



HAL
open science

Polarisation thermique et microstructuration planaire de propriétés optiques non linéaires du second ordre dans des matériaux vitreux : Etude des verres NaPO_3 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – Nb_2O_5

Aurélien Delestre

► **To cite this version:**

Aurélien Delestre. Polarisation thermique et microstructuration planaire de propriétés optiques non linéaires du second ordre dans des matériaux vitreux : Etude des verres NaPO_3 – $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – Nb_2O_5 . Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : 2010BOR14150 . tel-00562137

HAL Id: tel-00562137

<https://theses.hal.science/tel-00562137>

Submitted on 2 Feb 2011

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4150



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Aurélien DELESTRE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Polarisation thermique et microstructuration planaire de propriétés optiques non linéaires du second ordre dans des matériaux vitreux :

Etude des verres $\text{NaPO}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Nb}_2\text{O}_5$

Directeurs de recherche : Mme. E. FARGIN et M. V. RODRIGUEZ

Soutenue le : 13 Décembre 2010

Devant la commission d'examen formée de :

M. SMEKTALA, Frédéric
Mme. PRADEL, Annie
M. MAGLIONE, Mario
Mme COLAS, Maggy
Mme. FARGIN, Evelyne
M. RODRIGUEZ, Vincent

Professeur – ICB – Université de Bourgogne
Professeur – ICGM – Université Montpellier 2
Directeur de Recherche – ICMCB (CNRS)
Chargé de recherche – SPCTS (CNRS)
Professeur – ICMCB – Université Bordeaux 1
Professeur – ISM – Université Bordeaux 1

Rapporteur
Rapporteur
Président
Examineur
Examineur
Examineur



A Céline

A mes filles Julia & Chloé

Qui me font partager leur conte de fées

Remerciements

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre deux laboratoires. Elle a été réalisée au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (I.C.M.C.B.) et l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM). Je tiens ainsi à remercier Mr. Delmas et Mr. Garrigues, pour l'accueil qui m'a été réservé au sein de leurs laboratoires respectifs ainsi que pour les moyens qui m'ont été offerts tout au long de ma thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mr. Maglione pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mme. Pradel et Mr. Smektala pour avoir accepté de juger mon travail. Je joins également à ces remerciements Mme Colas pour sa participation active au jury de thèse.

Je remercie très chaleureusement mes deux directeurs de thèse Evelyne Fargin et Vincent Rodriguez. Au-delà du temps qu'ils m'ont accordé et de tout ce qu'ils m'ont permis de découvrir, ils ont su me communiquer leur goût de la recherche dans une ambiance toujours agréable et détendue.

Je tiens à remercier comme il se doit Marc Dussauze, référence bibliographique durant la première moitié de ma thèse, son retour à l'université de Bordeaux m'a permis d'évoluer énormément au point de le considérer comme un « troisième directeur de thèse ». Pour tout le temps que tu as passé avec moi et pour ta sympathie je te remercie Marco.

De nombreuses personnes ont également fortement contribué à ce travail. Je remercie tout d'abord Lionel Canioni (CPMOH) ainsi que son équipe d'étudiants et plus particulièrement Arnaud et Matthieu pour les manip d'irradiation et pour m'avoir souvent fait profiter du meilleur café de l'université. J'adresse également un grand merci à Frédéric Adamietz (ISM) qui a été mon premier guide dans la découverte des mesures optiques et avec qui travailler est un réel plaisir. Je tiens également à remercier toutes les personnes de l'ICMCB qui ont contribué de près ou de loin à l'avancée de mes recherches : Michel Lahaye, Rodolphe Decourt, Jean-Pierre Manaud et son équipe, Fabien Palencia, les membres de l'Infra et de l'atelier...

Pour les trois années passées ensemble à partager le même couloir, le même café, les mêmes conversations sérieuses mais pas toujours, pour toutes ces petites attentions qu'ils ont eu pour moi au cours de ma thèse, je remercie sincèrement le groupe III « matériaux pour l'optique » depuis les stagiaires jusqu'aux « jeunes » retraités en passant par les doctorants, les post-docs, les permanents et non permanents. MERCI pour tout !!!

Merci également à toutes ces personnes de l'ICMCB ou d'ailleurs doctorants ou jeunes chercheurs, stagiaires ou Post-docs... pour les bons moments passés que ce soit autour d'un café, d'un ballon de Basket, de manettes de jeu ou d'une bière. Un grand merci à Grigoris et Julien mes Malakha boys de co-bureaux ainsi qu'à Cédric et Manu pour les sessions de déconnexion de midi. Je remercie également mes amis de Blois (Flo, Doro, Geo, Tonio, PicPac...), un groupe formidable comme il en existe peu.

Comment pourrais-je oublier ces deux compères sans qui ces trois ans n'auraient certainement pas eu le même charme. Tonton Alex et Tonton Jerem, la paire d'amis avec qui j'ai presque tout partagé depuis mon arrivée jusqu'à ma soutenance et au-delà j'espère...

J'adresse un grand merci à ma maman, mon papa et mon frère qui m'ont toujours soutenu dans mes projets et qui ont toujours été là pour moi.

Merci enfin à mes deux nénettes Julia & Chloé dont les éclats de rire bercent ma vie d'une mélodie merveilleuse. Comment ne pas finir par ma petite Célinette qui a su me supporter, m'encourager et sans qui rien de tout ça n'aurait été imaginable...Merci...

Sommaire

Introduction générale.....	7
I. Les verres et l'optique non linéaire	13
1 Les verres.....	16
1.1 Définition	16
1.2 La synthèse des verres	16
1.3 La transition vitreuse.....	17
1.4 Les verres d'oxydes	18
1.4.1 Les formateurs de réseau	19
1.4.2 Les modificateurs de réseau.....	19
1.4.3 Les composés intermédiaires	19
2 L'optique non linéaire	20
2.1 Réponse optique d'un matériau	20
2.1.1 Réponse optique et polarisation linéaire	21
2.1.2 Réponse optique et polarisation non linéaire	23
2.2 Génération de second harmonique.....	24
2.3 Susceptibilité non linéaire efficace d'ordre 2	26
2.4 Propagation des ondes de fréquences ω et 2ω dans un milieu non linéaire.....	27
2.4.1 Intensité du signal de second harmonique et accord de phase.....	27
2.4.2 Les franges de Maker.....	31
3 Bibliographie : Polarisation thermique des verres	32
3.1 Historique.....	32
3.2 Polarisation de silice vitreuse.....	35
3.3 Polarisation thermique de verres à haute conductivité ionique	39
3.4 Structuration du signal de second harmonique	43

II. Techniques expérimentales.....	51
1 Mesures Optiques.....	54
1.1 Introduction des phénomènes de réflexion et de transmission d'une onde lumineuse : Rappels préliminaires	54
1.2 Mesure de l'indice de réfraction \tilde{n}	56
1.2.1 Mesure de l'angle de Brewster	56
1.2.1.1 Principe	56
1.2.1.2 Conditions d'enregistrement.....	57
1.2.2 Ellipsométrie à énergie fixe	59
1.2.2.1 Principe	59
1.2.2.2 Conditions d'enregistrement.....	59
1.2.3 Mesure de profils d'indices par spectroscopie μ IR	61
1.2.3.1 Principe	61
1.2.3.2 Technique expérimentale	64
1.3 Mesure du signal de second harmonique par la méthode des franges de Maker.....	64
1.3.1 Principe	64
1.3.2 Technique expérimentale et traitement des données	65
1.3.3 Cas des verres polarisés thermiquement et modèle adapté.....	66
2 Couplage de mesures μSHG et μRaman par microscopie	67
2.1 Conditions expérimentales d'enregistrement.....	68
2.2 Principe de l'analyse μ SHG/ μ Raman.....	69
3 Caractérisation Structurale par Spectroscopie Vibrationnelle	71
3.1 Principe général	71
3.2 Spectroscopie de diffusion Raman.....	72
3.2.1 Conditions d'enregistrement.....	72
3.3 Spectroscopie Infrarouge par réflectance.....	72
3.3.1 Conditions d'enregistrement.....	72
3.3.2 Traitement des données.....	73
4 Microanalyse X par sonde Electronique et Microscopie à Balayage	77
4.1 Principe	77
4.2 Conditions expérimentales de la microsonde X.....	78

III. Etude de l'injection d'argent par polarisation Thermique	83
1 Introduction.....	87
2 Synthèse des verres et leur structure	87
2.1 Synthèse du verre.....	88
2.2 Structure des verres BPN42.....	88
2.2.1 Généralités sur la réponse vibrationnelle des réseaux phosphates et niobates ..	89
2.2.2 Caractérisation de la structure locale par spectroscopie Infrarouge	91
2.2.3 Caractérisation de la structure locale par spectroscopie Raman.....	94
3 Injection d'argent par polarisation thermique	95
3.1 Elaboration du dépôt d'argent et contrôle de son épaisseur	96
3.2 Polarisation thermique	97
4 Analyses quantitatives	102
4.1 Traitement de polarisation non actif en GSH	103
4.2 Traitement de polarisation actif en GSH	105
5 Observation du signal de second harmonique et modifications structurales : μGSH / μRaman et IR	108
5.1 Caractérisations de la zone de déplétion.....	108
5.1.1 μ GSH : étude du signal GSH en profondeur sous l'anode	108
5.1.2 Caractérisation structurale par spectroscopie IR.....	110
5.1.3 Caractérisation structurale par spectroscopie μ Raman	113
5.1.3.1 Comparaison des spectres à profondeur identique.....	113
5.1.3.2 Comparaison des spectres en profondeur	116
5.1.3.3 Mécanisme proposé	119
5.2 Zone d'échange ionique.....	122
5.2.1 GSH – Franges de Maker.....	122
5.2.2 μ Raman : spectres de différence.....	122
5.3 Discussion.....	124
6 Modélisation des mécanismes induits par la polarisation thermique	124
6.1 Initialisation des phénomènes	124
6.2 Modélisation de l'échange ionique assisté par un champ électrique	126
6.3 Mise en place du mécanisme de déplétion ionique et implantation de la non linéarité.	129
7 Propriétés Optiques	133

