées dans les composites. L'obtention de particules présentant différentes compositions et tailles est ainsi démontrée. La mise en évidence des polytypes cristallins 3C et 6H, ainsi que la présence de phases excédentaires localisées à la surface des particules est un résultat crucial de ces études. Associées à ces phases, la présence de liaisons pendantes ou lacunes chargées constitue une spécificité des particules nanométriques de SiC par rapport à un matériau massif. Les particules présentant un excès de silicium se révèlent sensibles aux conditions ambiantes (principalement à l'effet d'oxydation), alors que les échantillons présentant une phase de carbone excédentaire sont caractérisés par une inertie relative vis à vis des mêmes conditions.

Dans un deuxième temps, l'obtention de suspensions stables de particules s'avère une étape difficile, mais pourtant cruciale pour obtenir des films minces hybrides de qualité. Le rôle de l'état de surface des grains a été mis en évidence et son influence conditionne l'aptitude des particules à être séparées en solution par le procédé de sonification. Les échantillons présentant un excès de silicium se révèlent plus faciles à disperser dans l'eau, en comparaison des échantillons ayant une phase de carbone localisée en surface. Pour ces derniers, l'utilisation d'un dispersant polymérique est nécessaire à l'obtention de suspensions de nanoparticules majoritairement isolées. La transposition des résultats dans l'eau au système complexe SiC/polymère/solvant a alors permis de mettre en évidence le rôle déterminant du polymère en tant que dispersant. La caractérisation par granulométrie montre l'obtention de suspensions précurseurs stables et présentant une majorité de nanoparticules isolées pour la plupart des échantillons. Le dépôt des films minces par spin-coating à partir de ces solutions a alors conduit à l'obtention de composites de bonne qualité optique et d'épaisseur contrôlée.

### ➤ *Mesures électro-optiques*

Les mesures EO, couplées aux différentes caractérisations physiques effectuées à la fois sur les nanopoudres, les solutions précurseurs et les films minces, permettent de mettre en évidence l'effet de l'incorporation des nanoparticules sur la réponse EO linéaire des composites. La phase d'orientation des centres polarisables par poling est alors une condition nécessaire à l'observation d'un effet macroscopique important. A ce titre, les valeurs des coefficients  $r_e$  mesurés sur les films hybrides – de 5 à 7 pm/V – sont significatives par rapport à celles associées au cristal SiC massif (2.7 pm/V). La mesure des coefficients EO linéaires a alors permis de déterminer les paramètres optimum de poling aboutissant à la meilleure orientation du film et à un coefficient EO optimisé.

L'existence d'un effet quadratique très supérieur à celui observé pour le PMMA dans la littérature a de plus conduit à une série d'investigations mettant en évidence la présence de contributions élasto-optiques fortes principalement observées au second ordre ( $B_e$ ). L'influence de la géométrie de la cellule de mesure est alors prépondérante et permet d'expliquer l'origine de ces contributions mécaniques indirectes.

La modulation EO au premier ordre semble d'autre part correspondre à une origine principalement électronique, liée aux interfaces entre les particules de SiC et la matrice polymère hôte. Le rôle des polarisations interfaciales est mis en évidence par le fait qu'une chute de surface associée à la masse de particules incorporées se traduit directement par une diminution du coefficient  $r_e$ .

D'autre part, les différents paramètres étudiés (concentration, rapport C/Si) ont permis de mettre en évidence le rôle crucial de l'état de surface des grains sur la modulation EO. En effet, la présence de défauts électroniques à la surface des particules (liaisons pendantes notamment) induit une forte interaction électrique avec le polymère. L'influence de la nature de celui-ci sur la réponse EO des composites est de plus démontrée. Les matrices à caractère polaire (PMMA et PC) permettent à ce titre l'existence de gradients importants de champ électrique avec la surface des particules, permettant d'augmenter les hyperpolarisabilités quadratiques locales à l'origine de l'effet Pockels observé.

➤ *Origine de l'effet électro-optique des films minces*

Les différentes observations expérimentales, couplées aux résultats obtenus par la modélisation (cf. Partie I), suggèrent un modèle sur la nature et l'origine de la réponse EO linéaire des films minces SiC/polymère (Figure IV-72).

L'attribution d'une origine électronique au phénomène permet de conclure sur l'importance des effets de polarisation (non linéaire). Dans un premier temps, la particule localisée dans le volume libre du polymère possède des caractéristiques intrinsèques liées à la nature du cœur cristallin. Celui-ci est susceptible de posséder un moment dipolaire non nul et une hyperpolarisabilité associée permettant l'observation d'effets non linéaires (c'est le cas des guides d'onde de 3C-SiC présentant un coefficient EO linéaire [Tang91]). D'autre part, la mise en évidence du rôle des interfaces permet de mettre en avant les interactions électrostatiques existant entre les groupements chimiques des chaînes polymères de la matrice et les nanoparticules. De ce fait, la nature de la surface des grains joue un rôle prépondérant. La localisation de phases excédentaires de carbone ou de silicium à la surface des particules, associées à la présence de centres électroniques actifs, rend d'autant plus fortes les interactions avec le polymère entraînant une augmentation locale des hyperpolarisabilités. En liaison avec les modèles numériques de la Partie I, la reconstruction de surface est facilitée par la présence de centres électroniques actifs. Cette reconstruction contribue alors aux coefficients non linéaires des composites.

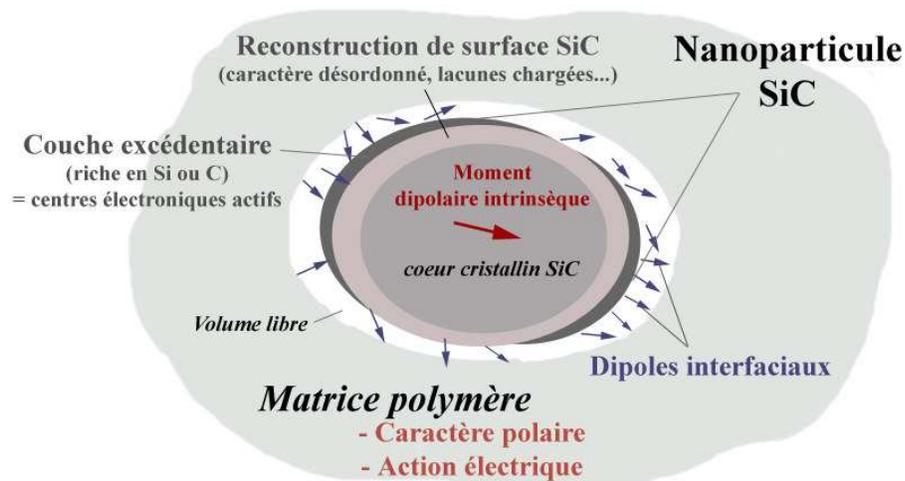


Figure IV-72 : Modèle d'interaction entre une nanoparticule de SiC et la matrice polymère

Sans procédure d'orientation, les dipôles aux interfaces subissent un moyennage spatial à l'échelle d'un grain, rendu d'autant plus important que la particule présente une forme sphérique. A l'échelle macroscopique, la distribution aléatoire des particules dans la matrice génère une centrosymétrie, ne permettant pas l'observation d'effets non linéaires du second ordre, et plus particulièrement d'effet EO linéaire<sup>10</sup>. L'utilisation de la procédure de poling est rendue nécessaire afin d'induire un alignement relatif des centres polarisables avec le champ électrique de poling appliqué. Le polymère étant alors ramolli par la température, des réorganisations locales sont possibles. Bien que la réorientation des grains de SiC soit peu probable en raison de leur faible contribution dipolaire intrinsèque, une non-centrosymétrie est néanmoins générée à l'échelle macroscopique. Cependant, le fait que l'effet EO présente une stabilité dans le temps importante lors de la suppression du champ de poling corrobore l'obtention d'une orientation de type « moléculaire » (c'est à dire une réorganisation atomique et non seulement une polarisation électronique).

Le rôle de la matrice hôte est alors prépondérant sur la réponse du système. En effet, la matrice photoconductrice de PVK peut induire une délocalisation importante de la densité de charge, inhibant de ce fait les polarisations locales.

Ce modèle simple peut ainsi permettre de comprendre les observations expérimentales effectuées au cours de ce travail sur la réponse EO des films minces SiC/polymère. Le rôle joué par les interfaces rend alors nécessaire l'obtention d'une dispersion de particules dans la matrice de haute qualité, afin de tirer profit des interactions locales avec le polymère. Un contrôle de l'état de surface des particules est alors décisif.

<sup>10</sup> On se souvient que l'effet Pockels est un effet EO linéaire en champ statique, mais un effet non linéaire quadratique d'un point de vue général (ajout du champ électrique associé à l'onde optique, cf. Partie 1).

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**



## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

---

Ce travail a visé l'élaboration et l'étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides associant une matrice hôte polymère et des nanoparticules de carbure de silicium. Ces études font suite à une série de travaux préliminaires aussi bien théoriques qu'expérimentaux ayant mis en évidence l'existence de susceptibilités non linéaires dans ce type de systèmes hybrides. Une des motivations principales de cette étude a consisté à la compréhension des phénomènes non-linéaires au sein du système SiC/polymère, en particulier au travers des contributions des nanoparticules de SiC, mais aussi de celles issues de leur interaction avec le polymère. Ainsi, l'ensemble des études systématiques effectuées au cours de ce travail a cherché à clarifier ces mécanismes physiques pour l'obtention de composites présentant des performances comparables à celles des matériaux électro-optiques standards comme les cristaux. Les principaux résultats de cette étude découlent de différentes phases dont la maîtrise a permis l'élaboration de composites adaptés à la modulation électro-optique.

### ➤ Phase d'élaboration

Elle comporte plusieurs processus distincts : synthèse des nanoparticules de SiC, mise en suspension des nanopoudres et enfin dépôt de films minces de qualité optique.

Dans un premier temps, la synthèse par pyrolyse laser des nanocristaux de SiC a permis l'obtention d'échantillons présentant des distributions de taille étroites et des propriétés chimiques, morphologiques et structurales contrôlées. Les caractérisations physiques des nanopoudres ont permis de révéler le rôle crucial de la stœchiométrie (rapport C/Si) sur la composition et la structure de la surface des grains, où les phases excédentaires de carbone ou de silicium ont tendance à se localiser. La présence de défauts électroniques (lacunes, liaisons pendantes) associés à ces phases a une incidence directe sur l'état de charge en surface et donc sur la réactivité des échantillons vis à vis d'une atmosphère oxydante par exemple.

La stratégie d'élaboration des composites hybrides a ensuite nécessité l'obtention de suspensions homogènes associant les nanoparticules et le polymère dans un solvant adapté à la technique de dépôt des films minces. Cet objectif a conduit au développement d'un procédé basé sur l'utilisation d'ultrasons et une attention particulière a été portée au contrôle par spectroscopie à corrélation de photons de la qualité des suspensions obtenues, permettant ainsi de déterminer les concentrations en constituants et les conditions optimales de sonification. Ces investigations ont montré l'influence prépondérante de l'état de surface des particules (composition et état de charge) sur leur comportement en solution. En particulier, les échantillons riches en silicium présentent une aptitude naturelle à être dispersés, en comparaison de ceux où une phase de carbone excédentaire est observée en surface. Dans tous

les cas, le polymère joue un rôle crucial de dispersant et a permis l'obtention de suspensions homogènes et stables de nanopoudres.

A partir de ces suspensions SiC/polymère/solvant parfaitement contrôlées, les composites ont été déposés sous forme de films minces d'épaisseur submicronique ( $0.5 \mu\text{m}$ ) par la technique de spin-coating. Suite à une série d'études préliminaires, les paramètres expérimentaux du dépôt ont été optimisés et des films présentant une bonne qualité optique ont été obtenus à partir des trois matrices polymères utilisées pour cette étude : poly(méthylméthacrylate) (PMMA), poly(bisphénol A carbonate) (PC) et poly(N-vinylcarbazole) (PVK).

Enfin, les étapes finales de structuration des films minces – choix de la géométrie des substrats et des électrodes, traitements thermiques et procédure de poling permettant d'induire la non-centrosymétrie des films – ont ensuite permis la mise en forme d'un composant adapté aux caractérisations électro-optiques.

➤ *Fonctionnalité électro-optique (EO)*

Parallèlement au processus d'élaboration, les propriétés EO des composites ont été étudiées à l'aide du montage de Sénarmont que nous avons développé et adapté compte tenu des contraintes inhérentes à la structure des échantillons organiques. Les coefficients électro-optiques effectifs, aussi bien au premier qu'au second ordre ont ainsi été déterminés ( $r_e$  et  $B_e$ ). Ces paramètres effectifs – comprenant à la fois les effets directs d'origine électronique (termes Pockels et Kerr) et les effets indirects d'origine mécanique (effets élasto-optiques) – ont permis d'aboutir aux résultats suivants :

- Une réponse EO significative est démontrée dans les matériaux hybrides polymères à base de nanoparticules de SiC comme chromophores. Le rôle de la procédure d'alignement par poling est mis en évidence comme condition nécessaire à l'observation d'un effet linéaire macroscopique important.
- La nature des électrodes, la présence d'un espaceur diélectrique et de façon générale la géométrie de la cellule de mesure sont des paramètres clefs pour l'efficacité de la procédure de poling et celle de la réponse EO des composants.
- Les investigations mettent en évidence l'existence de contributions élasto-optiques principalement au second ordre (coefficient  $B_e$ ), liées à la géométrie de la cellule de mesure.

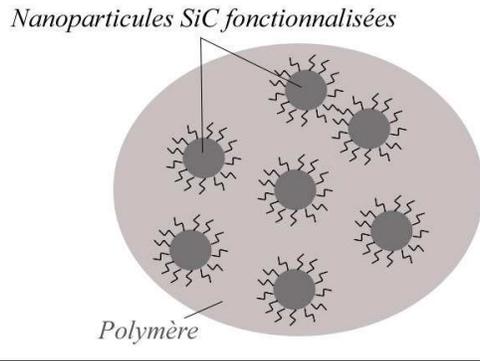
- Dans les conditions optimales, des coefficients EO linéaires de l'ordre de  $r_e = 5$  à  $7$  pm/V sont obtenus. Ces valeurs, supérieures à celles de modulateurs à base de SiC massif ( $2.7$  pm/V), sont comparables aux coefficients EO des cristaux standards et permettent d'envisager des applications potentielles en modulation EO.
- La phase d'élaboration et en particulier la qualité des suspensions précurseurs de nanoparticules conditionnent les propriétés EO linéaires des matériaux. Une corrélation directe entre l'aire de l'interface nanoparticules/polymère et la réponse EO est clairement démontrée. Ces résultats indiquent le rôle prépondérant joué par les interfaces SiC/polymère sur l'origine du phénomène.
- L'utilisation de différentes matrices hôtes (PMMA, PC, PVK) a permis de corroborer l'influence des effets d'interface sur la réponse EO des matériaux hybrides. L'état de charge du polymère et celui des nanoparticules de SiC sont à l'origine des interactions locales aux interfaces (polarisations interfaciales). Une reconstruction structurale des particules en surface semble contribuer de façon critique aux paramètres non linéaires des composites.
- L'ensemble des travaux effectués et les résultats marquants de ce travail ont permis de dresser un modèle illustrant les mécanismes physiques à la base de l'effet EO dans le système SiC/polymère. Ce travail contribue ainsi à la compréhension des interactions au sein du système hybride par le développement d'un procédé complet d'élaboration/caractérisation. L'obtention d'une modulation électro-optique efficace constitue un fait marquant de cette étude.