7.1	Optique linéaire.....	133
7.1.1	Méthode de l'angle de Brewster	133
7.1.2	Ellipsométrie à une longueur d'onde	134
7.1.2.1	Mesures locales en surface.....	134
7.1.2.2	Profil en profondeur.....	135
7.1.2.3	Cartographies d'indices	136
7.1.3	Micro-infrarouge.....	137
7.1.4	Discussion.....	139
7.2	Optique non linéaire : Méthode des franges de Maker	140
7.2.1	Méthode semi quantitative.....	141
7.2.2	Méthode quantitative	144
8	Conclusion	146
IV. Structuration du signal de second harmonique		153
1	Introduction.....	156
2	Structuration du dépôt d'argent par ablation laser	157
2.1	Ablation laser	157
2.1.1	Principe de base	157
2.1.2	Conditions expérimentales.....	158
2.2	Combinaison de la méthode d'ablation et de la polarisation thermique.....	160
3	Mesure du signal de Second Harmonique	161
3.1	Profil du signal de Second Harmonique en surface	161
3.2	Profil du signal de Second Harmonique en profondeur.....	163
3.3	Etude du signal de second harmonique pour différentes polarisations.....	164
3.3.1	Analyses en polarisation sur la surface de l'échantillon.....	165
3.3.2	Analyses en polarisation sur la tranche de l'échantillon.....	166
4	Analyses de composition atomique.....	169
5	Discussion et perspectives.....	171
6	Conclusion	175
Conclusion générale.....		181

Introduction générale

Envois de courriers électroniques, téléchargements de musiques et de films, appels téléphoniques, visioconférences, réseaux sociaux, etc..., la société actuelle montre des besoins grandissants dans le domaine des télécommunications.

Depuis 50 ans, le développement des lasers a remis au goût du jour un mode de transmission de l'information pourtant connu depuis des siècles : la lumière. Ce mode de transmission, faisant intervenir le photon plutôt que l'électron, permet de transmettre plus d'informations et ce à une plus grande vitesse. C'est au début des années 70, que les travaux de la communauté scientifique ont conduit à l'avènement des fibres optiques proposant une méthode efficace de transport et de guidage de données. Cette découverte motive alors la recherche de matériaux originaux pour des applications optiques de plus en plus ciblées notamment de systèmes actifs. Les fibres optiques ont entre autre connu de multiples évolutions depuis leur invention et en laissent présager de bien plus prometteuses. L'efficacité de ce mode de transmission est régie par de nombreux paramètres pouvant être améliorés ou ajustés dans le but d'optimiser ses performances comme dans le cas des fibres microstructurées. En marge de la fibre optique, la recherche dans le domaine de l'optique non linéaire a conduit au développement de nombreux systèmes tels que des commutateurs, des modulateurs, des amplificateurs ou des stockeurs de données ... L'apparition de ces nouvelles technologies reflètent le besoin de contrôler et de faire évoluer les propriétés optiques de matériaux présentant un fort potentiel dans le domaine des télécommunications : les matériaux vitreux. En effet, au-delà de leur simplicité de mise en forme et de leurs très bonnes propriétés de transmission lumineuse, de nombreuses études ont montré que, malgré leur centro-symétrie naturelle, les verres sont de bons candidats pour la génération de propriétés optiques non linéaires (ONL) d'ordre deux telles que la conversion de fréquence. Des techniques de polarisation optique ou thermique permettent de briser la centro-symétrie des verres et de leur conférer des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux. Ces matériaux offrent donc une alternative aux cristaux, tels que LiNbO_3 ou KDP, jusqu'à maintenant utilisés dans ce type d'application. L'étude de la génération de second harmonique par polarisation thermique de verres borophosphates de sodium et niobium (BPN) réalisée par Dussauze et Malakho grâce à une collaboration entre l'ICMCB et l'ISM a abouti à l'obtention d'un $\chi^{(2)}$ de 5 pm/V. Ce résultat fait parti des valeurs les plus élevées en ce qui concerne les verres oxydes polarisés thermiquement et fait de cette composition vitreuse une alternative

idéale aux cristaux jusqu'à maintenant utilisés. Ces résultats ont suscité un réel intérêt et engendré une demande pour des applications de matériaux vitreux présentant des propriétés optiques non linéaires contrôlées comme par exemple la structuration sous contrainte (champ, irradiation, ...) de ces propriétés.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans cette thématique. La démarche adoptée est ainsi de combiner la polarisation thermique de verres BPN avec d'autres procédés afin de conduire à l'obtention d'un matériau dont la réponse optique non linéaire est structurée en surface.

Cette thèse, financée par le Ministère de la Recherche, a été menée sous la codirection d'Evelyne Fargin au sein du groupe Matériaux pour l'Optique de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et de Vincent Rodriguez au sein du groupe Spectroscopie Moléculaire de l'Institut des Sciences Moléculaires.

La première partie de ce mémoire présente des généralités sur les verres pour l'optique et introduit les notions importantes d'optique non linéaire. Il présente également un état de l'art concernant les résultats majeurs au sujet de la génération de second harmonique dans les verres ainsi que la structuration de ces propriétés non linéaires.

La seconde partie traite des techniques expérimentales utilisées durant mes travaux afin de caractériser les verres ainsi que les propriétés non linéaires induites par le procédé de polarisation. Une méthode inédite permettant de combiner, pour une même zone, des analyses de microspectroscopie vibrationnelle avec des mesures de signal de second harmonique à l'échelle du micron est notamment décrite.

Le troisième chapitre est une description d'un procédé d'injection d'argent par polarisation thermique. L'objectif est l'étude de la modulation de la propriété de génération de second harmonique avec l'injection d'ions argent. Cette partie présente également une étude complète des effets induits lors de la polarisation depuis des analyses quantitatives, jusqu'à l'observation des propriétés non linéaires et l'analyse de la structure locale du matériau. Enfin un modèle tentant d'expliquer les différents mécanismes mis en jeu durant les procédés de polarisation et d'injection d'argent sera proposé.

Pour finir, la quatrième et dernière partie développe l'étude d'une méthode de structuration du signal de second harmonique combinant une méthode de dépôt de couche métallique, une ablation laser et le procédé de polarisation thermique. L'objectif est de structurer les propriétés optiques non linéaires en surface. Les effets induits par cette méthode seront analysés et interprétés.

Cette thèse est le fruit de collaborations entre différents laboratoires de Bordeaux (ICMCB, ISM et CPMOH) et s'inscrit dans le cadre du groupement d'intérêt scientifique « Matériaux en Aquitaine » GIS AMA pour le projet « LasINOF Laser Interaction and New Optical Functionalities » et des programmes de recherches « SILVER » (projet région) et « REGLIS » (ANR) axés sur le développement de matériaux pour la photonique.

I. Les verres et l'optique non linéaire

I. Les verres et l'optique non linéaire	13
1 Les verres	16
1.1 Définition	16
1.2 La synthèse des verres.....	16
1.3 La transition vitreuse.....	17
1.4 Les verres d'oxydes.....	18
1.4.1 Les formateurs de réseau.....	19
1.4.2 Les modificateurs de réseau	19
1.4.3 Les composés intermédiaires	19
2 L'optique non linéaire.....	20
2.1 Réponse optique d'un matériau.....	20
2.1.1 Réponse optique et polarisation linéaire	21
2.1.2 Réponse optique et polarisation non linéaire	23
2.2 Génération de second harmonique	24
2.3 Susceptibilité non linéaire efficace d'ordre 2.....	26
2.4 Propagation des ondes de fréquences ω et 2ω dans un milieu non linéaire.....	27
2.4.1 Intensité du signal de second harmonique et accord de phase	27
2.4.2 Les franges de Maker	31
3 Bibliographie : Polarisation thermique des verres.....	32
3.1 Historique.....	32
3.2 Polarisation de silice vitreuse.....	35
3.3 Polarisation thermique de verres à haute conductivité ionique.....	39
3.4 Structuration du signal de second harmonique	43

1 Les verres

Les premières utilisations du verre par l'homme datent de plus de 100000 ans. Des verres naturels d'origine éruptive étaient utilisés pour fabriquer des outils, des armes coupantes et des bijoux. Cependant, plusieurs siècles ont été nécessaires afin de maîtriser la fabrication ainsi que l'utilisation de ce matériau synthétique.

A partir du 19^{ème} siècle le verre commence à susciter un réel intérêt scientifique. A l'heure actuelle, ces études se développent énormément permettant d'obtenir de nouvelles propriétés intrinsèques au matériau mais également dans le but d'optimiser l'utilisation des verres pour de nouvelles applications.

1.1 Définition

Le verre est un matériau isotrope, solide obtenu par un refroidissement rapide suite à une fusion.

D'un point de vue structural il est non cristallin. Il ne présente donc ni ordre à longue distance, ni périodicité atomique. Ce qui caractérise réellement le verre est le phénomène de transition vitreuse.

1.2 La synthèse des verres

La technique la plus répandue permettant de synthétiser un verre est le figeage d'un liquide surfondu. Cette méthode, dont le principe est de bloquer le désordre structural d'une phase liquide, est l'une des trois voies utilisées pour obtenir un solide amorphe. Les deux autres étant basées sur le figeage du caractère désordonné d'une phase gazeuse ou la déformation d'une phase cristalline.

Les matériaux de base, généralement cristallins, sont mélangés puis chauffés à haute température jusqu'à atteindre la fusion et obtenir ainsi une seule phase liquide et homogène. Le liquide est alors trempé afin de figer, par refroidissement rapide, le caractère amorphe du mélange et d'éviter ainsi la cristallisation. Lors du refroidissement le mélange passe par un état de liquide surfondu. Celui-ci formera un verre une fois la température du mélange inférieure à la température de transition vitreuse T_g .

1.3 La transition vitreuse

La transition vitreuse T_g (figure 1.1) correspond à la température à laquelle intervient la transition d'un mélange de l'état de liquide surfondu à celui de verre.

Pour illustrer clairement ce processus d'un point de vue thermodynamique, il suffit d'observer l'évolution de variables telles que le volume spécifique V ou l'enthalpie H en fonction de la température T [1].

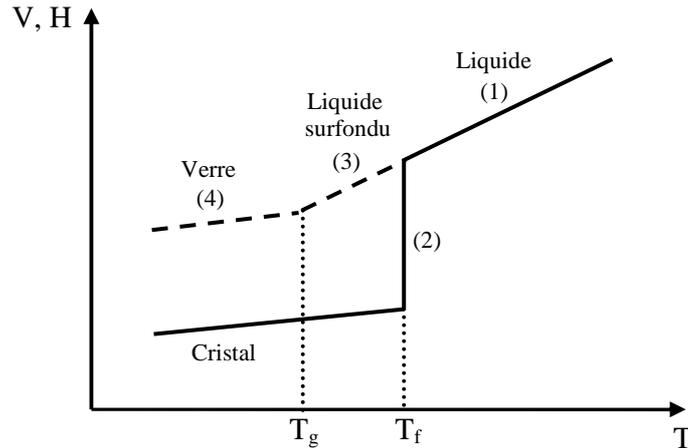


Figure 1.1 : Variations thermiques du volume spécifique V et de l'enthalpie H lors du passage de l'état liquide à l'état solide (vitreux ou cristallin)

Dans le cas d'une étude volumique, lors du refroidissement d'un liquide porté à température élevée (zone (1)), le volume de celui-ci diminue tout d'abord de manière linéaire jusqu'à atteindre la température de fusion T_f . Cette variation correspond à une contraction linéaire du liquide en fusion durant le refroidissement. L'étape suivante, après le point de fusion T_f , peut se dérouler de deux manières différentes. Le liquide peut soit cristalliser, soit passer à l'état de liquide surfondu. Le phénomène de cristallisation s'identifie par une contraction brutale du volume, engendrant une discontinuité dans la courbe de volume (zone (2)). Au contraire, l'évolution du volume en fonction de la température lors du passage à l'état surfondu est commune à celle du volume du liquide. Durant cette étape de refroidissement (zone (3)) le liquide surfondu se contracte de manière linéaire et conserve un coefficient d'expansion thermique similaire à celui du mélange en fusion.

Pendant la descente en température, le liquide atteint un état d'équilibre interne suivant les variations de température. Lors du refroidissement, la viscosité du liquide puis du liquide surfondu augmente de manière exponentielle jusqu'à atteindre environ 10^{13} poises[2].

A ce niveau, l'état d'équilibre interne n'est plus maintenu. Le mélange présente alors des caractéristiques très proches de celles d'un solide, les mouvements microscopiques locaux sont bloqués. Cela se dénote par un changement net de la pente de la courbe $V(T)$. La température à laquelle se produit ce changement marque le passage d'un état de liquide surfondu à celui de verre et est appelée la température de transition vitreuse T_g .

La température de transition vitreuse est liée à la vitesse de refroidissement. Plus la descente en température se fait rapidement et plus la température T_g sera élevée. La transition vitreuse est donc définie par deux facteurs dépendants du temps, l'un lié au réarrangement structural et l'autre aux propriétés physico-chimiques du liquide.

La cinétique joue donc un rôle primordial dans la formation des verres.

1.4 Les verres d'oxydes

La condition nécessaire à la formation d'un verre est l'obtention d'un réseau tridimensionnel étendu ne présentant aucun ordre à longue distance. De nombreux matériaux permettent de synthétiser un verre. Nous avons choisi ici de travailler sur des matériaux vitreux réalisés à partir d'oxydes car ils peuvent présenter des fenêtres de transmission dans le domaine spectral proche UV-visible-proche Infra-rouge où se situent les applications potentielles. Afin de prévoir la capacité des différents oxydes à former un verre, Zachariassen[3] a proposé des règles :

- Un atome d'oxygène ne peut être lié au maximum qu'à deux atomes.
- Le nombre de coordination des autres atomes doit être petit.
- Les polyèdres de coordination, formés par les oxygènes autour des atomes, partagent uniquement des sommets.
- Les polyèdres sont reliés entre eux pour former un réseau tridimensionnel.

Ainsi en 1932, Zachariassen a établi une classification des oxydes permettant l'élaboration d'un verre. Il les a répartis en trois catégories : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les composés intermédiaires.

1.4.1 Les formateurs de réseau

Ce sont des éléments qui à eux seul permettent la formation d'un verre. Les oxydes les plus utilisés sont à base de silicium (SiO_2), de bore (B_2O_3), de germanium (GeO_2) et de phosphore (P_2O_5). Si, Ge, P, B sont des éléments métalliques provenant des colonnes 13, 14 et 15 du tableau périodique et présentant ainsi une électronégativité intermédiaire. Ils vont former des liaisons iono-covalentes favorisant ainsi l'obtention de structures semblables à des structures polymériques tridimensionnelles.

1.4.2 Les modificateurs de réseau

Utilisés seuls, ces oxydes modificateurs ne permettent pas de former un verre. Ils sont cependant souvent utilisés afin de faciliter l'élaboration des verres. En effet, d'un point de vue macroscopique, ils permettent d'abaisser la température du point de fusion ainsi que de réduire la viscosité et sont d'ailleurs également appelés « fondants ».

La plupart des éléments concernés sont des alcalins ou des alcalino-terreux mais certains éléments de transition ainsi que les terres rares peuvent éventuellement être utilisés. Leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont plus ioniques que celles des formateurs de réseau. Leur rôle est ainsi de briser les liaisons entre les polyèdres du réseau, provoquant une dépolymérisation de ce dernier. Certains oxygènes pontants liant les formateurs du réseau sont ainsi transformés en oxygènes non pontants.

1.4.3 Les composés intermédiaires

Certains oxydes tels que l'oxyde d'arsenic (As_2O_3) et celui de titane (TiO_2) peuvent jouer différents rôles en fonction des autres oxydes en présence. Ils ne permettent pas à eux seuls de fabriquer un verre. En présence d'un oxyde formateur de réseau, ils vont jouer le rôle de modificateurs. Cependant lorsqu'ils sont mélangés avec d'autres oxydes non formateurs, ils peuvent alors prendre le rôle de formateurs de réseaux.

2 L'optique non linéaire

L'optique non linéaire est l'étude des phénomènes intervenant lors de la modification des propriétés optiques d'un système matériel en présence de lumière intense. Ces phénomènes sont dits non linéaires lorsque la réponse d'un système soumis à un champ optique varie de manière non linéaire en fonction de l'intensité de ce champ.

Au début des années 60, l'avènement des lasers offrant des intensités suffisamment élevées a permis les premières observations de propriétés optiques non linéaires[4].

2.1 Réponse optique d'un matériau

Une onde optique correspond à la combinaison d'un champ électrique et d'un champ magnétique. Ceux-ci sont orthogonaux et leurs vecteurs associés forment un plan perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde optique. Ces deux champs varient de manière sinusoïdale dans le domaine des fréquences optiques (10^{13} - 10^{17} Hz) et sont reliés entre eux par les lois de l'électromagnétisme (équations de Maxwell). Cependant, l'action du champ magnétique sur les propriétés optiques étudiées sera considéré ici comme négligeable. Ainsi, seule la réponse d'un matériau soumis à un champ électrique sera développée.

Durant la propagation d'une onde optique au travers d'un milieu matériel, le champ électrique associé interagit avec les atomes et plus particulièrement avec les électrons de valence faiblement liés aux atomes de ce milieu. Ces électrons quittent leur position d'équilibre et forment un dipôle avec le noyau (figure 1.2).

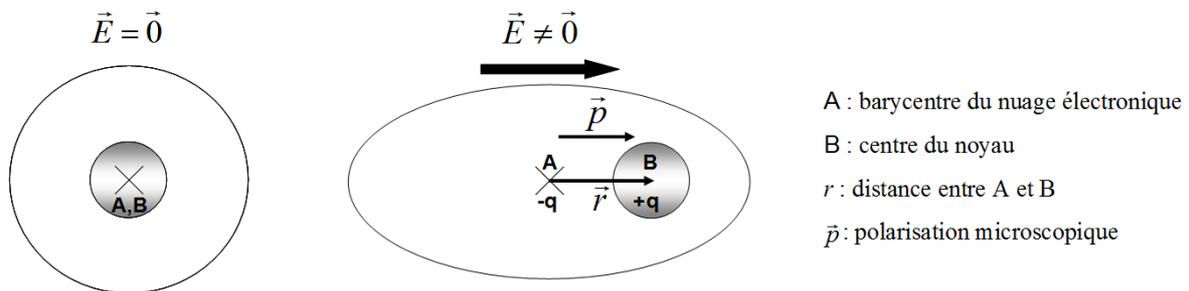


Figure 1.2 : Polarisation induite microscopique et déformation du nuage électronique du au déplacement r des électrons sous l'effet du champ électrique

C'est le phénomène de création de moment dipolaire dont le vecteur de polarisation associé s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{p} = q \cdot \vec{r} \text{ (convention adoptée par la physique)}$$

Une fois déplacés de leur position d'équilibre, les électrons oscillent sous l'effet de deux forces. La première provient du champ électromagnétique local E_{loc} vu par les électrons tandis que l'autre correspond à l'effet d'une force de rappel induite par le potentiel attractif du noyau.

Ce sont les différents modes d'oscillation des électrons qui vont conduire à des réponses linéaires ou non linéaires d'un milieu matériel soumis à une onde optique.