➤ *Perspectives*

Les perspectives à court terme concernent l'optimisation des composites, en vue d'obtenir une fonctionnalité améliorée. A ce titre, les étapes d'élaboration décrites dans ce manuscrit constituent les premières sources logiques de développement.

En particulier, il est possible d'envisager que l'effort de synthèse par pyrolyse laser se dirige vers l'obtention de nanoparticules de taille plus faible, afin de tirer profit au maximum des effets d'interfaces. Un diamètre de particule plus limité inférieur à  $10$  nm peut d'autre part permettre l'apparition de nouvelles contributions par des effets de confinement, encore inobservés dans le cas des échantillons présentés dans cette étude.

Un des aspects cruciaux vers l'optimisation des composites correspond de plus au contrôle rigoureux des propriétés de surface des particules. Outre l'utilisation de post-traitements thermiques ou chimiques (oxydation, attaque acide, *etching*...), la fonctionnalisation par greffage chimique ou enrobage des nanoparticules constitue une perspective prometteuse (Figure a).



**Figure a : Composite à base de nanoparticules SiC fonctionnalisées**

En plus d'un contrôle de l'état de surface des grains, ce procédé est susceptible d'améliorer les différentes étapes du procédé d'élaboration, principalement au travers d'une dispersion en phase liquide facilitée. Ce dernier point se révèle particulièrement important, aux vues des limites du procédé de dispersion par ultrasons qui n'a pas permis l'obtention de suspensions homogènes pour les nanopoudres de faible diamètre (SiC 260 en particulier). A ce titre, une étude poussée du comportement en suspension des nanoparticules peut permettre d'optimiser la séparation des grains dans le composite final (mesures de potentiel zeta, étude en fonction du pH, utilisation d'un dispersant adapté). De plus, une fonctionnalisation des nanoparticules peut permettre des liaisons chimiques avec les groupements polymères, améliorant la stabilité thermique et temporelle de la réponse électro-optique des composites. Ces approches sont d'ailleurs initiées et en cours de développement (cf. Figure b illustrant l'enrobage d'une nanoparticule de SiC par de la polyaniline<sup>1</sup>).

---

<sup>1</sup> On note que la polyaniline, citée ici pour exemple, possède un caractère conducteur et n'est sans doute pas le polymère le plus adapté à l'application visée.

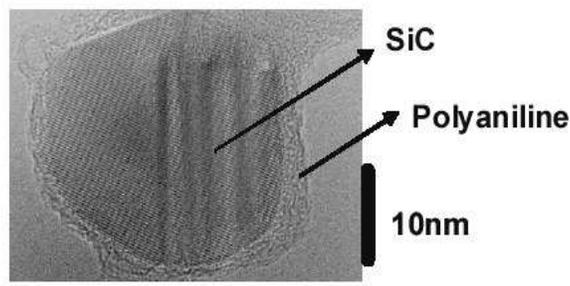


Figure b : Particule de SiC fonctionnalisée enrobée par la polyaniline

Pour des objectifs technologiques et en particulier en vue de l'exploitation d'un modulateur électro-optique compétitif à base de matériaux hybrides SiC/polymère, une étape d'optimisation géométrique est envisageable. Celle-ci serait dédiée à l'obtention du rapport le plus faible possible entre la distance séparant les électrodes et la longueur d'interaction, de sorte à obtenir une tension demi-onde réduite (quelques volts ou dizaines de volts). Ce développement technologique pourrait tirer profit d'une structuration intégrée en guide d'onde permettant l'utilisation d'une configuration transversale (la Figure c propose l'exemple d'un interféromètre de type Mach-Zehnder).

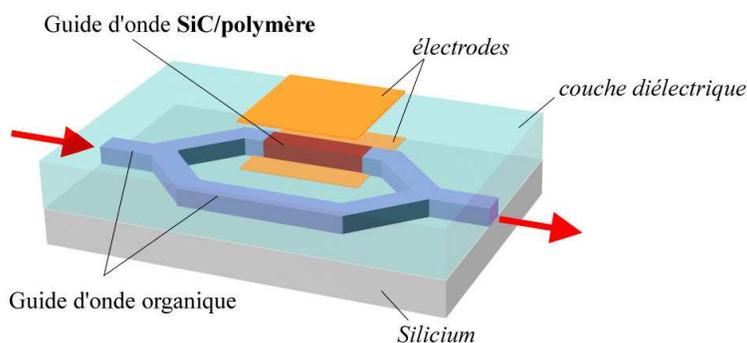


Figure c : Composant intégré SiC/polymère à faible tension demi-onde

Dans ce contexte, une étude de la réponse électro-optique sur une large gamme de fréquence semble nécessaire. En effet, ce travail s'est limité à une étude basse fréquence (<120 kHz). Néanmoins, l'utilisation d'une modulation haute fréquence (MHz, GHz) permettrait de ne sonder que la réponse électro-optique d'origine purement électronique en se plaçant au-delà des fréquences de résonances mécaniques du système. Un autre atout de ce type d'investigation réside dans la possibilité d'évaluer la tenue en fréquence de l'effet électro-optique des films minces hybrides. Ces aspects, couplés à une évaluation de la réponse EO des composites en fonction de la longueur d'onde du faisceau sonde (notamment dans l'infrarouge) pourraient alors permettre d'envisager une utilisation potentielle du système composite pour le traitement optique de l'information.



**ANNEXES**



## ANNEXE 1 : MILIEU FAIBLEMENT ORIENTÉ – CALCUL DE $\chi_{ijk}^{(2)}$

L'interaction non linéaire de la matière avec un champ électrique correspond à l'existence de dipôles microscopiques dont l'expression fait intervenir un développement en série du champ électrique appliqué (cf. Partie 1, paragraphe I.B.). L'expression de la polarisation macroscopique induite permet d'exprimer les susceptibilités non linéaires en fonction d'un moyennage spatial de ces dipôles moléculaires. L'obtention d'un milieu non-centrosymétrique constitue alors une condition nécessaire à l'observation d'effets non linéaires du second ordre, en particulier dans le cas des effets électro-optiques (effet Pockels). Cette Annexe se propose d'illustrer la relation (I-6) reliant la susceptibilité non linéaire du second ordre  $\chi_{ijk}^{(2)}$  à l'hyperpolarisabilité quadratique  $\beta_{IJK}^*$ , au travers de l'exemple d'un milieu incorporant des chromophores distribués aléatoirement et faiblement orientés par la procédure de poling. Pour ce faire, les chromophores sont apparentés à des molécules présentant une polarisation dominante suivant leur axe propre (OZ) (voir Figure 1).

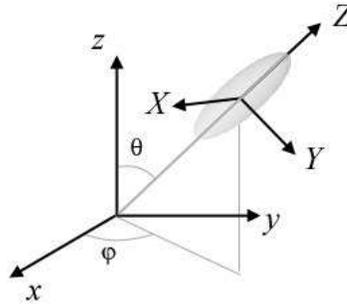


Figure 1 : Définition de l'orientation d'une molécule

Dans le repère propre de la molécule, la seule composante non nulle du tenseur  $\beta_{IJK}^*$  correspond à  $\beta_{333}^*$ . L'expression de  $\beta_{ijk}^*$  dans le repère du laboratoire s'exprime en faisant une projection à partir des angles définis par la Figure 1 (on rappelle que les indices i, j et k parcourent les axes du laboratoire).

$$\beta_{ijk}^* = \beta_{333}^* \langle i|3\rangle \langle j|3\rangle \langle k|3\rangle$$

$$\text{Avec} \quad \begin{aligned} \langle i, j, k = 1|3\rangle &= \langle x|3\rangle = \sin \theta \cos \varphi \\ \langle i, j, k = 2|3\rangle &= \langle y|3\rangle = \sin \theta \sin \varphi \\ \langle i, j, k = 3|3\rangle &= \langle z|3\rangle = \cos \theta \end{aligned}$$

D'autre part, l'obtention d'un milieu macroscopique non-centrosymétrique est issue de la procédure de poling qui régit l'orientation des chromophores. Pour un milieu faiblement orienté,

on définit la distribution d'orientation des moments dipolaires sous l'action du champ de poling  $\vec{E}_p$  par une distribution de type Boltzmann. Ainsi, la probabilité qu'une molécule soit orientée suivant une direction comprise entre les angles  $\theta$  et  $d\theta$  est donnée par :

$$p(\theta) = p_0 e^{-\frac{U}{kT_p}}$$

$k$  désigne la constante de Boltzmann,  $T_p$  est la température de poling et  $U$  correspond à l'énergie d'un dipôle orienté d'un angle  $\theta$  par rapport à la direction du champ de poling :

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_p^l = -\mu f^0 E_p \cos \theta$$

$\vec{E}_p^l$  correspond au champ électrique local effectivement appliqué sur le dipôle moléculaire. Il s'exprime à l'aide du facteur d'Onsager  $f^0$  correspondant à l'application du champ statique de poling [Singer87] :

$$f^0 = \frac{\varepsilon(n_\infty^2 + 2)}{n_\infty^2 + 2\varepsilon}$$

$\varepsilon$  désigne la constante diélectrique statique et  $n_\infty$  correspond à l'indice de réfraction à la fréquence optique dans la direction considérée. Le terme  $p_0$  se déduit par la normalisation sur l'espace de la probabilité  $p(\theta)$  :

$$p_0 = \frac{1}{2\pi \int_0^\pi e^{-\frac{\mu E_p \cos \theta}{kT_p}} \sin \theta d\theta}$$

La susceptibilité  $\chi^{(2)}$  s'exprime alors en utilisant l'expression (I-6) et en faisant la moyenne des hyperpolarisabilités moléculaires définies précédemment par la projection de  $\beta_{333}^*$  :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \langle \beta_{333}^* \rangle = N \beta_{333}^* \int_0^{2\pi} d\Psi \int_0^\pi \langle x|3 \rangle \langle y|3 \rangle \langle z|3 \rangle \sin \theta \cdot p(\theta) d\theta \cdot \frac{1}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\Psi}$$

Dans le cas où le champ de polarisation est orienté suivant l'axe (Oz) du laboratoire, les composantes non nulles du tenseur de susceptibilité correspondent à  $\chi_{333}^{(2)}$  et  $\chi_{133}^{(2)}$ . Leurs expressions sont alors données par [Ghebremichael97]:

$$\chi_{333}^{(2)} = N\beta_{333}^* p_0 \int_0^\pi \cos^3 \theta e^{-\frac{\mu E_p \cos \theta}{kT_p}} \sin \theta d\theta = N\beta_{333}^* \langle \cos^3 \theta \rangle$$

$$\chi_{133}^{(2)} = N\beta_{333}^* p_0 \int_0^\pi \sin^2 \theta \cos \theta e^{-\frac{\mu E_p \cos \theta}{kT_p}} \sin \theta d\theta = N\beta_{333}^* \langle \cos \theta - \cos^3 \theta \rangle$$

Les paramètres d'ordre  $\langle \cos \theta \rangle$  et  $\langle \cos^3 \theta \rangle$  correspondent aux fonctions de Langevin  $L_1(u)$  et  $L_3(u)$  d'ordre 1 et 3 respectivement et de paramètre  $u = -\frac{\mu E_p^l}{kT_p}$ .

Si le milieu est faiblement orienté ( $\mu E_p^l \ll kT_p$ ), les fonctions de Langevin sont approximées par les quantités :

$$L_1(u) \approx \frac{u}{3}$$

$$L_3(u) \approx \frac{u}{5}$$

Les susceptibilités du second ordre s'expriment alors par :

$$\chi_{333}^{(2)} \approx N\beta_{333}^* \frac{\mu E_p^l}{5kT_p}$$

$$\chi_{133}^{(2)} \approx N\beta_{333}^* \frac{\mu E_p^l}{15kT_p}$$

On retrouve alors la relation entre les composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire pour un milieu faiblement orienté :

$$\chi_{333}^{(2)} \approx 3\chi_{133}^{(2)}$$

Cette relation s'étend aux coefficients Pockels  $r_{13}$  et  $r_{33}$  et traduit alors une origine purement électronique de l'effet observé.

## ANNEXE 2 : LA MESURE DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES

La caractérisation EO des matériaux s'effectue en mesurant la différence de phase introduite entre les deux modes propres se propageant dans l'échantillon et définie par l'expression (I-22). Deux types de montages sont principalement utilisés pour la caractérisation des matériaux EO, utilisant des configurations à un et à deux faisceaux [Aillerie00].

### ➤ Montage à un faisceau

Les montages à un faisceau sont basés sur des méthodes polarimétriques de détermination du déphasage induit. L'utilisation d'un faisceau laser polarisé et de composants optiques (polariseurs (P), analyseur (A), lame quart d'onde ou compensateur (C)) permet de mesurer l'orientation de la polarisation du faisceau transmis par l'échantillon. Le schéma de principe de la mesure est représenté par la Figure 2.

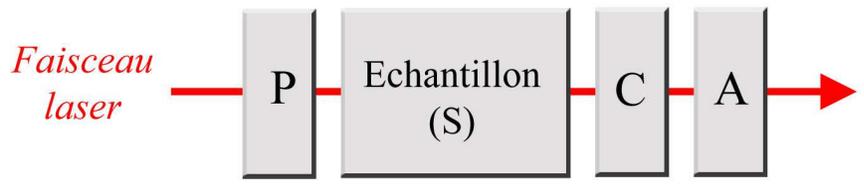


Figure 2 : Schéma de principe des montages à 1 faisceau

L'intensité transmise par un tel système (PSCA) dépend directement du déphasage  $\Gamma(V)$  introduit par l'échantillon soumis à la différence de potentiel  $V$ . En configuration dite de « Sénarmont », le polariseur et le compensateur sont orientés à  $45^\circ$  des lignes neutres de l'échantillon – définies par les axes de l'ellipse intersection du plan d'onde avec l'ellipsoïde des indices<sup>1</sup>. La transmission du montage s'écrit [Sénarmont1840] :

$$T = T_0 \sin^2 (\Gamma / 2 - \beta) \quad (1)$$

$\beta$  désigne l'angle de l'analyseur par rapport à l'axe de référence désigné par une ligne neutre de l'échantillon. La Figure 3 présente la transmission du montage en fonction de l'angle de l'analyseur  $\beta$ .