2.1.1 Réponse optique et polarisation linéaire

Lorsqu'un matériau est soumis à une onde optique de faible intensité, le champ électromagnétique est faible. Ainsi les électrons effectuent de petits déplacements qu'il est possible de décrire par un modèle de type oscillateur harmonique. Ce dernier assimile le dipôle induit à un ressort de constante de raideur k reliant l'électron à la charge positive du noyau. L'énergie potentielle associée $U(r)$ peut alors être représentée par une parabole dont l'expression est :

$$U(r) = \frac{k.r^2}{2} \text{ impliquant une force de rappel } f(r) = -k.r$$

Où k est une constante caractéristique du matériau et r représente le déplacement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre (Figure I.3, courbe en traits pointillés).

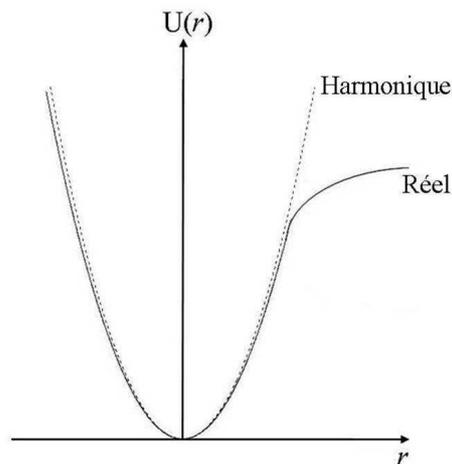


Figure 1.3 Courbes d'énergie potentielle $U(r)$ en fonction du déplacement r de l'électron

La solution de l'équation différentielle du mouvement des électrons en oscillation forcée sous l'action du champ local E_{loc} est alors :

$$r = AE_{loc} \text{ d'où } p = qAE_{loc}$$

D'un point de vue microscopique, la création d'un dipôle induit conduit donc à un moment dipolaire proportionnel au champ extérieur appliqué et plus particulièrement à un champ électrique local et s'écrit :

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}_{loc}$$

Où le coefficient de proportionnalité α correspond à la polarisabilité microscopique du dipôle.

D'un point de vue macroscopique, un milieu non polaire, placé dans un champ électrique, va se comporter comme une distribution volumique de dipôles induits microscopiques. En sommant les différentes contributions des dipôles microscopiques présents par unité de volume, il est possible d'obtenir la polarisation macroscopique correspondante aux modifications subies par le milieu au niveau microscopique. Le vecteur polarisation \vec{P} par unité de volume s'écrit :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{NV} \vec{p}$$

N : nombre d'entités par unité de volume

Le champ électrique local \vec{E}_{loc} peut s'exprimer dans un milieu diélectrique comme une combinaison du champ \vec{E} et du champ induit par les dipôles voisins.

L'expression du champ local de Lorentz s'écrit[5] :

$$\vec{E}_{loc} = f\vec{E}$$

f : facteur de correction du champ local

L'expression la plus utilisée afin d'exprimer la polarisation macroscopique est alors:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \text{ où } \epsilon_0 \text{ est la permittivité diélectrique du vide}$$

$\chi^{(1)}$ est la susceptibilité diélectrique du milieu. C'est un tenseur d'ordre deux présentant les mêmes propriétés de symétrie que le matériau lui-même[6]. Il dépend des polarisabilités microscopiques des différents dipôles, de leur nombre par unité de volume, ainsi que du facteur de correction du champ local f .

Le matériau possède, vis à vis de l'onde, des propriétés optiques linéaires. C'est le cas d'un milieu diélectrique isotrope et homogène, pour lequel \vec{P} et \vec{E} ont la même direction.

Dans ce cas, l'énergie de l'onde incidente qui interagit avec le milieu sera réémise de façon instantanée et cohérente sous la forme d'une onde de fréquence ω identique.

2.1.2 Réponse optique et polarisation non linéaire

Dans le cas d'une irradiation d'un matériau par une onde optique de forte intensité, les champs électromagnétiques peuvent être supérieurs aux champs de cohésion atomiques (10^6 V.m⁻¹). Les électrons sont soumis à de grands déplacements par rapport à leur position d'équilibre. Ainsi, la force de rappel appliquée aux électrons ne peut plus être considérée comme linéaire par rapport à ceux-ci. Cela induit une anharmonicité du mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre (figure 1.3, courbe en trait plein) qui est à l'origine de la non linéarité optique. Outre la réponse $r^{(1)}$ qui induit une polarisation linéaire en fonction du champ, des termes de développement d'ordre supérieur $r^{(2)}, r^{(3)} \dots$ apparaissent dans la solution de l'équation différentielle du mouvement des électrons que l'on développe en série.

Le déplacement des électrons en fonction du temps s'écrit alors :

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} + r^{(3)} + \dots$$

(Les termes $r^{(n)}$ sont fonction du temps)

Ainsi, la polarisation microscopique \vec{p} n'est plus simplement proportionnelle au champ vu par les électrons mais se développe comme une série en fonction du champ électrique local.

L'expression de la polarisation microscopique devient[7] :

$$\vec{p} = q\vec{r}^{(1)} + q\vec{r}^{(2)} + q\vec{r}^{(3)} + \dots$$

$$\text{soit } \vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}_{loc} + \frac{\beta \cdot \vec{E}_{loc} \cdot \vec{E}_{loc}}{2} + \frac{\gamma \cdot \vec{E}_{loc} \cdot \vec{E}_{loc} \cdot \vec{E}_{loc}}{6} + \dots$$

q : charge du dipôle

$\vec{r}^{(n)}$: déplacement des électrons du dipôle à l'ordre n

α : polarisabilité microscopique du dipôle

β, γ : hyperpolarisabilités microscopiques d'ordre deux et trois

\vec{E}_{loc} : champ électrique local

La polarisation macroscopique que l'on peut déduire par la sommation de tous les dipôles par élément de volume, est donc une combinaison de la polarisation linéaire \vec{P}^l et de la polarisation non linéaire \vec{P}^{nl} dans ce milieu, fonctions du champ appliqué :

$$\vec{P} = \vec{P}^l + \vec{P}^{nl} = \epsilon_0 \cdot \left(\underbrace{\chi^{(1)} \cdot \vec{E}}_{\vec{P}^l} + \underbrace{\chi^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots}_{\vec{P}^{nl}} \right) \quad (\text{eq 1.1})$$

Cette expression fait intervenir les tenseurs de susceptibilité non linéaires $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ... d'ordre supérieur à 1, $\chi^{(n)}$ étant d'une manière générale un tenseur de rang n+1:

Le milieu diélectrique peut alors réémettre de façon instantanée et cohérente des ondes électromagnétiques à des fréquences multiples de la fréquence incidente ω .

2.2 Génération de second harmonique

Le phénomène de mélange de fréquences, dont la génération de second harmonique, est un phénomène non linéaire faisant intervenir la susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre deux, $\chi^{(2)}$ ou trois $\chi^{(3)}$ dans certains cas particuliers que nous aborderons plus tard.

Dans le premier cas, on peut montrer (équation 1.1) que lorsque deux ondes de fréquence ω' et ω'' traversent un milieu non linéaire, il peut se former une onde de fréquence $\omega = \omega' \pm \omega''$ à la sortie de ce milieu. Si $\omega' = \omega'' = \omega$, l'onde somme est alors émise à une fréquence de 2ω et est dite de second harmonique :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \right]$$

$$\text{Avec } \chi^{(1)} \equiv \chi^{(1)}(\omega; \omega) \text{ et } \chi^{(2)} \equiv \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$$

Le champ électrique de la lumière incidente dépendant du temps peut être considéré comme une onde plane qui peut s'écrire sous sa forme réelle de la façon suivante :

$$\vec{E}(\omega) = \vec{E}_\omega \cdot \frac{(e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})} + CC)}{2} \text{ avec } \vec{E}_\omega = \vec{e} \cdot E_\omega \text{ (eq 1.2)}$$

Où E_ω correspond à l'amplitude du champ électrique, \vec{e} est le vecteur unitaire dans la direction de propagation du champ électrique, CC est la conjuguée de $e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}$. Donc, si on étudie l'évolution temporelle du champ en un point donné quelconque du matériau, que l'on place artificiellement à l'origine de l'espace :

$$\vec{E}(\omega) = \vec{e} \cdot \frac{(E_\omega e^{i\omega t} + E_\omega^* e^{-i\omega t})}{2} = \vec{e} E_\omega \cos(\omega t) = \vec{E}_\omega \cos(\omega t)$$

On peut donc écrire, pour la polarisation macroscopique développée jusqu'à l'ordre 2 :

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E}_\omega \cdot \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega \cdot \cos^2(\omega t) \\ \vec{P} &= \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E}_\omega \cdot \cos(\omega t) + \frac{\varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)}}{2} \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega (1 + \cos 2\omega t) \\ \vec{P} &= \varepsilon_0 \cdot \chi^{(1)} \cdot \vec{E}_\omega \cdot \cos(\omega t) + \frac{\varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)}(0; \omega, \omega)}{2} \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega + \frac{\varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)}{2} \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega (\cos 2\omega t) \quad (\text{eq 1.3})\end{aligned}$$

Le premier terme de cette équation représente une polarisation statique. En effet, la présence de non linéarité de second ordre peut également se manifester par la présence d'une polarisation électrique constante du milieu provenant d'une rectification optique (onde différence des fréquences).

Le deuxième terme exprime la polarisation linéaire du milieu responsable du transport d'une onde à la même fréquence que la radiation incidente.

Le troisième terme correspond à une polarisation avec une fréquence deux fois plus grande que celle de l'onde fondamentale. La lumière transmise de façon cohérente a donc aussi une composante à cette fréquence double, dans laquelle une partie de l'énergie transportée initialement par l'onde incidente est transférée. On parle de génération de second harmonique (GSH). On a alors :

$$\vec{P}^{nl} = \vec{P}_{2\omega}^{nl} \cdot \cos 2\omega t \quad \text{avec} \quad \vec{P}_{2\omega}^{nl} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)}{2} \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega$$

Par ailleurs, lorsqu'il existe un champ électrique interne constant E_{dc} dans le matériau, le développement de la polarisation macroscopique jusqu'au rang 3 (cf équation 1.1) fait apparaître en utilisant le même raisonnement que précédemment, la création d'une onde de fréquence 2ω de par la susceptibilité non linéaire d'ordre trois ($\chi^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$) combinée au champ électrique interne constant E_{dc} de fréquence nulle[5]. Après un développement identique à celui qui mène à l'équation 1.3, on obtient :

$$\begin{aligned}\vec{P}_{2\omega}^{nl} &= \frac{1}{2} [\varepsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega \cdot \cos(2\omega t) + \varepsilon_0 \cdot 3\chi^{(3)} \vec{E}_{dc} \cdot \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega \cos(2\omega t)] \\ \vec{P}_{2\omega}^{nl} &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \cdot (\chi^{(2)}_{(-2\omega; \omega, \omega)} + 3\chi^{(3)}_{(-2\omega; 0, \omega, \omega)} \cdot \vec{E}_{dc}) \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega \quad (\text{eq 1.4})\end{aligned}$$

Le coefficient 3 s'explique par le nombre de permutations possibles des trois champs électriques combinés avec le tenseur de susceptibilité d'ordre trois :

$$\chi^{(3)} \cdot \vec{E}_{dc} \cdot \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega ; \chi^{(3)} \cdot \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_{dc} \cdot \vec{E}_\omega ; \chi^{(3)} \cdot \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_{dc}$$

Dans ce cas, on considèrera que la GSH provient de l'existence d'une susceptibilité non linéaire d'ordre 2 efficace (tenseur d'ordre 3) donnée par :

$$\chi_{eff}^{(2)} = 3\chi^{(3)}_{(-2\omega; 0, \omega, \omega)} \cdot \vec{E}_{dc} + \chi^{(2)}_{(-2\omega; \omega, \omega)} \quad (\text{eq 1.5})$$

2.3 Susceptibilité non linéaire efficace d'ordre 2

Pour le cas général d'un mélange de fréquences, $\chi_{eff}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ est un tenseur de rang 3, $\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2$ étant la fréquence résultant du mélange somme ou différence des fréquences incidentes ω_1 et ω_2 , et dont $\chi_{ijk}^{(2)}$ sont les 27 termes, ijk étant les indices en référence aux orientations (x, y, z) de l'espace. Dans le cas de la GSH, les deux champs excitateurs sont indiscernables et donc $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$ pour toutes les permutations entre j et k. Le tenseur peut donc être ramené à une matrice 3×6 de termes indépendants généralement notée $d^{(2)}$. Chacun de ses 18 termes indépendants d_{lp} est tel que :

$$d_{lp} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}$$

Où l et p sont liés aux indices i, j, k en suivant le tableau suivant.

l	1	2	3			
i	x	y	z			
p	1	2	3	4	5	6
jk	xx	yy	zz	zy et yz	zx et xz	xy et yx

Tableau 1.1 : Correspondance entre les indices lp et ijk

La polarisation d'ordre deux peut donc se calculer par développement de l'équation 1.3 :

$$\vec{P}^{nl}(2\omega) = \begin{bmatrix} (P_{2\omega}^{(2)})_x \\ (P_{2\omega}^{(2)})_y \\ (P_{2\omega}^{(2)})_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} (E_\omega)_x^2 \\ (E_\omega)_y^2 \\ (E_\omega)_z^2 \\ 2(E_\omega)_y(E_\omega)_z \\ 2(E_\omega)_x(E_\omega)_z \\ 2(E_\omega)_x(E_\omega)_y \end{bmatrix} \quad (\text{eq 1.6})$$

De plus les règles plus générales de symétrie de Kleinman[7] s'appliquent si les deux champs excitateurs et le champ créé en réponse non linéaire oscillent à des fréquences lointaines des seuils d'absorption, soit $\chi_{ijk}^{(2)}$ est invariant pour toute permutation des indices. Dans le cas de la GSH, cela réduit encore le nombre de coefficients indépendants à 10. Enfin, la polarisation macroscopique étant liée à la polarisation microscopique, tout élément de symétrie pouvant s'appliquer au milieu se répercutera au niveau du tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$. Selon le groupe de symétrie adopté par le matériau, le nombre de variables

indépendantes non nulles se réduit (égalités entre coefficients, coefficients nuls). Ainsi, par exemple, si le groupe de symétrie adopté est $C_{\infty v}$:

$$d^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{eq 1.7})$$

avec, si les conditions de Kleinman sont vérifiées $d_{15}=d_{31}$

2.4 Propagation des ondes de fréquences ω et 2ω dans un milieu non linéaire

2.4.1 Intensité du signal de second harmonique et accord de phase

Lors de la propagation d'une onde lumineuse de fréquence ω dans un matériau présentant des propriétés optiques non linéaires, on a montré, au paragraphe précédent, l'existence d'une onde de second harmonique. Les phénomènes induits proviennent d'impulsions excitatrices très brèves et polychromatiques. Cependant par souci de simplicité les raisonnements seront menés sur des ondes planes et monochromatiques. L'équation 1.2 donne l'expression générale d'une onde plane de fréquence ω , mais il est usuel de travailler avec le premier terme exponentiel imaginaire sachant qu'il suffit de faire la somme avec sa conjuguée pour revenir à l'expression réelle :

$$\text{Posons donc : } \vec{E}(\omega) = 1/2 \vec{E}_{\omega} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \text{ et } \vec{E}(2\omega) = 1/2 \vec{E}_{2\omega} e^{i(2\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})} \quad (\text{eq 1.8})$$

$$\vec{k}, \vec{k}_2 : \text{vecteurs d'ondes avec } k = \omega n_{\omega} / c \text{ et } k_2 = 2\omega n_{2\omega} / c$$

$$n_{\omega}, n_{2\omega} : \text{indices de réfraction du milieu aux fréquences } \omega \text{ et } 2\omega$$

Les équations de Maxwell permettent d'obtenir l'équation de propagation d'une onde lumineuse plane[5] pour toute fréquence ω :

$$\nabla \cdot \nabla \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\omega) + \omega^2 \mu_0 \vec{P}(\omega)$$

Rappelons que dans le cas d'un milieu non linéaire, la polarisation s'écrit :

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \cdot \mathcal{X}^{(1)} \cdot \vec{E}(\omega) + \vec{P}^{nl}(\omega)$$

L'expression développée de la propagation d'une onde est donc pour les fréquences ω et 2ω :

$$\nabla.\nabla.\vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^{(1)}(\omega).\vec{E}(\omega) + \omega^2 \mu_0 \vec{P}^{nl}(\omega) \text{ avec } \varepsilon^{(1)}(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega)$$

$$\nabla.\nabla.\vec{E}(2\omega) = \frac{(2\omega)^2}{c^2} \varepsilon^{(1)}(2\omega).\vec{E}(2\omega) + (2\omega)^2 \mu_0 \vec{P}^{nl}(2\omega) \text{ avec } \varepsilon^{(1)}(2\omega) = 1 + \chi^{(1)}(2\omega)$$

Posons par similitude avec les équations 1.8 :

$$\vec{P}^{nl}(\omega) = \frac{1}{2} \vec{P}_\omega^{nl} .e^{(i.\omega.t)} \text{ et } \vec{P}^{nl}(2\omega) = \frac{1}{2} \vec{P}_{2\omega}^{nl} .e^{(i.2\omega.t)}$$

L'approximation de l'enveloppe lentement variable considère comme faibles les variations de E_ω , en amplitude et en phase, le long de l'axe de propagation. Ainsi, la dérivée du second ordre sur une période spatiale, ou longueur d'onde, de l'expression ci-dessus peut être négligée. Le fait de considérer les ondes comme planes et monochromatiques amène à négliger également le terme de phase. La description suivante ne prend donc en compte que l'amplitude des champs électriques suivant les directions z de propagation considérées en première approximation comme identiques. On a donc :

$$\nabla.\nabla. = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{et} \quad \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{E}_\omega \right| \ll \left| k \frac{\partial}{\partial z} \vec{E}_\omega \right|, \quad \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{E}_{2\omega} \right| \ll \left| k \frac{\partial}{\partial z} \vec{E}_{2\omega} \right|$$

L'équation de propagation est donc simplifiée et peut s'écrire aux fréquences ω et 2ω :

$$\frac{\partial \vec{E}_\omega}{\partial z} = -\frac{i\omega^2 \mu_0}{2k} \vec{P}_\omega^{nl} .e^{(ik.z)}$$

$$\frac{\partial \vec{E}_{2\omega}}{\partial z} = -\frac{i(2\omega)^2 \mu_0}{2k_2} \vec{P}_{2\omega}^{nl} .e^{(ik_2.z)}$$

Or, si l'on ramène la polarisation non linéaire à l'expression de la polarisation quadratique suivant la direction z aux fréquences ω et 2ω , on obtient d'après l'équation 1.4 :

$$\vec{P}_{2\omega}^{nl} = 1/2 \varepsilon_0 \chi_{\text{eff}(-2\omega;\omega,\omega)}^{(2)} .\vec{E}_\omega .\vec{E}_\omega .e^{-i(2kz)}$$

$$\vec{P}_\omega^{nl} = \varepsilon_0 \chi_{\text{eff}(-\omega;2\omega,-\omega)}^{(2)} .\vec{E}_{2\omega} .\vec{E}_\omega^* .e^{-(i(k_2-k)z)}$$