<sup>1</sup> Suivant la théorie de propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux anisotropes [Born59]

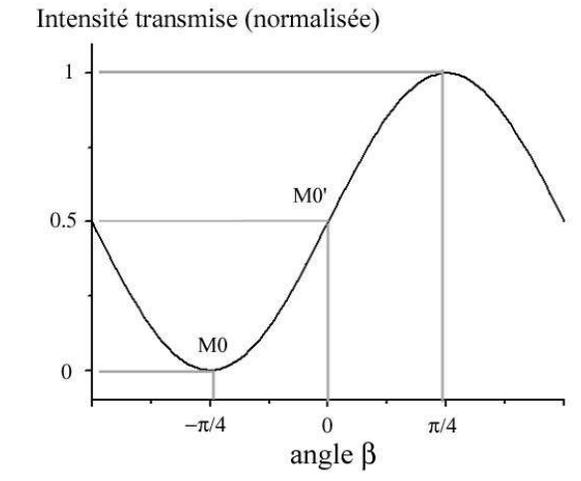


Figure 3 : Transmission du montage de Sénarmont en fonction de l'angle de l'analyseur

- Régimes statiques

Pour un angle  $\beta$  donné, et donc pour un point de fonctionnement  $T(\beta)$  particulier, la mesure du coefficient EO revient à mesurer la différence de transmission induite par application d'une tension continue  $V_{DC}$  aux bornes de l'échantillon. Cette mesure directe est applicable de façon rapide et simple, mais nécessite néanmoins que le déphasage induit par la tension  $V_{DC}$  soit détectable. La méthode est donc bien adaptée aux milieux permettant une longueur d'interaction importante, comme les cristaux.

Une alternative consiste à mesurer la tension nécessaire à l'introduction d'un déphasage de  $\pi$  par l'échantillon, permettant un décalage du point de fonctionnement de la transmission minimale à la transmission maximale. La mesure de la tension  $V_{\pi}$  correspondante permet de remonter au coefficient EO suivant la relation (I-23).

D'autres techniques permettent de déterminer le coefficient EO à partir d'une simple mesure d'angle. En effet, lorsque le montage est placé au point de transmission minimale, l'application de la tension statique induit un déphasage, c'est à dire un décalage du point de fonctionnement. Une rotation de l'analyseur d'un angle  $\beta'$  permet alors de retrouver le point de transmission minimale, et le coefficient Pockels correspondant est alors donné par :

$$r = \frac{2\lambda d}{\pi^3 L} \frac{\beta'}{V_{DC}}$$

Les méthodes statiques à un faisceau permettent de déterminer les coefficients EO avec une incertitude relative variant de 3 à 5 %.

- Régimes dynamiques

Les méthodes à un faisceau utilisées en régime dynamique correspondent à l'application d'une tension sinusoïdale  $V_{\Omega} = V_m \sin \Omega t$  sur l'échantillon, à laquelle est éventuellement superposée une tension statique  $V_{DC}$ .

L'analyseur est une nouvelle fois utilisé pour placer le montage au point de transmission minimale M0 ou au point linéaire M0', défini par une transmission égale à 50% (Figure 3). Dans le cas où aucune tension statique n'est appliquée, la tension modulée  $V_{\Omega}$  induit un déphasage qu'on peut exprimer par :

$$\Gamma(V_{\Omega}) = \Gamma_m \sin \Omega t$$

Si le système est placé au point de transmission minimale, une modulation à la fréquence  $2\Omega$  est observée et un traitement mathématique basé sur un développement en fonctions de Bessel permet d'aboutir à l'expression de l'intensité modulée [Aillierie00]:

$$T_{2\Omega}(V_{\Omega}) \approx \frac{T_0}{8} \Gamma_m^2(V_m)$$

Si le point de fonctionnement correspond au point M0', l'intensité lumineuse transmise est modulée à la fréquence  $\Omega$  :

$$T_{\Omega}(V_{\Omega}) \approx \frac{T_0}{2} \Gamma_m(V_m)$$

Dans les deux cas, le coefficient EO est estimé par une mesure de l'intensité modulée à la fréquence double (point M0) ou à la fréquence  $\Omega$  (point linéaire M0') en fonction de l'amplitude de modulation  $V_m$ .

Les précisions couramment atteintes par ce type de méthodes sont de l'ordre de 5 %. Cependant, la mesure des coefficients EO d'une façon plus précise est possible en utilisant le montage au point de transmission minimale. L'application d'une tension modulée  $V_{\Omega}$  induit en effet une modulation de l'intensité transmise à la fréquence double. Ainsi, il est possible de localiser de façon très précise ce point de fonctionnement par une visualisation à l'oscilloscope du signal modulé. Une fois l'angle  $\beta_0$  correspondant localisé, une tension continue  $V_{DC}$  est superposée à la tension  $V_{\Omega}$ , ayant pour effet de décaler le point de fonctionnement et donc de modifier la forme du signal transmis. Il est alors possible d'effectuer une rotation supplémentaire de l'analyseur de sorte à retrouver de façon aussi précise le point de transmission minimale. C'est

le principe de la méthode de mesure des coefficients EO par modulation à la fréquence double [Theofanous97]. Des incertitudes de l'ordre de 2% sont alors atteintes sur la détermination des coefficients EO correspondants.

### ➤ Montage à deux faisceaux

Les méthodes à deux faisceaux correspondent à des méthodes interférométriques. Le principe consiste à analyser la figure d'interférence induite par la superposition d'un faisceau référence avec un faisceau traversant l'échantillon biréfringent (Figure 4).

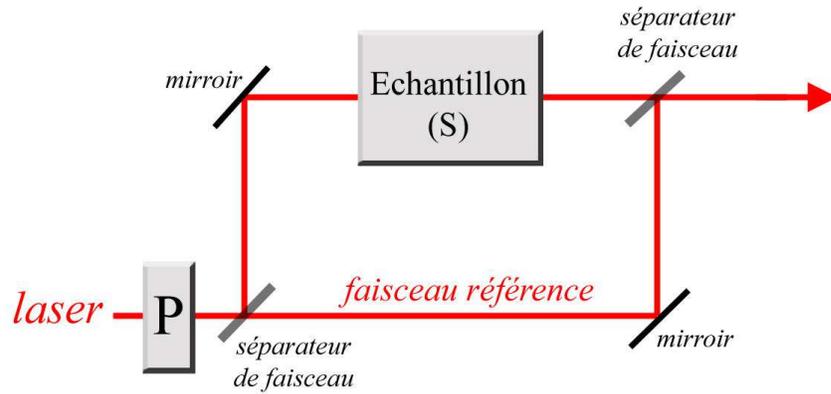


Figure 4 : Schéma de principe des méthodes interférométriques à deux faisceaux

L'avantage de la technique se situe dans le fait qu'il est possible de déterminer de façon directe une composante particulière des tenseurs EO. L'onde incidente étant polarisée suivant une ligne neutre de l'échantillon, l'intensité transmise sur l'axe optique s'exprime par [Sigelle81, Aillier00]:

$$T = T_0 (1 + \cos \Gamma(V))$$

Le système est assimilé à un interféromètre de type Mach-Zehnder, et dans la configuration simplifiée présentée ici, l'intensité transmise est compatible avec les points de fonctionnements définis par la Figure 3.

En régime statique, le montage interférométrique permet de déterminer principalement le signe du coefficient  $r$  associé à l'échantillon analysé. En effet, la figure d'interférences induite par la superposition des ondes issues des bras de l'interféromètre se trouve translatée par application d'une tension statique sur l'échantillon. Le sens de ce décalage renseigne sur le signe de la modulation EO. A l'opposé, le régime dynamique permet de déterminer l'amplitude de la modulation, et donc, la valeur absolue du coefficient EO considéré. De la même façon que pour le montage à un faisceau, le point de fonctionnement est déterminé par l'utilisation de compensateurs optiques.

L'application d'une tension modulée  $V_{\Omega} = V_m \sin \Omega t$  sur l'échantillon à tester, induit l'oscillation de la figure d'interférence autour de sa position initiale. Au point de fonctionnement linéaire, le signal modulé à la fréquence  $\Omega$  est maximal et la transmission du système à la fréquence correspondante est donnée par :

$$T_{\Omega}(V_{\Omega}) = T_0 \sin \left[ \frac{\pi L n^3 r}{\lambda d} V_m \right]$$

Le coefficient EO est alors déduit directement de l'expression précédente. Si le fonctionnement est choisi au point de transmission minimale, la modulation s'effectue à la fréquence double, et il est alors possible, de la même façon que pour le montage à un faisceau, de déterminer de façon précise cette position. La mesure du coefficient  $r$  est alors effectuée en introduisant dans le bras de référence, un cristal EO dont les paramètres géométriques et optiques sont connus. L'application d'une tension continue  $V_{DC}$  sur l'échantillon peut alors être compensée par l'application d'une tension  $V_{DC}^r$  sur le cristal de référence. Lorsque la compensation est réalisée, c'est à dire lorsque le point de fonctionnement est localisé au point de transmission minimale de façon précise, le paramètre EO de l'échantillon se déduit à partir d'une simple mesure des tensions  $V_{DC}$  et  $V_{DC}^r$  (pas d'intensité mesurée). Néanmoins, la précision de la mesure est limitée par la précision des paramètres du cristal de référence (coefficients électro-optiques, indice de réfraction) et une incertitude de l'ordre de 5 à 10% est généralement observée.

### ➤ Techniques adaptées aux matériaux organiques

Parmi les techniques adaptées à la caractérisation des matériaux organiques, on peut citer celle basée sur le couplage d'une onde lumineuse dans le matériau organique structuré en guide d'onde [Horsthuis89] ou encore la méthode de caractérisation par réflexion sur films minces développée par Teng et Man [Teng90]. Le principe de base de ces deux méthodes peut en fait s'inscrire dans celui de la méthode par réflexion totale atténuée sur des films minces organiques [Kretschman71]. Initialement basée sur le couplage d'une onde lumineuse incidente avec un plasmon de surface [Gross86], la technique a été adaptée au couplage avec les modes guidés dans la couche organique [Dentan89]. Le schéma de principe est illustré par la Figure 5.

A tension de modulation nulle, la mesure de la réflectivité sur l'empilement permet de déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche organique à partir de la position des modes guidés (Figure 6).

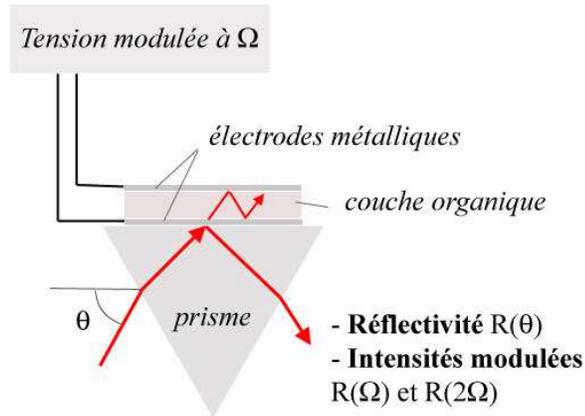


Figure 5 : Principe de la méthode ATR

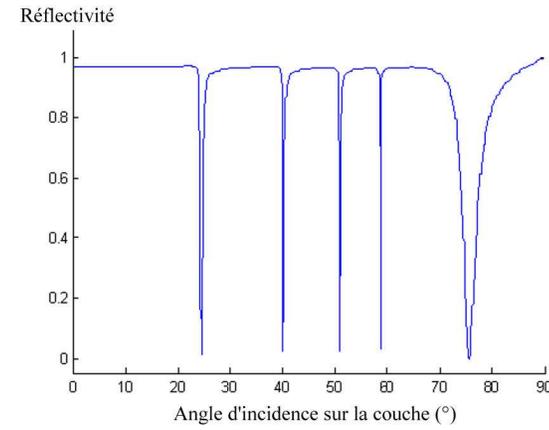


Figure 6 : Réflectivité de l'empilement métal/couche organique/métal par ATR

Lorsque l'échantillon est soumis à la tension variable de fréquence  $\Omega$ , la détection des intensités réfléchies modulées aux fréquences  $\Omega$  et  $2\Omega$  permet de déterminer les susceptibilités non linéaires  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  du matériau. La méthode permet une détermination des paramètres EO avec une grande sensibilité [Morichère91], mais nécessite un contrôle précis de la structure de l'échantillon : épaisseur de l'ordre de 1 micron, électrodes métalliques d'épaisseur bien contrôlée, bonne qualité optique des films. Néanmoins, un des atouts majeurs de la technique correspond à la possibilité d'estimer indépendamment les contributions EO directes et indirectes [Osman99].

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation d'une géométrie particulière des échantillons structurés en films minces nécessitera l'adaptation d'un montage à un faisceau précédemment cité, basé sur un montage polarimétrique de type Sénarmont en régime dynamique. La présentation de la méthode et la détermination des paramètres EO du premier et du second ordre est présentée au cours de la Partie III.

### ANNEXE 3 : DESCRIPTION DES EFFETS ELASTO-OPTIQUES

Les effets élasto-optiques décrivent la variation de l'indice de réfraction d'un milieu induite par déformation de celui-ci sous l'action d'un champ électrique statique. D'origine mécanique, ces effets introduisent, en plus des termes Pockels et Kerr (cf. Partie I, paragraphe I.B.3), un terme supplémentaire dans l'expression de la variation de permittivité diélectrique du milieu induite par le champ électrique appliqué :

$$\Delta\epsilon_{ij} = \Delta\epsilon_{ij}^{eo} + \Delta\epsilon_{ij}^{el} \quad (2)$$

Le terme  $\Delta\epsilon_{ij}^{eo}$  regroupe les effets électro-optiques directs (Pockels, Kerr) et le terme  $\Delta\epsilon_{ij}^{el}$  contient les effets élasto-optiques. La contribution indirecte due aux effets élasto-optiques comprend un terme au premier et au second ordre en champ électrique :

$$\Delta\epsilon_{ij}^{el} = \Delta\epsilon_{ij}^{el(1)} + \Delta\epsilon_{ij}^{el(2)}$$

L'origine de la variation de permittivité diélectrique par effets élasto-optiques correspond à une déformation du matériau par application du champ électrique statique. Soit  $e_{ij}$ , le tenseur des déformations qui s'exprime à partir des déplacements  $u_i$  du matériau sous contrainte ( $i, j = 1 \dots 3$ ) :

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$$

Le tenseur des déformations est un tenseur symétrique, dont les composantes sont sans dimensions. Par convention,  $e_{ij} > 0$  traduit une dilatation du matériau. Les termes diagonaux correspondent aux déformations longitudinales par allongement, alors que les termes non diagonaux correspondent aux déformations transverses ou de cisaillement. Il est important de noter que dans le cas des films minces hybrides SiC/polymère, le système présente une symétrie axiale autour de l'axe (Oz) perpendiculaire au film. Ce dernier, déposé sur un substrat rigide dans le plan (Oxy), ne peut alors se déformer que dans la direction (Oz) perpendiculaire au film. Ainsi, seule la composante  $e_{33}$  est non nulle. Dans ce cas précis, et compte tenu de l'orientation choisie, cette déformation correspond alors à une variation de l'épaisseur  $d_f$  du film :

$$e_{33} = \frac{\Delta d_f}{d_f}$$

Les déformations du matériau sont reliées au tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  par la loi de Hooke (valable pour de faibles déformations) :

$$e_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \Leftrightarrow \quad \sigma_{ij} = c_{ijkl} e_{kl}$$

$$\text{avec } S_{ijkl} = \frac{1}{c_{ijkl}}$$

$S_{ijkl}$  est le tenseur de rang 4 des constantes de flexibilité élastique ( $\text{m}^2/\text{N}$ ) et  $c_{ijkl}$  est le tenseur de rang 4 des constantes de rigidité élastique ( $\text{N}/\text{m}^2$ ). Ces deux tenseurs sont symétriques et possèdent la symétrie du matériau. Le tenseur de rigidité élastique correspond à une généralisation de la notion du module de Young, qui correspond au facteur de proportionnalité entre la contrainte et la déformation (dans l'approximation de faibles déformations). On note que comme les contraintes  $\sigma_{ij}$  et les déformations  $e_{ij}$  sont de même signe, les tenseurs des constantes élastiques sont positifs.

La variation de permittivité diélectrique indirecte s'exprime au premier et second ordre en fonction des déformations du matériau induites par l'application du champ électrique :

$$\Delta \varepsilon_{ij}^{el} = \Delta \varepsilon_{ij}^{el(1)} + \Delta \varepsilon_{ij}^{el(2)} = \varepsilon_0 a_{ijkl}^{(1)} e_{kl}^{(1)} + \varepsilon_0 a_{ijkl}^{(2)} e_{kl}^{(2)} \quad (3)$$

$$\text{avec } \begin{cases} a_{ijkl} = a_{ijkl}^{(1)} + a_{ijkl}^{(2)} \\ e_{ij} = e_{ij}^{(1)} + e_{ij}^{(2)} \end{cases}$$

$a_{ijkl}$  est alors le tenseur représentant l'effet élasto-optique et traduit le couplage entre les déformations et la variation de permittivité diélectrique du milieu. D'un point de vue phénoménologique, le tenseur élasto-optique, de signe négatif, est la dérivée du tenseur de permittivité diélectrique relative par rapport à la déformation :

$$a_{ijkl} = \frac{\partial \varepsilon_{ij}^r}{\partial e_{kl}}$$

#### I.A.1.a. Contribution élasto-optique au premier ordre

La déformation au premier ordre  $e_{ij}^{(1)}$  est principalement due à l'effet piézo-électrique inverse. L'effet piézo-électrique direct se traduit par l'apparition d'une polarisation du milieu sous

l'effet d'une contrainte  $\sigma_{ij}$  appliquée. La composante de la polarisation  $P_i$  suivant la direction  $x_i$  s'exprime via le tenseur piézo-électrique  $d_{ijk}$  par :

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}$$

Le même tenseur permet d'exprimer la déformation induite par l'effet piézo-électrique inverse :

$$e_{ij}^{(1)} = d_{kij} E_k \quad (4)$$

L'effet piézo-électrique correspond à la polarisation du diélectrique sous l'application de la contrainte, induisant l'apparition de charges de surface. De même que l'effet Pockels, l'effet piézo-électrique est un effet linéaire, observable dans les milieux non-centrosymétriques. A partir des définitions précédentes, la variation de permittivité diélectrique au premier ordre induite par effet piézo-électrique inverse s'exprime par :

$$\Delta \varepsilon_{ij}^{el(1)} = \varepsilon_0 a_{ijkl}^{(1)} d_{mkl} E_m \quad (5)$$

➤ *Expression du coefficient électro-optique effectif au premier ordre*

A partir des expressions (I-15) et (5), on exprime la variation du tenseur d'imperméabilité diélectrique relative induite par effet piézo-électrique :

$$\Delta B_{ij}^{el(1)} = -\frac{1}{\varepsilon_0 n_{ik}^2} \Delta \varepsilon_{ij}^{el(1)} \frac{1}{n_{lj}^2} = -\frac{a_{ijkl}^{(1)} d_{mkl}}{n_{ik}^2 n_{lj}^2} E_m$$

La variation d'imperméabilité relative totale s'exprime par la somme des effets directs (tenseur Pockels  $r_{ijk}$ ) et indirects :

$$\Delta B_{ij}^{(1)} = r_{ijk} E_k - \frac{a_{ijpq}^{(1)} d_{kpq}}{n_{ip}^2 n_{qj}^2} E_k = (r_{ijk} + r_{ijk}^{el}) E_k = \tilde{r}_{ijk} E_k \quad (6)$$

$$\text{avec} \quad \tilde{r}_{ijk} = r_{ijk} + r_{ijk}^{el} \quad (7)$$

$$r_{ijk}^{el} = -\frac{a_{ijpq}^{(1)} d_{kpq}}{n_{ip}^2 n_{qj}^2} \quad (8)$$

### I.A.1.b. Contributions élasto-optiques au second ordre

La déformation au second ordre  $e_{ij}^{(2)}$  tire son origine de deux effets : l'électrostriction et l'attraction des électrodes.

#### I.A.1.b.i) *Electrostriction*

Le phénomène d'électrostriction correspond à la déformation du matériau sous l'application d'un champ électrique. Cet effet se distingue de l'effet piézo-électrique inverse par une variation quadratique de la déformation en fonction du champ électrique et par le fait qu'il n'induit pas d'effet inverse. On le décrit à l'aide du tenseur d'électrostriction  $M_{ijkl}$  en exprimant la déformation induite :

$$e_{ij}^{(2)} = M_{ijkl} E_k E_l$$

L'effet électrostrictif se traduit par une contraction du matériau, ayant pour effet une augmentation de la permittivité diélectrique du milieu. L'électrostriction peut aussi être décrite à partir de la polarisation du milieu :

$$e_{ij}^{(2)} = Q_{ijkl} P_k P_l = Q_{ijkl} (\epsilon_k - \epsilon_0)(\epsilon_l - \epsilon_0) E_k E_l = M_{ijkl} E_k E_l$$

#### I.A.1.b.ii) *Attraction des électrodes*

Sous l'action du champ électrique, le matériau se déforme par effet piézo-électrique inverse et électrostriction. La contrainte interne correspondante s'exprime alors par une généralisation de la loi de Hooke :

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} e_{kl} - \eta_{ijk} E_k - L_{ijmn} E_m E_n \quad (9)$$

Avec les tenseurs  $\eta_{ijk}$  et  $L_{ijkl}$  définis par :

$$\begin{aligned} \eta_{kmn} &= d_{ijk} c_{ijmn} \\ L_{ijkl} &= c_{ijmn} M_{mnkl} \end{aligned}$$

Le système étant à l'équilibre, la contrainte interne est compensée à l'interface avec l'électrode par les forces de pression électrostatique s'exerçant entre les charges de surface de part et d'autre de l'échantillon :

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j \quad (10)$$

Les expressions (9) et (10) permettent d'écrire la déformation totale induite par les effets du premier et du second ordre :

$$e_{ij} = d_{ijk} E_k + M_{ijkl} E_k E_l - \frac{1}{2c_{ijkl}} \epsilon_{kl} E_k E_l = e_{ij}^{(1)} + e_{ij}^{(2)}$$

La contribution au second ordre est donc constituée des deux effets d'électrostriction, défini précédemment, et de l'effet d'attraction des électrodes :

$$e_{ij}^{(2)} = \left( M_{ijkl} - \frac{1}{2c_{ijkl}} \epsilon_{kl} \right) E_k E_l = K_{ijkl} E_k E_l \quad (11)$$

Avec

$$K_{ijkl} = M_{ijkl} - \frac{1}{2c_{ijkl}} \epsilon_{kl} \quad (12)$$

Le tenseur  $K_{ijkl}$  contient les deux effets indirects du second ordre d'électrostriction et d'attraction des électrodes. La variation de permittivité diélectrique au second ordre s'écrit :

$$\Delta \epsilon_{ij}^{el(2)} = \epsilon_0 a_{ijkl}^{(2)} e_{kl}^{(2)} = \epsilon_0 a_{ijkl}^{(2)} K_{klmn} E_m E_n \quad (13)$$

#### I.A.1.b.iii) Expression du coefficient électro-optique effectif du second ordre

A partir des expressions (I-18) (le terme de « cascading » est négligé) et (13), on exprime la variation du tenseur d'imperméabilité diélectrique par :

$$\Delta B_{ij}^{el(2)} = -\frac{1}{\epsilon_0 n_{ik}^2} \Delta \epsilon_{ij}^{el(2)} \frac{1}{n_{lj}^2} = -\frac{a_{ijkl}^{(2)} K_{klmn}}{n_{ik}^2 n_{lj}^2} E_m E_n$$

La variation du tenseur d'imperméabilité diélectrique totale au second ordre s'exprime donc par la somme des contributions directes et indirectes :

$$\Delta B_{ij}^{(2)} = R_{ijkl} E_k E_l - \frac{a_{ijkl}^{(2)} K_{klmn}}{n_{ik}^2 n_{lj}^2} E_m E_n = (R_{ijkl} + R_{ijkl}^{el}) E_k E_l = \tilde{R}_{ijkl} E_k E_l \quad (14)$$

Avec

$$\tilde{R}_{ijkl} = R_{ijkl} + R_{ijkl}^{el} \quad (15)$$

$$R_{ijkl}^{el} = -\frac{a_{ijmn}^{(2)} K_{mnkl}}{n_{im}^2 n_{nj}^2} \quad (16)$$

## ANNEXE 4 : LES POLYTYPES SiC

Le carbure de silicium est un des seuls composés semi-conducteurs IV-IV stables. Il se présente sous forme de monocristaux présentant une structure cristalline cubique ( $\beta$ -SiC), hexagonale ( $\alpha$ -SiC) ou à caractère amorphe. De façon générale, le SiC se compose de différents polytypes cristallins en proportions relatives variables. De composition chimique équivalente, les polytypes se distinguent par la séquence d'empilement le long de l'axe  $c$  (axe cristallographique d'empilement). Plusieurs notations sont utilisées pour les désigner, la plus courante étant la notation de Ramsdell [Hartman87] qui utilise un symbole composé de deux caractères. Le premier correspond au nombre de plans atomiques contenus dans la maille élémentaire, et le second correspond à une lettre (C, H, R) désignant la symétrie de réseau (cubique, hexagonal, rhomboédrique). Les polytypes les plus courants correspondent aux polytypes cubique 3C-SiC, hexagonal 6H-, 4H- ou 2H-SiC, ainsi que le polytype rhomboédrique 15R-SiC.

Suivant la séquence d'empilement des plans atomiques le long de l'axe cristallographique, 4 sites cristallins sont différenciables. Ces sites, occupés soit par des atomes de carbone soit par des atomes de silicium, sont définis en considérant la symétrie de l'environnement des premières sphères de coordinence autour d'un atome donné. Les caractéristiques des sites cristallins du SiC sont données dans le Tableau 1 pour un atome central de silicium.

type	voisins	géométrie	distance à l'atome Si central (angström)
<b>A</b>	4 C	tétraèdre	1.89
	12 Si	cuboctaèdre	3.08
	12 C	pas de nom établi	3.61
	6 Si	octaèdre	4.36
	12 C	pas de nom établi	4.75
<b>B</b>	4 C	tétraèdre	1.89
	12 Si	cuboctaèdre jumeaux	3.08
	12 C	pas de nom établi	3.61
	6 Si	Prisme trigonal	4.36
	12 C	pas de nom établi	4.75
<b>C</b>	4 C	tétraèdre	1.89
	12 Si, 1 C	« capped cuboctahedron »	3.08, 3.15
	9 C	pas de nom établi	3.61
	6 Si, 6 C	pas de nom établi	4.36, 4.40
	9 C	pas de nom établi	4.75
<b>D</b>	4 C	Tétraèdre	1.89
	12 Si, 1 C	« capped twinned cuboctahedron »	3.08, 3.15
	9 C	pas de nom établi	3.61
	6 Si, 6 C	pas de nom établi	4.36, 4.40
	9 C	pas de nom établi	4.75

**Tableau 1 : Paramètres des sites cristallins du SiC**

Les polytypes SiC se différencient donc par la présence de sites cristallins définissant l'environnement local d'un atome particulier. Le Tableau 2 donne le nombre d'atomes de carbone ou de silicium de la maille élémentaire se trouvant dans les différents sites ainsi définis pour chaque polytype.

Polytypes SiC	nb. Atomes de C ou Si avec un environnement de type			
	A	B	C	D
2H				2
3C	3			
4H		2	2	
6H	2	2	2	
8H	4	2	2	
9R		3	3	3
15R	3	6	6	
21R	9	6	6	
33R	9	12	12	
45R	9	18	18	
51R	15	18	18	
51R	3	24	24	

*Tableau 2 : Nombre des sites cristallins des différents polytypes SiC*

L'existence de ces sites permet de faire la distinction entre les différents polytypes impliqués dans la structure d'un échantillon, en particulier en utilisant la résonance magnétique nucléaire du  $^{29}\text{Si}$  ou du  $^{13}\text{C}$  par exemple.

Les propriétés électroniques et optiques du SiC varient de façon importante en fonction des polytypes cristallins. Ainsi, le polytype cubique 3C-SiC présente un gap indirect de 2.52eV, alors que le polytype hexagonal 2H-SiC présente un gap de 3.33eV [Lüning99]. Par un ajustement des proportions polytypiques au sein d'un échantillon de SiC, il est donc possible de faire varier ses propriétés électroniques ou optiques.