On remarque que l'on obtient donc :

$$\vec{P}^{nl}(2\omega) = A.e^{(2\omega.t-2kz)} \text{ (eq 1.9)}$$

Le système d'équations de propagation des ondes aux deux fréquences peut donc s'écrire :

$$\frac{\partial \vec{E}_{2\omega}}{\partial z} = -\frac{i(2\omega)^2 \mu_0}{4k_2} \chi_{\text{eff}(-2\omega;\omega,\omega)}^{(2)} .\vec{E}_\omega .\vec{E}_\omega .e^{(-i(2k-k_2).z)} \text{ (eq 1.10)}$$

$$\frac{\partial \vec{E}_\omega}{\partial z} = -\frac{i(\omega)^2 \mu_0}{2k} \chi_{eff(-\omega; -2\omega, \omega)}^{(2)} \cdot \vec{E}_{2\omega} \cdot \vec{E}_\omega^* \cdot e^{-i(k_2 - 2k) \cdot z} \quad (\text{eq 1.11})$$

Si l'on fait l'hypothèse que l'intensité du faisceau excitateur est faiblement transférée à son harmonique, celle-ci peut être considérée comme constante. D'où l'équation 1.11 devient :

$$\frac{\partial \vec{E}_\omega}{\partial z} = 0$$

Pour l'intégration de l'équation 1.10, il est alors intéressant de choisir l'axe x ou y selon la direction du champ \vec{E}_ω , et en utilisant les conditions aux limites pour les vecteurs champ $\vec{E}_\omega(z) = \vec{E}_\omega(0)$ et $\vec{E}_{2\omega}(0) = 0$, on obtient l'intensité de l'onde de second harmonique après parcours d'une distance L dans le matériau non linéaire :

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2}{8\epsilon_0 c^3} \cdot \frac{|\chi_{eff}^{(2)}|^2}{n_\omega^2 \cdot n_{2\omega}} \cdot I_\omega^2 \cdot L^2 \cdot \sin^2(\Delta k \cdot L / 2) \quad (\text{eq 1.12})$$

où $|\chi_{eff}^{(2)}|$ est une combinaison de coefficients du tenseur $\chi_{eff(-2\omega; \omega, \omega)}^{(2)}$

avec $\Delta k = 2k - k_2 = 2\omega(n_{2\omega} - n_\omega)/c$, et la fonction sinus cardinal $\text{sinc}(x) = \sin(x)/x$

et avec $I_\omega = \frac{1}{2} n_\omega \cdot c \cdot E_\omega \cdot E_\omega^*$ et $I_{2\omega} = \frac{1}{2} n_{2\omega} \cdot c \cdot E_{2\omega} \cdot E_{2\omega}^*$

Il apparaît dans l'équation précédente que l'intensité de second harmonique dépend de deux vecteurs d'onde. Ceci est décrit par la notion d'onde forcée, ou onde de polarisation (cf équation 1.9), de vecteur d'onde $2k$ et d'onde libre de vecteur d'onde k_2 . L'onde forcée, contrairement à l'onde libre, ne se propage pas dans le matériau. Elle est créée au passage de l'onde incidente de fréquence ω . Les ondes forcée et libre vont donc interférer lors de leur propagation dans le matériau. Il est possible de distinguer deux cas pour lesquels les deux ondes sont soit en accord, soit hors accord de phase.

Lorsque l'accord de phase est réalisé: $\Delta k = 0$, $n_\omega = n_{2\omega}$, et les interférences sont constructives, les ondes forcée et libre sont en phase. Ceci est réalisable pour certains cristaux convenablement orientés[5]. Le transfert d'énergie vers la second harmonique est alors maximum.

Pour un milieu vitreux, cette condition signifierait qu'il ne soit pas dispersif. Or, dans les verres oxydes ne comportant pas de bande d'absorption dans la zone de transmission, on a toujours $n_\omega < n_{2\omega}$. On est donc en conditions hors accord de phase: $\Delta k \neq 0$, $n_\omega \neq n_{2\omega}$, et les deux

ondes ne vont pas à la même vitesse. Les interférences font que l'amplitude de second harmonique oscille lors de sa propagation.

On peut alors définir la notion de longueur de cohérence $L_c = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right|$. Elle correspond à la distance à partir de laquelle le déphasage est de π . La figure 1.4 représente l'évolution de l'intensité normalisée de $I_{2\omega}$ en fonction du rapport L/L_c (cf équation 1.12).

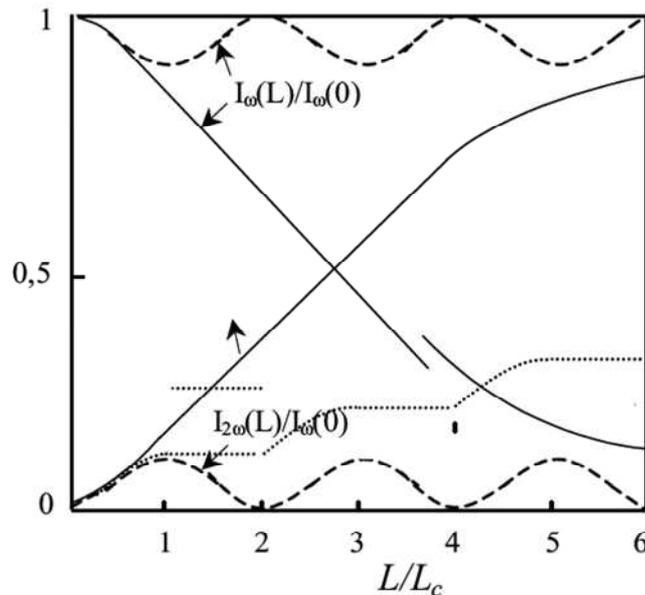


Figure 1.4 : Représentation des intensités $I_{2\omega}$ et I_ω normalisées en fonction de la longueur L du milieu pour un accord de phase (—), sans accord de phase (---) et l'intensité $I_{2\omega}$ normalisée pour un quasi accord de phase (.....)[5]

Cette partie théorique sur la propagation des ondes lumineuses dans un milieu présente plusieurs intérêts. En effet, il est primordial d'être capable de prévoir mais également de contrôler les phénomènes de propagation. En effet, on peut noter la possibilité d'obtenir l'accord de phase dans certains cristaux[8]. Pour cela, on joue avec la biréfringence, ceci dans le but de trouver une direction particulière pour laquelle l'indice ordinaire à ω est égal à l'indice extraordinaire à 2ω . Dans ce cas, l'accord de phase est parfait mais c'est une technique difficile à réaliser. Une autre possibilité de contrer les interférences destructives est le quasi-accord de phase plus connu sous sa forme anglo-saxonne « quasi phase-matching ». Le principe est fondé sur une alternance périodique de zones linéaires et non linéaires. La taille de la structure périodique doit être exactement la même que celle de la longueur de cohérence. La figure 1.4 montre que, lorsque les conditions de quasi accord de phase sont obtenues, seule la partie constructive du phénomène intervient. Enfin, il est important de

préciser que la modélisation des interférences constatées est primordiale lors de la caractérisation des propriétés optiques des matériaux.

2.4.2 Les franges de Maker

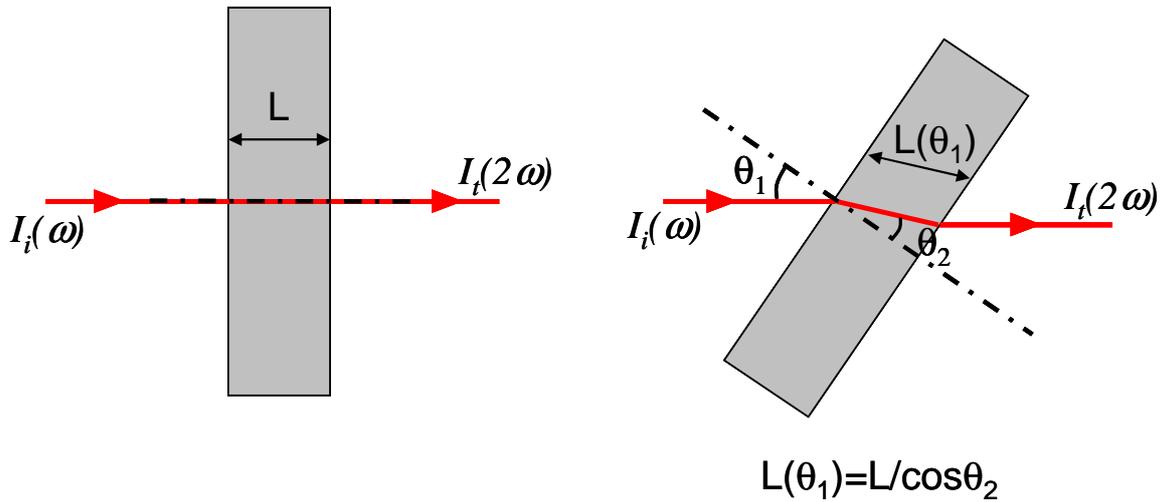


Figure 1.5 : Schéma illustrant la variation de la longueur effective L en fonction de l'angle incident θ_1

Lorsque l'on fait varier la longueur effective L du milieu traversé par l'onde fondamentale en changeant continûment l'angle d'incidence de cette onde sur le matériau (figure 1.5), l'interaction entre l'onde libre et l'onde forcée donne lieu à des interférences, se propageant à une fréquence 2ω [9]. L'intensité $I_{2\omega}$ transmise si ($L \gg L_c$) présente alors une suite alternée de maxima et de minima formant ce que l'on nomme des franges de Maker (Figure 1.6).