Ces propriétés sont exploitées dans les échantillons de SiC sous forme nanocristalline. Les nanopoudres de SiC présentent en général une structure composée de plusieurs polytypes cristallins dans des proportions variables qu'il est possible de contrôler lors de la synthèse ou par traitements thermiques. Les nanopoudres se distinguent néanmoins du SiC massif par la présence de défauts d'empilement fréquents rendant difficile la distinction des phases cristallines présentes. De plus, les nanocristaux sont caractérisés par la perte de symétrie à grande distance, modifiant la structure en bande d'énergie des particules [Kityk00]. La contribution importante de la surface à cette échelle est d'autre part un élément primordial pour comprendre les propriétés du carbure de silicium sous forme nanocristalline, illustrant l'influence de l'interface dans les systèmes à basse dimensionalité.

## ANNEXE 5 : TRANSMISSION DU MONTAGE DE SENARMONT

La méthode de caractérisation électro-optique présentée dans cette étude est basée sur le montage de Sénarmont décrit dans la Partie III de ce travail. La Figure 7 présente les différents composants optiques utilisés, ainsi que leur orientation.

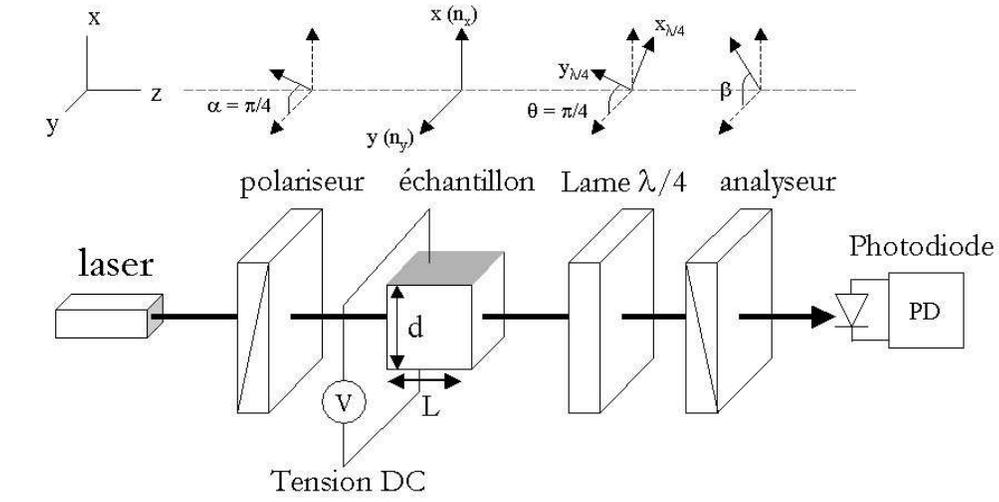


Figure 7 : Montage de Sénarmont

Les orientations dans le plan d'onde ( $Oxy$ ) sont définies par la Figure 8. Le repère ( $Oxyz$ ) est défini par les lignes neutres de l'échantillon. Les directions ( $Ox''$ ) et ( $Oy''$ ) correspondent aux lignes neutres de la lame quart d'onde.

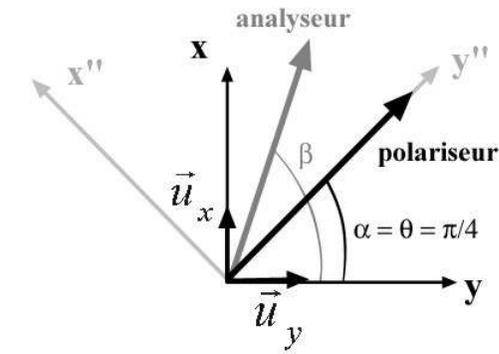


Figure 8 : Orientation des composants optiques

L'état de polarisation de l'onde issue du polariseur et se propageant suivant ( $Oz$ ) est représenté par le vecteur déplacement électrique  $\vec{D}_p(z, t)$  contenu dans le plan d'onde ( $Oxy$ ) et défini en notation complexe par :

$$\vec{D}_p(z, t) = \vec{D}_{0p} e^{-i(\omega t - kz)} \quad (17)$$

Avec  $k = nk_0 = \omega n / c = 2\pi n / \lambda$  la norme du vecteur d'onde  $\vec{k}$ ,  $n$  l'indice de réfraction du milieu,  $\omega$  la pulsation et  $\lambda$  la longueur d'onde dans le vide.  $\vec{D}_{0p}$  désigne l'amplitude complexe de l'onde. Par souci de simplicité, la notation utilisée pour représenter l'expression réelle du vecteur déplacement électrique associé est la même que la notation précédente :

$$\vec{D}_p = \text{Re}(\vec{D}_{0p} \cdot e^{-i(\omega t - kz)}) = \text{Re}(\vec{D}_{0p}) \cos(\omega t - kz)$$

L'intensité  $I_0$  associée au champ est de même donnée par  $I_0 = \vec{D}_{0p}^* \cdot \vec{D}_{0p}$ .

En considérant les composantes  $D_{px}$  et  $D_{py}$  en phase à la sortie du polariseur, l'amplitude complexe  $\vec{D}_{0p}$  de l'onde issue du polariseur est donnée par:

$$\vec{D}_{0p} = D_{px} \vec{u}_x + D_{py} \vec{u}_y = D_0 \cos \alpha \vec{u}_x + D_0 \sin \alpha \vec{u}_y \quad (18)$$

On se propose d'utiliser le formalisme de Jones [Jones41, Huard93], qui va permettre le calcul de l'état de polarisation associé à la vibration transmise par la totalité du système, à partir des matrices de Jones associées aux différents éléments qui le composent. Le vecteur de Jones associé à l'onde issue du polariseur, dans la base  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y)$  du plan d'onde, s'exprime ainsi par :

$$\vec{V}_p = D_0 \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{bmatrix} = \vec{D}_{0p} \quad (19)$$

Par convention d'orientation, l'échantillon biréfringent d'épaisseur  $L$  est associé à deux modes propres de propagation dirigés suivant (Ox) et (Oy), correspondants à deux indices de réfraction  $n_x$  et  $n_y$ . La traversée de l'échantillon biréfringent induit un déphasage  $\Gamma$  entre les deux modes de propagation et l'état de polarisation de l'onde issue de l'échantillon est représenté par son vecteur de Jones  $\vec{V}_s$  défini dans la base  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y)$  par :

$$\vec{V}_s = D_0 \begin{bmatrix} \cos \alpha \cdot e^{i\phi_x} \\ \sin \alpha \cdot e^{i\phi_y} \end{bmatrix} = D_0 e^{i\phi_x} \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \cdot e^{i\Gamma} \end{bmatrix} \quad (20)$$

Les quantités  $\phi_x$  et  $\phi_y$  correspondent aux déphasages induits suivant les axes (Ox) et (Oy) :

$$\phi_x = \frac{2\pi\delta_x}{\lambda} = \frac{2\pi L n_x}{\lambda}$$

$$\phi_y = \frac{2\pi\delta_y}{\lambda} = \frac{2\pi L n_y}{\lambda}$$

$\Gamma$  est finalement donné par :

$$\Gamma = \phi_x - \phi_y = \frac{2\pi L (n_x - n_y)}{\lambda}$$

$$\Gamma = \frac{2\pi L \Delta n}{\lambda}$$

Par identification avec l'équation (20), la matrice de Jones de l'échantillon biréfringent est alors définie dans la base  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y)$  par :

$$\hat{R}_s = \begin{bmatrix} e^{i\phi_x} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_y} \end{bmatrix} = e^{i\phi_x} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma} \end{bmatrix}$$

De sorte que l'état de polarisation à la sortie de l'échantillon s'exprime en fonction de l'état de polarisation incident par la relation matricielle suivante:

$$\vec{V}_s = \hat{R}_s \vec{V}_p$$

La lame quart d'onde a pour effet d'introduire une différence de marche  $\delta = \lambda/4$  entre les rayons se propageant suivant ses axes propres (Ox") et (Oy"). La différence de phase correspondante est alors égale à  $\pi/2$ . La matrice de Jones associée à la lame quart d'onde s'exprime dans son repère propre  $(\vec{u}_{x''}, \vec{u}_{y''})$  par :

$$\hat{R}_{\lambda/4} = \begin{bmatrix} e^{i\phi_{x'}} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_{y'}} \end{bmatrix} = e^{i\phi_{x'}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{2}} \end{bmatrix}$$

Le terme de phase  $e^{i\phi_{x'}}$  est souvent omis dans cette expression du fait qu'il n'intervient pas dans le calcul de l'intensité transmise. Afin d'appliquer la matrice de Jones de la lame quart d'onde au vecteur  $\vec{V}_s$  représentant la polarisation issue de l'échantillon, il est nécessaire d'exprimer ce

dernier dans la base propre de la lame  $\lambda/4$ . On effectue un changement de repère en utilisant la matrice de rotation  $\hat{R}_\theta$  définie par:

$$\hat{R}_\theta = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad \text{avec } \theta = \frac{\pi}{4} \quad (21)$$

Dans le cas de l'analyseur orienté d'un angle  $\beta$  par rapport à l'axe de référence (Oy), on définit la matrice  $\hat{P}_y$ , correspondant à la matrice de Jones d'un polariseur orienté selon cet axe, auquel on fait subir une rotation d'angle  $\beta$ . Sans prendre en compte le terme de phase du à la propagation de l'onde dans l'épaisseur du polariseur, la matrice  $\hat{P}_y$  s'exprime dans la base  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y)$  par :

$$\hat{P}_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

La matrice de Jones  $\hat{R}_A$  associée à l'analyseur faisant un angle  $\beta$  avec l'axe (Oy) s'exprime alors par :

$$\hat{R}_A = \hat{R}_{-\beta} \hat{P}_y \hat{R}_\beta$$

Avec  $\hat{R}_\beta$ , la matrice de rotation d'angle  $\beta$ , définie de façon similaire à l'équation (21). On obtient finalement l'expression de la matrice de Jones associée à l'analyseur et exprimée dans la base  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y)$  :

$$\hat{R}_A = \begin{bmatrix} \cos \beta & -\sin \beta \\ \sin \beta & \cos \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin^2 \beta & \sin \beta \cos \beta \\ \sin \beta \cos \beta & \cos^2 \beta \end{bmatrix}$$

Le vecteur de Jones  $\vec{V}_T$  associé à l'état de polarisation de l'onde transmise par le montage expérimental s'exprime en fonction du vecteur  $\vec{V}_p$  associé à l'onde incidente sur l'échantillon par la relation matricielle suivante, exprimée dans la base  $(\vec{u}_x, \vec{u}_y)$  :

$$\vec{V}_T = [\hat{R}_A][\hat{R}_{-\theta}][\hat{R}_{\lambda/4}][\hat{R}_\theta][\hat{R}_s]\vec{V}_p$$

$$\vec{V}_T = D_0 \cdot e^{i\phi_x'} \cdot e^{i\phi_x} \begin{bmatrix} \sin^2 \beta & \sin \beta \cos \beta \\ \sin \beta \cos \beta & \cos^2 \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{2}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{bmatrix} \quad (22)$$

Le vecteur déplacement électrique en sortie du montage  $\vec{D}_T(z, t)$  et l'intensité transmise sont alors donnés par :

$$\vec{D}_T(z, t) = \vec{V}_T \cdot e^{-i(\omega t - kz)} \quad \text{et} \quad I(\Gamma, \beta) = \vec{V}_T^* \cdot \vec{V}_T$$

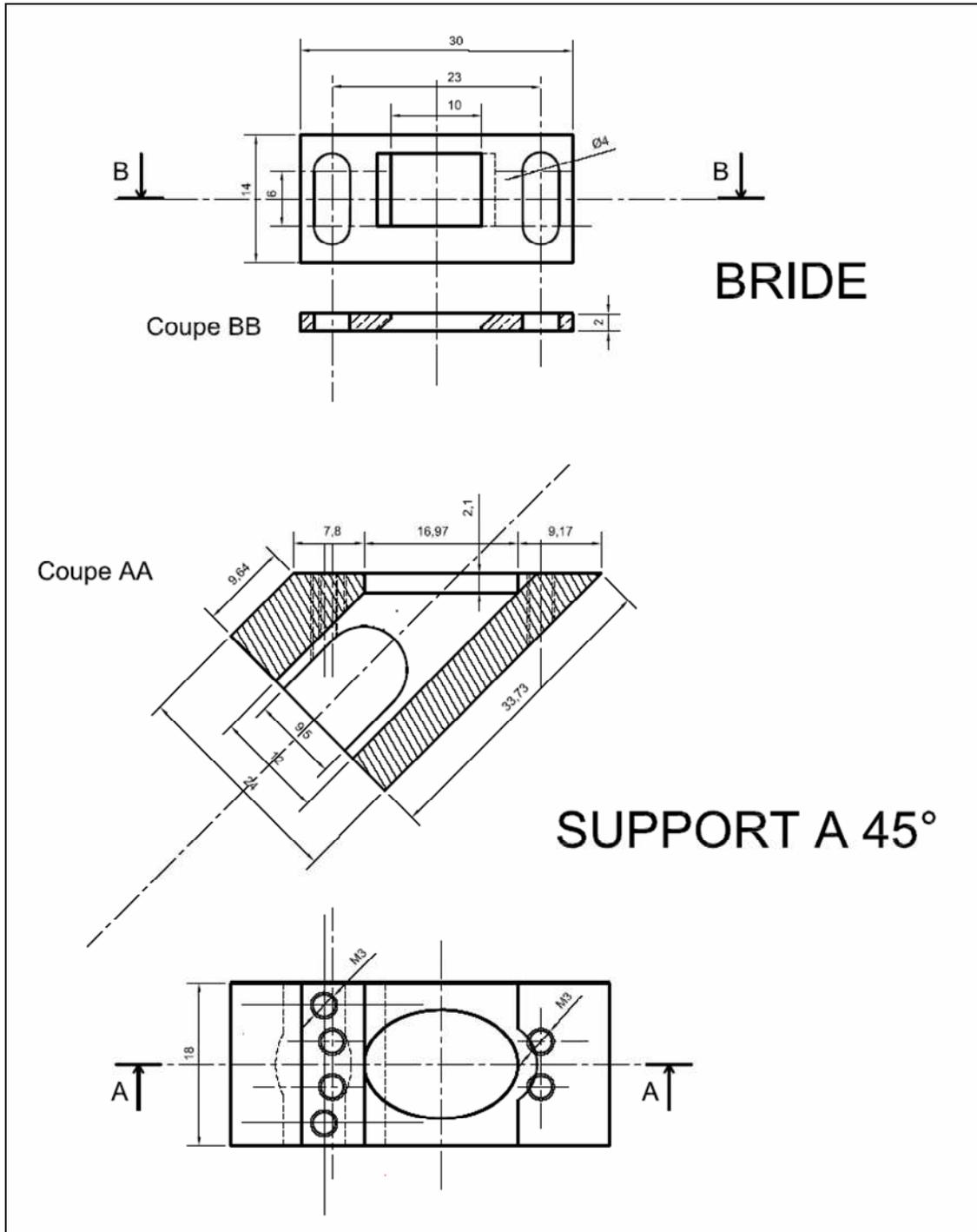
Après développement du produit matriciel (22) et en remplaçant les angles  $\alpha$  et  $\theta$  par la valeur  $\pi/4$ , on montre que l'intensité transmise par le montage de Sénarmont peut finalement s'écrire [Aillerie00]:

$$I(\Gamma, \beta) = \frac{I_0}{2} [1 - \sin(\Gamma - 2\beta)]$$

Avec  $I_0$  l'intensité incidente sur l'échantillon définie par :  $I_0 = D_0^* D_0$ .

**ANNEXE 6 : PLANS DU SUPPORT A 45° A BRIDE**

L'annexe 5 présente les plans du support à 45° à bride utilisé pour la caractérisation électro-optique des échantillons dans leur configuration sandwich. Ces plans, de même que les supports, ont été réalisés par A. Eichenberger, technicien au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé.



## **BIBLIOGRAPHIE**



## BIBLIOGRAPHIE :

(classement alphabétique)

- [Abarkan03] M. Abarkan, J.P. Salvestrini, M. Aillerie, M.D. Fontana, « *Frequency dispersion of electro-optical properties over a wide range by means of time-response analysis* », *Appl. Opt.* 42(13) (2003), 2346
- [Aillerie89] M. Aillerie, M.D. Fontana, F. Abdi, C. Carabatos-Nedelec, N. Theofanous, G. Alexakis, « *Influence of the temperature-dependent spontaneous birefringence in the electro-optic measurements of LiNbO<sub>3</sub>* », *J. Appl. Phys.* 65(6) (1989), 2406
- [Aillerie00] M. Aillerie, N. Théofanous, M.D. Fontana, « *Measurement of the electro-optic coefficients : description and comparison of the experimental techniques* », *App. Phys. B* 70 (2000), 317
- [Alivisatos96] A.P. Alivisatos, « *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots* », *Science* 271(5251) (1996), 933
- [Anestopoulos04] D. Anestopoulos, G. Tsigaridas, P. Persephonis, V. Giannetas, I. Spiliopoulos, P. Karastatiris, J. Mikroyannidis, « *Electro-optic characterization of two novel organic materials in thin polymeric films* », *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 98
- [Apperley91] D.C. Apperley, R.K. Harris, G.L. Marshall, D.P. Thompson, « *Nuclear magnetic resonance studies of silicon carbide polytypes* », *J. Am. Ceram. Soc.* 74(4) (1991), 777
- [Baraton96] M.I. Baraton, W. Chang, B.H. Kear, « *Surface Chemical species investigations by FT-IR spectrometry and surface modification of nanosized SiCN powder synthesized via chemical vapor condensation* », *J. Phys. Chem.* 100 (1996), 16647
- [Barklie01] R.C. Barklie, « *Characterization of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance* », *Diam. And Relat. Mater.* 10 (2001), 174
- [Bartkiewicz03] S. Bartkiewicz, K. Komorowska, A. Miniewicz, J. Parka, F. Kajzar, « *Optically addressable hybrid: photoconducting polymer-liquid crystal panels* », *SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 4991 (2003), 1
- [Beltrani01] T. Beltrani, M. Bösch, R. Centore, S. Concilio, P. Günter, A. Sirigu, « *Nonlinear optical properties of polymers containing a new azophenylbenzoxazole chromophore* », *Polymer* 42 (2001), 4025
- [Berne76] B.J. Berne et R. Pecora in « *Dynamic light scattering* », Wiley interscience (1976)

- [Berry88] M.H. Berry, D.M. Gookin, « *Electro-optic effect in polyvinylidene fluoride-trifluorethylene* », Proceedings of the SPIE, The International Society for Optical Engineering 971 (1988), 154
- [Bertram03] R.P. Bertram, E. Soergel, H. Blank, N. Benter, K. Buse, R. Hagen, S.G. Kostromine, « *Strong electro-optic effect in electrically poled photoaddressable polymers* », J. Appl. Phys. 94(9) (2003), 6208
- [Birks46] L.S. Birks, H. Friedman, « *Particle Size Determination from X-Ray Line Broadening* », J. Appl. Phys. 17(8) (1946), 687
- [Böhning03] M. Böhning, H. Goering, N. Hao, R. Mach, F. Oleszak, A. Shönhals, « *Molecular mobility and gas transport properties of polycarbonate-based nanocomposites* », Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003), 155
- [Bornside89] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, « *Spin-coating : one-dimensional model* », J. Appl. Phys. 66(11) (1989), 5185
- [Born59] M. Born and E. Wolf in « *Principles of Optics* », Pergamon (1959)
- [Bouclé02] J. Bouclé, A. Kassiba, J. Emery, I.V. Kityk, M. Makowska-Janusik, J. Sanetra, N. Herlin-Boime, M. Mayne, « *Local electrooptic effect of the SiC large-sized nanocrystallites incorporated in polymer matrices* », Physics Letters A 302 (2002), 196
- [BoucléXX] J. Bouclé, N. Herlin-Boime, A. Kassiba, « *Influence of silicon and carbon excesses on the aqueous dispersion of SiC nanocrystals for optical application* », soumise à Journal of Nanoparticle Research, Novembre 2004
- [Bruhat96] G. Bruhat, « *Cours de physique générale : Optique* », Masson, Paris, 6<sup>ème</sup> édition par A. Kastler, 1996
- [Brusatin04] G. Brusatin, P. Innocenzi, A. Abbotto, L. Beverina, G.A. Pagani, M. Casalboni, F. Sarcinelli, R. Pizzoferrato, « *Hybrid organic-inorganic materials containing zwitterionic push-pull chromophores* », J. of the Eur. Ceram. Soc. 24 (2004), 1853
- [Boyd96] R.W. Boyd, R.J. Gehr, G.L. Fisher, J.E. Sipee, « *Nonlinear optical properties of nanocomposite materials* », Pure and Applied Optics 5(5) (1996), 505
- [Cannon82] W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.H. Flint, J.S. Haggerty and R.A. Marra, « *Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions. II. Powder characteristics and process variables* », J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982), 330
- [Canva02] M. Canva, G. Roger, F. Cassagne, Y. Lévy, A. Brun, F. Chaput, J.P. Boilot, A. Rapaport, C. Heerdt, M. Bass, « *Dye-doped sol-gel materials for two-photon absorption induced fluorescence* », Opt. Mater. 18(4) (2002), 391

- [Casalboni00] M. Casalboni, F. Sarcinelli, R. Pizzoferrato, R. D'Amato, A. Furlani, M.V. Russo, «*Second-harmonic generation and absorption spectra of platinum organometallic complexes incorporated in PMMA films*», Chem. Phys. Lett. 319 (2000), 107
- [Cauchetier87] M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, M. Michon, J. Paris and S. Tistchenko, «*Laser synthesis of ultrafine powders*», Ceram. Inter. 13 (1987), 13
- [Cauchetier88] M. Cauchetier, O. Croix and M. Luce, Adv. Ceram. Mater. 3(6) (1988), 548
- [Cecchi01] M. Cecchi, H. Smith, D. Braun, «*Method to Optimize polymer film spin coating for polymer LED displays*», Synthetic Metals 121 (2001), 1715
- [Čerović00] Lj.S. Čerović, S.K. Milonjić, Dj. Bahloul-Hourlier and D.M. Kićević, «*Dispersion stability of SiC, SiCN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ultrafine powders in aqueous and nonaqueous media*», Mater. Sci. For. 352 (2000), 97
- [Chang01] Y. Chang, W.C. Wu, W.C. Chen, «*Theoretical analysis on spin coating of polyimide precursor solutions*», J. of the Electrochemical Soc. 148(4) (2001), F77
- [Charpentier97] C. Charpentier, A. Kassiba, S. Fusil, X. Armand, M. Cauchetier, J.C. Fayet, J. Emery, «*EPR investigations of SiC and SiCO nanometric powders*», Appl. Magn. Resonance 12(2-3) (1997), 255
- [Charpentier99] S. Charpentier, A. Kassiba, A. Bulou, M. Monthieux, M. Cauchetier, «*Effect of excess carbon and vibrational properties in ultrafine SiC powders*», Eur. Phys. J. AP 8 (1999), 111
- [Charpentier99b] S. Charpentier, A. Kassiba, J. Emery, M. Cauchetier, «*Investigation of the paramagnetic centres and electronic properties of silicon carbide nanomaterials*», J. Phys. : Condens. Matter. 11 (1999), 4887
- [Charra93] R. Charra, F. Kajzar, J.M. Nunzi, P. Raimond, E. Idiart, «*Light-induced second-harmonic generation in azo-dye polymers*», Opt. Lett. 18(12) (1993), 941
- [Chen94] J. Chen, Z.H. Levine, J.W. Wilkins, «*Linear and nonlinear optical properties of four polytypes of SiC*», Phys. Rev. B 50(16) (1994), 11514
- [Chen97] D. Chen, H.R. Fetterman, A. Chen, W.H. Steier, L.R. Dalton, W. Wang, Y. Shi, «*Demonstration of 110 GHz electro-optic polymer modulators*», Appl. Phys. Lett. 70(25) (1997), 3335

- [Chen03] D. Chen, Z.M. Liao, L. Wang, H.Z. Wang, F. Zhao, W.Y. Cheung, S.P. Wong, « *Photoluminescence from  $\beta$ -SiC nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> films prepared by ion implantation* », *Opt. Mater.* 23 (2003), 65
- [Chu91] B. Chu dans « *Laser Light Scattering, Basic Principles and Practice* », Second Edition, 1991, Academic Press, ISBN No. 0-12-174551-1
- [Colvin94] V.L. Colvin, M.C. Schlamp, A.P. Alivisatos, « *Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer* », *Nature* 370 (1994), 354
- [Dabbousi95] B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, O. Onitsuka, M.F. Rubner, « *Electroluminescence from CdSe quantum-dot/polymer composites* », *Appl. Phys. Lett.* 66(11) (1995), 1316
- [Dalton02] L.R. Dalton, B.H. Robinson, A.K.Y. Jen, W.H. Steier, R. Nielsen, « *Systematic development of high bandwidth, low driving voltage organic electro-optic devices and their applications* », *Opt. Mater.* 21 (2002), 19
- [Debye29] P. Debye in « *Polar Molecules* », Lancaster Press Inc., PA (1929)
- [Dentan89] V. Dentan, Y. Lévy, M. Dumont, P. Robin, E. Chastaing, « *Electrooptic properties of a ferroelectric polymer studied by attenuated total reflection* », *Opt. Comm.* 69(5-6) (1989), 379
- [DeRidder99] R.M. De Ridder, A. Driessen, E. Rikkers, P.V. Lambeck, M.B.J. Diemeer, « *Design and fabrication of electro-optic polymer modulators* », *Opt. Mater.* 12 (1999), 205
- [Dimitriev91] V.G. Dimitriev, G.G. Gurzadyan, D.N. Nikogosyan, « *Handbook of nonlinear optical crystals* », Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [Do04] J.Y. Do, S.K. Park, J.J. Ju, S. Park, M.H. Lee, « *Nonlinear optical polyimides with various substituents on chromophores: synthesis and glass transition temperature* », *Opt. Mater.* 26(3) (2004), 223
- [Ekimov96] A. Ekimov, « *Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix* », *J. Lumin.* 70 (1996), 1
- [Elshahawy99] M.A. El-Shahawy, « *Polymethyl methacrylate mixtures with some organic laser dyes I: dielectric response* », *Polymer Testing* 18 (1999), 389
- [Feldman68] D.W. Feldman, J.H. Parker, W.J. Choyke, L. Patrick, « *Raman Scattering in 6H-SiC* », *Phys. Rev.* 170(3) (1968), 698

- [Finger98] F. Finger, J. Muller, C. Malten, H. Wagner, « *Free electrons and defects in microcrystalline silicon studied by electron spin resonance* », *Philos. Mag.* B77 (1998), 805
- [Flack84] W.W. Flack, D.S. Soong, A.T. Bell, D.W. Hess, « *A mathematical model for spin coating of polymer resists* », *J. Appl. Phys.* 56(4) (1984), 1199
- [Franken61] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, « *Generation of optical harmonics* », *Phys. Rev. Lett.* 7(4) (1961), 118
- [Fuh97] A.Y.G. Fuh, C.Y. Huang, C.W. Lau, L.C. Chien, « *Studies of second harmonic generation in liquid crystal-polymer mixtures* », *Japanese Journal of Applied Physics* 36(11) (1997), 6832
- [Ghebremichael97] F. Ghebremichael, M.G. Kuzyk, H.S. Lackritz, « *Nonlinear optics and polymer Physics* », *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997), 1147
- [Giacometti99] J.A. Giacometti, S. Fedosovl, M.M. Costa, « *Corona Charging of Polymers: Recent Advances on Constant Current Charging* », *Brazilian Journal of Physics* 29(2) (1999), 269
- [Goodson96] T. Goodson, C.H. Wang, « *Dispersion and dipolar orientational effects on the linear electroabsorption and electro-optic responses in a model guest/host nonlinear optical system* », *J. Appl. Phys.* 80(12) (1996), 6602
- [Gross86] G.H. Gross, I.R. Gorgeng, I.R. Peterson, N.A. Cade, *Electron. Lett.* 22 (1986) 1111
- [Guo01] Y.P. Guo, J.C. Zheng, A.T.S. Wee, C.H.A. Huan, K. Li, J.S. Pan, Z.C. Feng, S.J. Chua, « *Photoluminescence studies of SiC nanocrystals embedded in a SiO<sub>2</sub> matrix* », *Chem. Phys. Lett.* 339 (2001), 319
- [Guo03] J. Guo, J. Si, G. Qian, J. Qiu, M. Wang, K. Hirao, « *Second-order nonlinearity in bulk azodye-doped hybrid inorganic-organic materials by nonresonant all-optical poling* », *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003), 677
- [Hampsch90] H.L. Hampsch, J. Yang, G.K. Wong, J.M. Torkelson, « *Dopant Orientation Dynamics in Doped Second-Order Nonlinear Optical Amorphous Polymers. 1. Effects of Temperature above and below T<sub>g</sub> in Corona-Poled Films* », *Macromolecules* 23 (1990), 3640
- [Hartig95] C. Hartig, R. Kleppinger, B.J. Jungnickel, « *Kerr-effect measurements on poly(vinylidene fluoride), poly(methyl methacrylate) and their blends* », *Polymer* 36(24) (1995), 4553