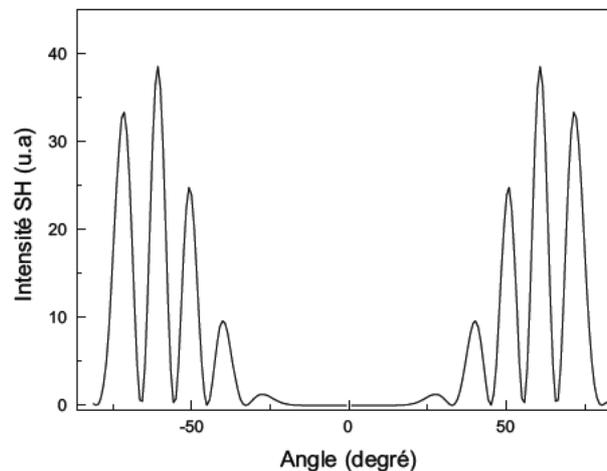


Figure 1.6 : représentation des franges de Maker en fonction de l'angle incident θ

L'intensité des oscillations est modulée par les fonctions de transmission de I_ω et $I_{2\omega}$. Aux interfaces air-verre. On peut donc exprimer $I_{2\omega}^T$ à l'aide de l'expression précédente (équation 1.12) où I_ω est équivalent à I_ω^i et où apparaît $\chi_{eff}^{(2)}$, prenant en compte toutes les conditions de transmission des faisceaux à travers les deux interfaces air/matériau. La valeur du $|\chi_{eff}^{(2)}|^2$ varie à la fois en fonction de θ et des coefficients de transmission de Fresnel. L'absence de franges de Maker indique que la région non linéaire a une largeur L^{nl} trop proche de la longueur de cohérence.

3 Bibliographie : Polarisation thermique des verres

3.1 Historique

La première observation de génération de second harmonique (GSH) dans un milieu amorphe a été effectuée de manière inattendue par Sasaki[10]. La polarisation du matériau fut alors provoquée par plusieurs heures d'illumination par un laser Nd : YAG ($\lambda = 1064$ nm, $P = 0,8$ kW) sur une fibre de silice dont le cœur est dopé au germanium. Le rapport de conversion $I_{2\omega}/I_\omega$ est de l'ordre de 1‰.

Des années plus tard, cette expérience est reprise et des fibres de silice dopées au germanium sont irradiées par un laser Nd : YAG ($\lambda = 1064$ nm, $P = 0,5 - 1$ kW, $\tau = 50$ ps)[11, 12]. Le rapport de conversion est cette fois bien supérieur et de l'ordre de 5%. Par la suite, des modèles ont été développés, se fondant sur ces expériences, afin d'expliquer le phénomène de GSH et l'implication de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux ($\chi^{(2)}$) du matériau dans celui-ci[13]. Ce modèle est fondé sur la création d'un champ électrique statique $\vec{E}_{dc}(0)$ dans le matériau. La susceptibilité non linéaire d'ordre deux provient ainsi de l'interaction entre le champ statique et la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$.

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)} \cdot \vec{E}_{dc}(0)$$

L'interaction entre l'onde fondamentale d'un laser Nd : YAG ($\lambda = 1064$ nm, $P = 0,5 - 1$ kW) et l'onde harmonique engendre la création d'un champ électrique statique de faible intensité (100 V/m) et crée une périodicité de $\chi^{(2)}$ correspondant à la condition d'accord de

phase nécessaire à l'observation d'une onde de second harmonique d'intensité suffisante (cf équation 1.12).

Cependant ce modèle a été remis en cause[14]. En effet, par l'intermédiaire d'un champ statique externe appliqué durant le traitement d'irradiation de la fibre de silice dopée au germanium, la périodicité du $\chi^{(2)}$ ainsi que la condition d'accord de phase ont été détruites. Néanmoins, la GSH persiste dans le matériau et elle est du même ordre de grandeur que lors des résultats précédents.

Un autre modèle fondé sur l'effet photovoltaïque montre que le champ électrique correspond à la création de photocharges dans la fibre[15]. Ces photocharges sont des défauts ionisés par irradiation laser. Le champ induit, de l'ordre de 10^9 V/m, peut engendrer une susceptibilité d'ordre deux effective via la susceptibilité d'ordre trois. D'un point de vue microscopique, la formation de photocharges correspond à la création de centres colorés GeE' dans la fibre de silice dopée au germanium[16].

La génération de second harmonique dans un verre de silice massif traité par polarisation thermique a été découverte par Myers[17]. Ce procédé consiste à appliquer, pendant un temps défini, un fort champ électrique sur un échantillon chauffé. Une fois le temps de polarisation atteint l'échantillon est refroidit à température ambiante. C'est après ce refroidissement que le champ électrique appliqué est coupé. La méthode des franges de Maker a permis d'estimer la susceptibilité non linéaire d'ordre deux obtenue après polarisation. Les auteurs ont ainsi obtenu une susceptibilité $\chi_{zzz}^{(2)} = 1$ pm/V (pour comparaison le $\chi_{zzz}^{(2)}$ du cristal LiNbO₃ est de -41,7 pm/V[18]).

Kazansky[19] propose un modèle reliant la création d'un champ statique interne à la migration d'impuretés cationiques (Na⁺ et H⁺) présentes dans le verre. Cette migration entraîne l'écrantage du champ électrique externe lors du traitement de polarisation thermique (figure 1.7).

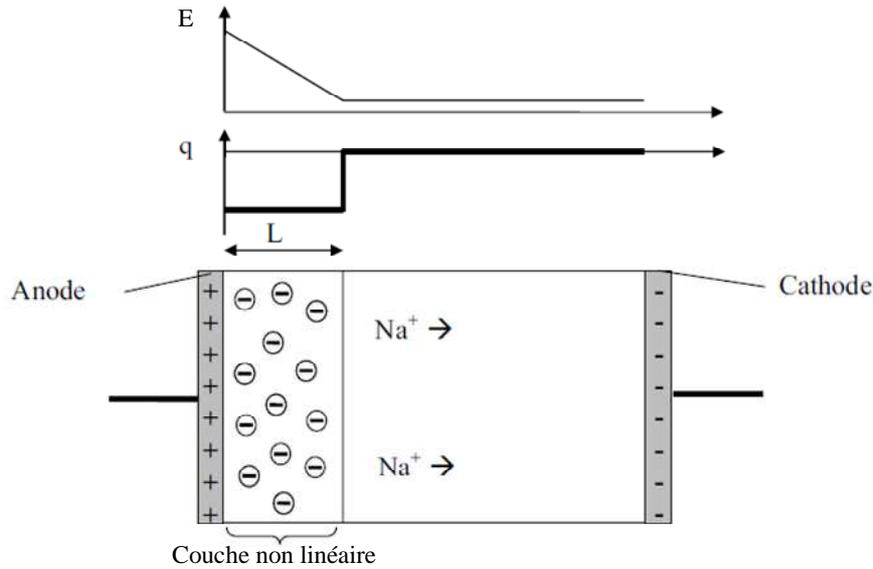


Figure 1.7 : Modèle de migrations cationiques sous l'anode lors d'une polarisation thermique d'un verre de silice et profils du champ électrique interne et de la charge associée obtenue

Une alternative à ce modèle est proposé par Mukherjee *et al*[20]. En s'inspirant des résultats obtenus dans le cas des polymères[21], les auteurs suggèrent l'orientation d'entités dipolaires (exemple : Si-O⁻) sous l'action du champ local E_l . La susceptibilité non linéaire s'écrit alors :

$$\chi^{(2)} \propto \frac{N\mu^* \beta^*}{kT} \times E_l \quad (\text{eq 1.13})$$

E_l : champ local

N : nombre de dipôles par unité de volume

β^* : hyperpolarisabilité moléculaire effective de l'entité dipolaire

μ^* : moment dipolaire effectif

k : constante de Boltzmann

T : température

A partir d'un simple calcul, la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux obtenue au moyen du modèle de migration de charges est du même ordre de grandeur que celle calculée à partir du modèle de réorientation ($\chi^{(2)} \sim 0,1 \text{ pm/V}$). Ainsi, il est difficile de décorrélérer ces deux mécanismes. Il est à noter que dans la majorité des publications, traitant des verres polarisés thermiquement, le modèle fondé sur les migrations de charges portées par les cations est le plus utilisé.

Un modèle inspiré des résultats obtenus sur des matériaux polymères polarisés permet, à partir de la détection GSH par la méthode des franges de Maker, de prévoir le mécanisme

responsable du signal. La technique des franges de Maker est la seule technique de caractérisation non linéaire permettant de mesurer les coefficients non linéaires, très faibles, des verres polarisés. Singer *et al*[22] d'une part et Le Calvez *et al*[23] d'autre part suggèrent d'étudier le rapport d_{31}/d_{33} . Si ce rapport est égal à 1/3, la migration de charges et la réorientation d'entité polaires peuvent intervenir indistinctement dans le mécanisme de GSH. Dans ce cas, la réorientation correspond à un très faible couplage entre μ^* et E_{dc} . Par contre si le rapport d_{31}/d_{33} est inférieur à 1/3, alors le mécanisme de réorientation est prépondérant (fort couplage entre μ^* et E_1).

3.2 Polarisation de silice vitreuse

Les verres de silice vitreuse pure polarisés ont été caractérisés par plusieurs équipes de recherche[24, 25, 26, 27]. Ces équipes ont fait partie des premières à mettre en évidence la génération de second harmonique (GSH) dans de la silice vitreuse pure. Une susceptibilité non linéaire d'ordre deux de l'ordre de 1 pm/V a été constatée dans une couche située directement sous la surface de l'anode et présentant une épaisseur de 5 à 15 μm . Différentes techniques sont employées afin de caractériser la zone polarisée notamment la méthode des franges de Maker, l'attaque chimique de la zone polarisée[24, 25] et l'AFM[26]. Une étude *in situ* du procédé de polarisation thermique, a permis de mettre en évidence la migration de charges dans le matériau[25]. Les auteurs ont également mis en évidence la migration d'au moins deux porteurs de charges différents (Na^+ et H^+) engendrant la création d'un champ statique interne situé près de la surface de l'anode permettant l'écrantage du champ appliqué. La valeur de ce champ est alors estimée à 10^9 V/m.