- [Hartman87] J.S. Hartman, M.F. Richardson, B.L. Sherriff, B.G. Winsborrow, « *Magic angle spinning NMR Studies of silicon carbide : polytypes, Impurities and highly inefficient Spin-lattice relaxation* », J. Am. Chem. Soc. 109 (1987), 6059
- [Helmer03] M. Helmer, « *Materials science: Rings of excitement* », Nature 423 (2003), 818
- [Hemley86] R.J. Hemley, H.K. Mao, P.M. Bell, B.O. Mysen, « *Raman spectroscopy of SiO<sub>2</sub> glass at high pressure* », Phys. Rev. Lett. 57(6) (1986), 747
- [Herlin04] N.Herlin-Boime, J. Vincens, C. Dufour, F. Ténégal, C. Reynaud, R. Rizk, « *Flame temperature effect on the structure of SiC nanoparticles grown by laser pyrolysis* », J. of Nanoparticle Research 6(1) (2004), 63
- [Hill87] J.R. Hill, P.L. Dunn, G.J. Davies, S.N. Oliver, P. Pantelis, J.D. Rush, « *Efficient frequency-doubling in a poled PVDF copolymer guest/host composite* », Electronics Letters 23(13) (1987), 700
- [Horiuchi99] N. Horiuchi, F. Lefauchaux, A. Ibanez, D. Josse, J. Zyss « *An organic-inorganic crystal for blue SHG : crystal growth and quadratic optical effect of 2-amino-5-nitropyridinium chloride* », Opt. Mater. 12 (1999), 351
- [Horsthuis89] W.H.G. Horsthuis, G.J.M. Krijnen, « *simple measuring method for electro-optic coefficients in poled polymer waveguides* », Appl. Phys. Lett. 55(7) (1989), 616
- [Huang02] Q. Huang, P. Chen, M. Gu, Y. Jin, K. Sun, « *Effect of surface modification on the rheological behaviour of concentrated, aqueous SiC suspensions* », Mater. Lett. 56 (2002), 546
- [Huard93] S. Huard dans « *Polarisation de la lumière* », ed. Masson, Paris, 1993
- [Ibanez98] A. Ibanez, S. Maximov, A. Guiu, C. Chaillout, P.L. Baldeck, « *Controlled Nanocrystallization of Organic Molecules in Sol-Gel Glasses* », Adv. Mater. 10 (1998), 1540
- [Jones41] R.C. Jones, « *A new calculus for the treatment of Optical systems* », J. Opt. Soc. Am. 31 (1941), 488
- [Jungbauer90] D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D.Y. Yoon, C.G. Willson, J.D. Swalen « *Highly efficient and stable nonlinear optical polymers via chemical cross-linking under electric field* », Appl. Phys. Lett. 56(26) (1990), 2610
- [Kassiba00] A. Kassiba, M. Tabellout, S. Charpentier, N. Herlin, J. Emery, « *Conduction and dielectric behaviour of SiC nano-sized materials* », Solid State Communications 115 (2000), 389

- [Kassiba02] A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, J. Bouclé, J-F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin, M. Mayne, X. Armand, « *Stoichiometry and interface effects on the electronic and optical properties of SiC nanoparticles* », *Diam. And Relat. Mater.* 11 (2002), 1243
- [Kerr1875] J. Kerr, « *A new relation between electricity and light: dielectrified media birefringent* », *Phil. Mag. J. Sc.* 50 332 (1875), 337 et 446
- [Kim83] K.S. Kim, T.C. Cheng, D.E. Cooper, « *Kerr effect in solid polymethylmethacrylate and polyethylene* », *J. Appl. Phys.* 54(1) (1983), 449
- [Kim99] W.K. Kim, L.M. Hayden, « *Fully atomistic modeling of an electric field poled guest-host nonlinear optical polymer* », *J. Chem. Phys.* 111 (1999), 5212
- [Kitaoka99] K. Kitaoka, J. Si, T. Mitsuyu, K. Hiaro, « *Optical poling of azo-dye-doped thin films using an ultrashort pulse laser* », *Appl. Phys. Lett.* 75(2) (1999), 157
- [Kityk00] I.V. Kityk, A. Kassiba, K. Plucinski, J. Berdowski, « *Band structure of large sized SiC nanocomposites* », *Phys. Lett. A* 265 (2000), 403
- [Kityk00b] I.V. Kityk, A. Kassiba, K. Tuesu, C. Charpentier, Y. Ling, M. Makowska-Janusik, « *Vacancies in SiC nanopowders* », *Mater. Sci. And Eng. B* 77 (2000), 147
- [Kityk00c] I.V. Kityk, M. Makowska-Janusik, A. Kassiba, K.J. Plucinski, « *SiC nanocrystals embedded in oligoetheracrylate photopolymer matrices ; new promising nonlinear optical material* », *Opt. Mater.* 13 (2000), 449
- [Kityk01] I.V. Kityk, J. Bouclé, A. Kassiba, « *Contribution of hexagonal-like structure to the nonlinear optics in large-sized SiC nanocrystallites* », *Nonlinear Optics* 28 (2001), 291
- [Kityk01b] I.V. Kityk, A. Kassiba, S. Benet, « *Origin of nonlinear optical susceptibility in SiC nanocrystallites* », *J. Cluster Sci.* 12(2) (2001), 399
- [Kityk01c] I.V. Kityk, « *Non linear optical phenomena in the large-sized nanocrystallites* », *J. Non-Crystal. Sol.* 292 (2001), 184
- [Kleinman62] D.A. Kleinman, « *Nonlinear dielectric polarization in optical media* », *Phys. Rev.* 126 (1962), 1977
- [Konorov03] S.O. Konorov, A.B. Fedotov, A.A. Ivanov, M.V. Alfimov, S.V. Zobotnov, A.N. Naumov, D.A. Sidorov-Biryukov, A.A. Podshivalov, A.N. Petrov, L. Fornarini, M. Carpanese, G. Ferrante, R. Fantoni, A.M. Zheltikov, « *Second- and third-harmonic generation as a local probe for nanocrystal-doped polymer materials with a suppressed optical breakdown threshold* », *Opt. Comm.* 224 (2003), 309

- [Konorov04] S.O. Konorov, D.A. Sidorov-Biryukov, I. Bugar, J. Kovac, L. Fornarini, M. Carpenese, M. Avella, M.E. Errico, D. Chorvat Jr., J. Kovac Jr., R. Fantoni, D. Chorvat, A.M. Zheltikov, « *Diffuse optical harmonic generation in SiC nanopowder films : hunting scattered photons* », Appl. Phys. B 78 (2004), 73
- [Kretschman71] E. Kretschman, Z. Physik (1971), 241
- [Kuzyk90] M.G. Kuzyk, J.E. Sohn, C.W. Dirk, « *Mechanisms of quadratic electro-optic modulation of dye-doped polymer systems* », J. Opt. Soc. Am. B7(5) (1990), 842
- [Labbé02] P. Labbé, A. Donval, R. Hierle, E. Touassere, J. Zyss, « *Electro-optic polymer based devices and technology for optical telecommunication* », C.R. Physique 3 (2002), 543
- [Laughlin77] R.B. Laughlin, J.D. Joannopoulos, « *Phonons in amorphous silica* », Phys. Rev. B 16(6) (1977), 2942
- [Lee97] B.H. Lee, L.G. Kim, S.W. Cho, S.H. Lee, « *Effect of process parameters on the characteristics of indium tin oxide for flat panel display application* », Thin Solid Films 302 (1997), 25
- [Lee99] T.S. Lee, J. Leeb, D.H. Choic, S.Y. Park, N. Kime, « *Electro-optical properties of thermally stable self-crosslinkable copolymer with glycidyl methacrylate units* », Eur. Pol. J. 35 (1999), 1197
- [Lee00] S.S. Lee, S.M. Garner, V. Chuyanov, H. Zhang, W.H. Steier, F. Wang, L.R. Dalton, A.H. Udupa, H.R. Fetterman, « *Optical intensity modulator based on a novel electrooptic polymer incorporating a high  $\beta\mu$  chromophore* », IEEE J. Quant. Electron. 36(5) (2000), 527
- [Lee02] M. Lee, H.E. Katz, C. Erben, D.M. Gill, P. Gopalan, J.D. Heber, D.J. McGee, « *Broadband modulation of light by using an electro-optic polymer* », Science 298 (2002), 1401
- [Li89] D. Li, N. Minami, M.A. Ratner, C. Ye, T.J. Marks, J. Yang, G.K. Wong, « *Approaches to polymeric nonlinear optical materials. Theoretical and synthetic design strategies* », Synthetic Metals 28 (1989), D585
- [Li04] W. Li, P. Chen, M. Gu, P. Jin, « *Effect of TMAH on rheological behavior of SiC aqueous suspension* », J. Of the Eur. Ceram. Soc. , In Press, Corrected Proof available on line 20 April 2004
- [Lihrmann94] J.M. Lihrmann, M. Cauchetier, « *A model for the formation of nanosized SiC powders by laser induced gas phase reaction* », J. Eur. Ceram. Soc. 13(1) (1994), 41

- [Lipscomb87] G.F. Lipscomb, J. Thackara, R. Lytel, L. Altman, P. Elizondo, E. Okazaki, M. Stiller, B. Sullivan, « *Optical nonlinearities in organic materials: fundamentals and device applications* », Proceedings of the SPIE, The International Society for Optical Engineering, 682 (1987), 125
- [Liu96] D.M. Liu, C.T. Fu, « *Effect of rheological behaviour on properties of cast and sintered silicon carbide* », Ceram. Int. 22 (1996), 101
- [Lüning99] J. Lüning, S. Eisebitt, J.E. Rubensson, C. Ellmers, W. Eberhardt, « *Electronic structure of silicon carbide polytypes studied by soft x-ray spectroscopy* », Phys. Rev. B 59(16) (1999), 10573
- [Makowska04] M. Makowska-Janusik, J. Sanetra, H. Palmer, D. Bogdał, E. Gondek, I.V. Kityk, « *Absorption spectra of poly-N-vinylcarbazole derivatives by experiment and simulation* », Europ. Polym. J. 40 (2004), 799
- [MakowskaXX] M. Makowska-Janusik, J. Bouclé, A. Kassiba, « *Non linear optical properties of [PMMA-SiC nanocrystals] hybrid materials: numerical simulations and electrooptical investigations* », Soumis à Journal of Physics and Chemistry B, 17 Septembre 2004
- [Marder97] S.R. Marder, B. Kippelen, A.K-Y. Jen, N. Peyghambarian, « *Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications* », Nature 388 (1997), 845
- [McCulloch91] I.A. Mac Culloch, R.T. Bailey, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 40 (1991), 157
- [Michelotti96] F. Michelotti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang, J. Zyss, « *Study of the orientational relaxation dynamics in a nonlinear optical copolymer by means of a pole and probe technique* », J. Appl. Phys. 80(3) (1996), 1173
- [Michelotti98] F. Michelotti, E. Toussaere, « *Poling and relaxation dynamics of side-chain and crosslinkable copolymers* », Opt. Mater. 9 (1998), 299
- [Mie08] G. Mie, Ann. Physik. 25(4) (1908), 377
- [Mizuta82] S. Mizuta, W.R. Cannon, A. Bleir, J.S. Haggerty, Ceram. Soc. Bull. 61 (1982), 872
- [Möller03] S. Möller, C. Perlow, W. Jackson, C. Taussig, S.R. Forrest, « *A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory* », Nature 426 (2003), 166
- [Morichère91] D. Morichère, « *Etude des propriétés électrooptiques de couches minces organiques par la méthode de la reflexion totale atténuée* », Thèse de l'université de Paris Sud, centre d'Orsay (1991)

- [Mortazavi89] M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, A. Dienes, « *Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures* », J. Opt. Soc. Am B 6 (1989), 733
- [Nguyen00] T. P. Nguyen, P. Le Rendu, M. Lakehal, P. Joubert and P. Destruel, « *Poly(p phenylene vinylene)/porous silicon composites* », Mater. Sci. And Eng. B 69-70 (2000), 177
- [Niedermeier99] S. Niedermeier, H. Schillinger, R. Sauerbrey, B. Adolph, F. Bechstedt, « *Second-harmonic generation in silicon carbide polytypes* », Appl. Phys. Lett. 75(5) (1999), 618
- [Nijman01] E.J. Nijman, H.G. Merkus, J.C.M. Marijnissen, B. Scarlett, « *Simulations and experiments on number fluctuations in photon-correlation spectroscopy at low particle concentrations* », App. Opt. 40(24) (2001), 4058
- [Olego82] D. Olego, M. Cardona, « *Pressure dependence of Raman phonons of Ge and 3C-SiC* », Phys. Rev. B 25(2) (1982), 1151
- [Osman99] A. El Osman, M. Dumont, « *Measurement of elasto-optic properties of organic thin films* », Opt. Comm. 164 (1999), 277
- [Otomo94] A. Otomo, G.I. Stegeman, W.H.G. Horsthuis, G.R. Möhlmann, « *Strong field, in-plane poling for nonlinear optical devices in highly nonlinear side chain polymers* », Appl. Phys. Lett. 65(19) (1994), 2389
- [Oudar77] J.L. Oudar, D.S. Chemla, « *Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment* », J. Chem. Phys. 66 (1977), 2664
- [Park01] L.S. Park, J.K. Sung, Y.C. Soo, H.K. Gi, « *Synthesis of photocrosslinkable nonlinear optic polyimides and electro-optic properties* », Molecular crystals and liquid crystals science and technology A : Molecular crystals and liquid crystals, 357 (2001), 11
- [Park04] S.K. Park, J.Y. Do, J.J. Ju, S. Park, M.H. Lee, « *A stable host-guest electro-optic polymer system with polyisoimide as a host* », Reactive and functional polymers 58(2) (2004), 93
- [Rashkeev98] S.N. Rashkeev, W.R.L. Lambrecht, B. Segall, « *Second harmonic generation in SiC polytypes* », Phys. Rev. B 57(16) (1998), 9705
- [Ramachandra99] R. Ramachandra Rao, H.N. Roopa, T.S. Kannan, « *Effect of PH on the dispersability of silicon carbide powders in aqueous media* », Ceram. Int. 25 (1999), 223

- [Ramis89] G. Ramis, P. Quintard, M. Cauchetier, G. Busca, V. Lorenzilli, « *Surface chemistry and structure of ultrafine silicon carbide : An FT-IR Study* », J. Am. Ceram. Soc. 72(9) (1989), 1692
- [Reed02] G.T. Reed, C.E. Png, G. Masanovic, S. Chan, S.T. Lim, A. Vonsovici, A.G.R. Evans, R. Attar, S.M. Jackson, A.S. way, A.K. Kewell, D.J. Robbins, G.E. Jabbour, « *Fabrication and evaluation of SiC optical modulators. Silicon-based and hybrid optoelectronics IV* », San Jose CA, SPIE proceedings series 4654 (2002), 145
- [Reisfled02] R.Reisfeld, « *Nanosized semiconductors particles in glasses prepared by sol-gel method: their optical properties and potential uses* », J.Alloys and Compounds 341 (2002), 56
- [Salvestrini04] J.P. Salvestrini, M. Arbakan, M.D. Fontana, « *Comparative study of nonlinear optical crystals for electro-optic Q-switching of laser resonators* », Opt. Mater., to be published (2004), available on line [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [Sanchez99] C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, « *Molecular design of hybrid organic–inorganic nanocomposites synthesized via sol–gel chemistry* », J. Mater. Chem. 9 (1999), 35
- [Sanz01] N. Sanz, A. Ibanez, Y. Morel, P.L. Baldeck, « *Organic nanocrystals grown in gel glasses for optical-powerlimiting applications* », Appl. Phys. Lett. 78(17) (2001), 2569
- [Sauter96] E.G. Sauter in « *Nonlinear Optics* », Wiley Interscience publication, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1996
- [Sauteret76] C. Sauteret, J.P. Hermann, R. Frey, F. Padère, J. Ducuing, R.H. Baughman, R.R. Chance, « *Optical nonlinearities in one-dimensional-conjugated polymer crystal* », Phys. Rev. Lett. 36(16) (1976), 956
- [Sénarmont1840] H. de Sénarmont, Ann. Chim. Phys. 73 (1840), 337
- [Shi00] Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J.H. Bechtel, L.R. Dalton, B.H. Robinson, W.H. Steier, « *Low (Sub-1-Volt) Halfwave Voltage Polymeric Electro-optic Modulators Achieved by Controlling Chromophore Shape* », Science 288 (2000), 119
- [Shi01] W. Shi, X. Yin, C. Fang, Q. Pan, Q. Gu, X. Wu, D. Xu, H. Wei, J. Yu, « *Investigation of the linear electro-optic effect for the guest–host polymer DR13/PEK-c thin films* », Opt. Las. Eng. 35(2) (2001), 121
- [Si98] J. Si, T. Mitsuyu, P. Ye, Y. Shen, K. Hirao, « *Optical poling and its application in optical storage of a polyimide film with high glass transition temperature* », Appl. Phys. Lett. 72 (1998), 762

- [Sigelle81] M. Sigelle, R. Hierle, « *Determination of the electro-optic coefficients of 3-methyl 4-nitropyridine 1-oxide by an interferometric phase-modulation technique* », J. Appl. Phys. 52(6) (1981), 4199
- [Singer87] K.D. Singer, M.G. Kuzyk, J.E. Sohn, « *Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials : relationship between molecular and macroscopic properties* », J. Opt. Soc. Am. B4(6) (1987), 968
- [Singer90] K.D. Singer, W.R. Holland, M.G. Kuzyk, G.L. Wolk, P.A. Cahill, « *Guest-host polymers for nonlinear optics* », Molecular Crystals and Liquid Crystals 189 (1990), 123
- [Singer91] K.D. Singer, L.A. King, « *Relaxation phenomena in polymer non linear optical materials* », J. Appl. Phys. 70(6) (1991), 3251
- [Singh71] S. Singh, J.R. Potopowicz, L.G. Van Uitert, S.H. Wemple, « *Nonlinear optical properties of hexagonal silicon carbide* », Appl. Phys. Lett. 19(3) (1971), 53
- [Sirringhaus98] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, « *Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers* », Science 280 (1998), 1741
- [Spoel02] D. Van der Spoel, et al., « *GROMACS user manual; Department of Biophysical Chemistry* », University of Groningen, Groningen, Germany, 2002.
- [Stewart89] J.J.P. Stewart, « *Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications* », J. Comput. Chem. 10 (1989), 221
- [Stucky01] G.D. Stucky, « *Materials Science : Polymers all in a row* », Nature 410 (2001), 885
- [Sun01] J. Sun, L. Gao, « *Dispersing SiC powder and improving its rheological behaviour* », J. Of the Eur. Ceram. Soc. 21 (2001), 2447
- [Suyama85] Y. Suyama, R.M. Marra, J.S. Haggerty and H.K. Bowen, « *Synthesis of ultrafine SiC powders by laser-driven gas phase reactions* », Am. Ceram. Soc. Bull. 64(10) (1985), 1356
- [Tak02] Y.H. Tak , K.B. Kim, H.G. Park , K.H. Lee , J.R. Lee, « *Criteria for ITO (indium–tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode* », Thin Solid Films 411 (2002), 12
- [Tamborra04] M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli, M.L. Curri, A. Petrella, A. Agostiano, « *Optical properties of hybrid composites based on highly luminescent CdS nanocrystals in polymer* », Nanotechnology15(4) (2004), S240-4

- 
- [Tang91] X. Tang, K.G. Irvine, D. Zhang, M.G. Spencer, « *Linear electro-optic effect in cubic silicon carbide* », Appl. Phys. Lett. 59(16) (1991), 1938
- [Teng90] C.C. Teng, H.T. Man, « *Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers* », Appl. Phys. Lett. 56(18) (1990), 1734
- [Teyssier04] J. Teyssier, R. Le Dantec, C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, J.C. Plenet, « *LiIO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite for quadratic non-linear optical applications* », J. Non-crystal. Sol. (2004), to be published, available on line at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [Thackara88] J.I. Thackara, G.F. Lipscomb, M.A. Stiller, A.J. Ticknor, R. Lytel, « *Poled electro-optic waveguide formation in thin film organic media* », Appl. Phys. Lett. 52(13) (1988), 1031
- [Thackara95] J.I. Thackara, J.C. Chon, G.C. Bjorklund, W. Volksen, D.M. Burland, « *Polymeric electro-optic Mach-Zehnder switches* », Appl. Phys. Lett. 67(26) (1995), 3874
- [Theofanous89] N.G. Theofanous, M.A. Ahmed, G. Alexakis, « *The frequency-doubling electro-optic modulation method for Kerr-effect measurements : application in nitrobenzene* », Optical and Quantum Electronics 21 (1989), 363
- [Theofanous97] N.G. Theofanous, M. Aillerie, M.D. Fontana, G.E. Alexakis, « *A frequency doubling electro-optic modulation system for Pockels effect measurements : Application in LiNbO<sub>3</sub>* », Rev. Sci. Instrum. 68(5) (1997), 2138
- [Tougne93] P. Tougne, H. Hommel, A.P. Legrand, N. Herlin, M. Luce and M. Cauchetier, « *evolution of the structure of ultrafine SiC-laser-formed powders with synthesis conditions* », Diam. And rela. Mater. 2 (1993), 486
- [Vonsovici00] A. Vonsovici, G.T. Reed, A.G.R. Evans, «  *$\beta$ -SiC-on insulator waveguide structures for modulators and sensor systems* », Mater. Sci. In Semicond. Process. 3 (2000), 367
- [Walsh03] C.B. Walsh, E.I. Franses, « *Ultra thin films spin-coated from toluene solutions* », Thin Solid Films 429 (2003), 71
- [Wang96] Y. Wang, N. Herron, « *Semi-conducting nanocrystals in carrier-transporting polymers : Charge generation and charge transport* », J. Lumin. 70 (1996), 48
- [Wang00] S. Wang, S. Yang, C. Yang, Z. Li, J. Wang, W. Ge, « *Poly(N-vinylcarbazole (PVK) Photoconductivity enhancement induced by doping with CdS nanocrystals through chemical hybridization* », J. Phys. Chem. B 104 (2000), 11853
-

- [Williams84] D.J. Williams, *Angew. Chem. Intl. Ed. Eng.* 23 (1984), 690
- [Xu93] Y.N. Xu, W.Y. Ching, « *Electronic, optical and structural properties of some wurtzite crystals* », *Phys. Rev. B* 48(7) (1993), 4335
- [Yang03] H. Yang, Q. Ren, S. Guo, G. Zhang, « *Preparation and transmission loss of the nano-crystal and polymer composite film BTO/PMMA* », *Opt. Las. Techn.* 35 (2003), 291
- [Yesodhaa04] S.K. Yesodhaa, C.K.S. Pillaia, N. Tsutsumi, « *Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems* », *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004), 45
- [Yuwono03] A.H. Yuwono, X. Junmin, J. Wang, H.I. Elim, J. Wei, L. Ying, T.J. White, « *Transparent nanohybrids of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in PMMA with unique nonlinear optical behavior* », *J. Mater. Chem.* 13(6) (2003), 1475
- [Zhang00] D. Zhang, J. Sun, A.L. Hou, J. Shen, M. Yi, « *Synthesis and application of a stable nonlinear optical polymer* », *Mater. Lett.* 45 (2000), 149
- [Zhou02] R. Zhou, Y. Jiang, Y. Liang, F. Zheng, Y. Chen, « *Dispersion behaviour of laser synthesized nanometric SiC powders in aqueous medium with ammonium polyacrylate* », *Ceram. Int.* 28 (2002), 847
- [Zimmerman94] K. Zimmerman, F. Ghebremichael, M.G. Kuzyk, « *Electric-field-induced polarization current studies in guest-host polymers* », *J. Appl. Phys.* 75(3) (1994), 1267

## **LISTE DES PUBLICATIONS**

**LISTE DES PUBLICATIONS RELATIVES A CETTE ETUDE :**

- **J. Bouclé**, N. Herlin-Boime, A. Kassiba, « *Influence of silicon and carbon excesses on the aqueous dispersion of SiC nanocrystals for optical application* », soumise à Journal of Nanoparticle Research, Novembre 2004
- M.Makowska-Januik, **J. Bouclé**, A. Kassiba, « *Non linear optical properties of [PMMA-SiC nanocrystals] hybrid materials: numerical simulations and electro optical investigations* », soumise à Journal of Physics and Chemistry B, 17 Septembre 2004
- **J.Bouclé**, A. Kassiba, I.V. Kityk, M. Makowska-Janusik, , J. Sanetra, N. Herlin-Boime, A.Bulou, S.Kodjikian, « *Electro optic phenomena in guest-host PMMA-SiC nanocrystals* », en cours de publication, Optics Communications (acceptée le 1er Novembre 2004)
- **J.Bouclé**, A. Kassiba, I.V. Kityk, N. Herlin-Boime, J. Sanetra, M. Makowska-Janusik and C. Reynaud, « *Linear electro-optical effects in the Hybrid Matrices polymer/SiC Nanocrystals* », Solid State Phenomena 94 (2003) 115-124
- **J. Bouclé**, A. Kassiba, J. Emery, I.V. Kityk, M. Makowska-Janusik, J. Sanetra, N.Herlin-Boime and M. Mayne, « *Local electrooptic effect of the SiC large-sized nanocrystallites incorporated in polymer matrice* », Physics Letters A 302 (2002) 196-202
- A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, **J. Bouclé**, J.F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin-Boime, « *Photoluminescence features on the Raman spectra of quasistoichiometric SiC nanoparticles : Experimental and numerical simulation* », Phys. Rev. B, 66 (2002) 1557317
- A. Kassiba, M. Makowska-Janusik, **J. Bouclé**, J.F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin-Boime, M. Mayne, X. Armand, « *Stoichiometry and interface effects on the electronic and optical properties of SiC nanoparticles* », Diamond and Related Materials 11, 1243-1247 (2002)
- I.V. Kityk, **J. Bouclé**, A. Kassiba, « *Contribution of hexagonal-like structure to the nonlinear optics in large sized SiC nanocrystallites* », Nonlinear optics, 28 291-305 (2001)



## **Elaboration et étude des propriétés électro-optiques de matériaux hybrides à base de nanocristaux de carbure de silicium**

**Résumé :** Ce travail concerne l'élaboration de matériaux hybrides à base de matrices hôtes polymères et de nanocristaux de carbure de silicium (SiC) et l'étude de leurs propriétés électro-optiques. Dans ce contexte, différents échantillons de SiC ont été synthétisés par pyrolyse laser d'un mélange gazeux (silane, acétylène) et deux nanopoudres représentatives ont principalement été exploitées. Les études spectroscopiques ont révélé des états de surface différents, conditionnant les interfaces au sein du composite final. Le dépôt de films minces hybrides a été effectué à partir de suspensions précurseurs homogènes de qualité contrôlée, suivi de traitements thermiques et électriques appropriés. Enfin, au travers de l'étude de différents paramètres (concentration en nanocristallites SiC, état de surface, nature du polymère, etc.), la mesure des coefficients électro-optiques effectifs (Pockels et Kerr), par l'utilisation d'un montage adapté à la géométrie des échantillons, a révélé le rôle prépondérant de l'interface SiC-polymère sur la réponse des composites. Avec des coefficients électro-optiques effectifs de l'ordre de 5 à 7 pm/V, ces composites présentent des performances comparables à celle des cristaux électro-optiques standards et permettent d'envisager une application du système hybride SiC/polymère pour l'optoélectronique intégrée.

**Mots clefs :** Nanocristaux SiC, nanocomposite hybride organique/inorganique, propriétés optiques et électro-optiques, méthode de Sénarmont, spectroscopie à corrélation de photons, suspensions nanoparticules/polymère

---

## **Elaboration and electro-optical properties of hybrid materials based on silicon carbide nanocrystals**

**Abstract:** The present work is devoted to the elaboration of hybrid materials based on host polymer matrices and silicon carbide nanocrystals (SiC) and to the investigations of their electro-optical properties. In this aim, SiC nanopowders with controlled features (size, structure) were synthesized by laser pyrolysis of gaseous mixtures (silane, acetylene). Suitable spectroscopic studies have revealed different surface states and allow us to select two representative SiC nanopowders. From controlled homogeneous SiC suspensions, SiC/polymer thin films were deposited by spin-coating. Relevant treatments (annealing, electrical poling) were realized to obtain composite films with good optical properties. The measurements of the effective electro-optical coefficients were carried out by the Sénarmont method in the dynamic regime where alternative voltage is used to probe the material birefringence. The systematic investigations, taking into account various parameters (SiC loading, surface state, nature of polymer, etc), revealed the key role played by the SiC/polymer interfaces on the electro-optical modulation of the composites. With effective linear electro-optical coefficients in the range 5-7 pm/V, i.e. in the order of the efficiency of standard electro-optical crystals, the potential application of the SiC/polymer hybrid systems as electro-optical modulator is demonstrated.

**Keywords:** SiC nanocrystals, hybrid organic/inorganic nanocomposites, optical and electro-optical properties, Sénarmont method, photon correlation spectroscopy, polymer-nanoparticles suspensions