Quiquempois *et al*[28] a proposé un modèle de migrations de charges qui prend en compte les dissociations ainsi que les recombinaisons de charges intervenant durant le procédé de polarisation thermique. Ce modèle, connu sous le nom de « modèle de Proctor et Sutton »[29], a été développé afin de déterminer la distribution des charges dans un verre de silice soumis à un champ électrique. Les auteurs ont donc adapté ce modèle afin qu'il fonctionne dans le cas de fortes tensions appliquées comme lors du traitement de polarisation thermique. Il est à noter que, dans ce modèle, la diffusion thermique des porteurs de charges est prise en compte. Ceci est à mettre en opposition par rapport à la plupart des modèles publiés dans lesquels la diffusion est négligée. A partir des densités de courant, induites par la diffusion thermique ainsi que par la conduction ionique, les cations étant les seules espèces mobiles, et de la loi de Gauss les auteurs ont obtenu le système d'équations suivant :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \mu \frac{\partial(Ep)}{\partial x} + q - a$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = q - a \quad (\text{eq 1.14})$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\epsilon}(p - n)$$

p : concentration en cations

D : constante de diffusion du cation

μ : mobilité ionique du cation

E : champ électrique appliqué à l'échantillon durant la polarisation

q : nombre de dissociation cation - anion par unité de volume et de temps

a : nombre de recombinaison cation - anion par unité de volume et de temps

n : concentration en anions

ε : permittivité du matériau

La résolution de ce système d'équations mène à une expression du champ électrique en fonction de la profondeur sous anode ($0 \leq x \leq L$) dans l'échantillon (figure 1.8).

$$E(x) = \sqrt{\frac{2C_0 \cdot e}{\epsilon}(V_{app} - V_t) + (E_t)^2} - \frac{C_0 \cdot e}{\epsilon} x \quad (\text{eq 1.15})$$

C₀ : Concentration moyenne en cations ou anions

e : charge élémentaire

V_{app} : Tension de polarisation thermique

V_t : Tension seuil

La figure 1.8 représente la distribution du champ électrique en fonction de la profondeur sous anode. Il a été constaté qu'après polarisation thermique le bulk présente un champ électrique non nul noté E_{bulk}. L'intégration, b, de ce champ constaté dans le bulk est l'opposée de la somme des intégrations du champ dans les deux zones situées directement sous les électrodes repérée par la lettre a.

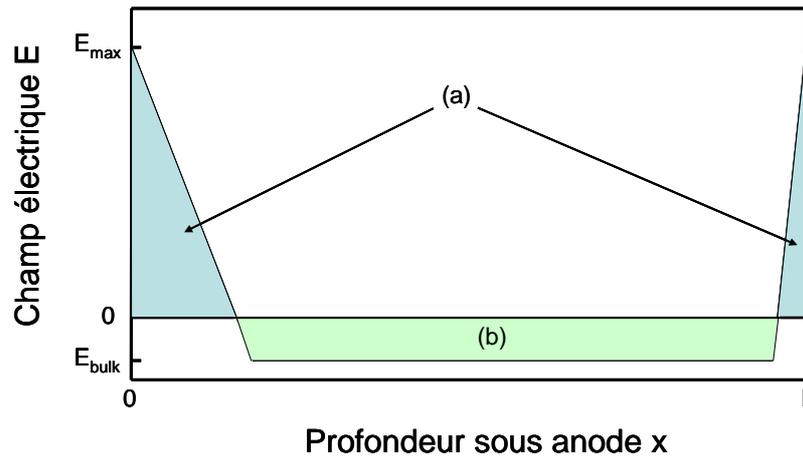


Figure 1.8 : allure du profil du champ électrique après polarisation thermique

Dans ce modèle, il est possible d'évaluer l'épaisseur de la zone de déplétion obtenue après polarisation thermique au moyen de l'expression suivante :

$$x_a = \sqrt{\frac{2\epsilon}{e.C_0}(V_{app} - V_t)} \quad (\text{eq 1.16})$$

Il est important de noter que les auteurs mettent en évidence la présence d'une tension seuil, nommé dans les expressions ci-dessus V_t , en deçà de laquelle le procédé de polarisation thermique ne peut être efficace. Cette tension résulte d'une inégalité entre les nombres de dissociations et de recombinaisons anion – cation par unité de temps.

Différents protocoles de traitement de polarisation thermique ont été développés pour les verres massiques de silice vitreuse ainsi pour les fibres de verre. Les auteurs se sont notamment intéressés à l'injection de charges dans le verre[30], à la polarisation thermique d'une fibre[31], à la polarisation sous vide ainsi qu'à l'influence du temps[32], de la température et de la tension lors du traitement de polarisation[33]. L'influence du taux en impuretés Na^+ et OH^- présents dans la silice vitreuse a également été observée[34]. Ainsi pour une silice vitreuse présentant une forte concentration en ions OH^- (>100ppm), la valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux obtenue est supérieure à 1 pm/V. Une technique d'imagerie (LIPP pour Laser Induce Pressure Probe) de la couche non linéaire a permis de montrer qu'il existe une zone de déplétion chargée négativement du côté de l'anode[35]. Cette observation est en accord avec le modèle de migrations de charges proposé.

Xu *et al*[36] ont montré que la polarisation réalisée par contact des électrodes est plus efficace que la polarisation de type corona, principalement employée pour la polarisation de polymères, faisant intervenir une pointe métallique placée à quelques millimètres du verre[36]. L'étude de l'évolution du signal GSH en fonction de l'ajout d'ions (Na^+ , F^- et OH^-) durant le procédé de polarisation thermique leur a permis d'affirmer que le dopage anionique

est plus efficace que le dopage en cations[37, 38]. Les valeurs de $\chi^{(2)}$ obtenues n'excèdent pas 0,3 pm/V. Enfin l'influence des paramètres de polarisation tels que le temps, la température et la tension ont été étudiés[39, 40]. Les résultats obtenus confortent le modèle de migrations de charges ainsi que la création d'un champ électrique statique dans le matériau.

Certains travaux ont malgré tout mis en évidence la réorientation de bouts de chaînes de type Si-O⁻[41, 42]. Ces réorientations sont bien observées dans une couche située du côté de l'anode. Cependant aucun lien n'a été avancé entre ces modifications structurales et le signal de génération de second harmonique.

L'étude de la polarisation thermique assistée par irradiation laser a été effectuée pour un verre de silice et de germanium (0,84 SiO₂ – 0,16 GeO₂)[43]. L'obtention d'un $\chi_{zzz}^{(2)}$ proche de 3 pm/V a réellement relancé la course aux matériaux vitreux polarisés présentant un fort $\chi^{(2)}$. Une polarisation optique par irradiation est réalisée dans la bande d'absorption du matériau vers 6 eV. Cette bande correspond à des centres colorés de type GeE' et GeC. Cette irradiation permet de créer des paires électrons – trous qui, sous l'action de la polarisation thermique, exaltent le champ statique induit. Les auteurs ont étendu leur étude à des verres plus concentrés en GeO₂ sous forme de couches minces (0,8 SiO₂ – 0,2 GeO₂ et 0,5 SiO₂ – 0,5 GeO₂)[44]. La technique de polarisation décrite précédemment appliquée sur des couches minces, d'une épaisseur d'environ 1 μm , permet d'atteindre des valeurs de $\chi_{zzz}^{(2)}$ proche de 12 pm/V pour la composition la plus riche en GeO₂. La stabilité de cette susceptibilité non linéaire d'ordre deux est évaluée à plusieurs années. Cependant, les auteurs ont récemment mis en évidence la présence de cristallites dans leurs matériaux polarisés[45]. Ces cristallites, dérivant de la structure de la cristobalite, auraient pour effet d'exalter la susceptibilité non linéaire d'ordre trois et ainsi d'augmenter la valeur du $\chi^{(2)}$. Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution. En effet cette équipe de recherche est la seule à avoir publié des valeurs de coefficients non linéaires aussi élevés. D'un point de vue expérimental, un manque de rigueur a notamment été constaté au sujet de la calibration de leurs mesures qui est faite au moyen de quartz ($\chi_{xxx}^{(2)} = 0,5$ pm/V au lieu de la valeur réelle $\chi_{xxx}^{(2)} = 0,3$ pm/V).

3.3 Polarisation thermique de verres à haute conductivité ionique

La polarisation thermique des verres à forte conductivité ionique présente quelques difficultés. Tout d'abord ces verres sont sujets aux claquages électriques pour des tensions relativement basses. De plus, des problèmes de réactions électrochimiques à la surface des électrodes sont souvent rencontrés[46].

Garcia[47] a étudié la polarisation thermique d'un verre commercial de silice et d'un verre borosilicate présentant une concentration atomique de 13 % de sodium et 8 % de calcium. Ces verres ont été polarisés à des températures comprises entre 503 et 573 K en utilisant des électrodes en acier. Afin d'éviter les problèmes de claquage du verre, les auteurs ont mis en oeuvre une méthode qui consiste à augmenter la tension par paliers successifs. L'intensité étant comprise entre 0,1 et 0,7 mA, la densité de courant traversant l'échantillon n'excède pas 1 A/m². A la tension fixée, une migration cationique, une diminution de la conductivité de la couche surfacique et une diminution de l'intensité du courant traversant l'échantillon ont été constatées. La valeur du $\chi^{(2)}$ obtenue en polarisant le verre borosilicate est approximativement la même que celle du verre de silice commercial polarisé (les auteurs ne précisent pas le type ni les propriétés du verre de silice utilisé). Les polarisations thermiques effectuées avec une tension de 2,5 kV et à des températures inférieures à 473 K n'ont pas permis de générer un signal de second harmonique. L'intensité du signal de second harmonique généré par un verre polarisé à une tension de 2,5 kV et à une température comprise entre 503 et 573 K ne dépend pas de la température de polarisation.

Des analyses de composition chimique réalisées sur la tranche d'un verre de silice (SiO₂ : 73,31%, Na₂O : 13,45%, K₂O : 0,24%, CaO : 9%, MgO : 4%) polarisé (T = 573 K, V_{max} = 3 kV, t = 12 h) ont mis en évidence la présence d'une couche dans laquelle les cations sont totalement absents. Cette couche d'une épaisseur de 22 μm est située dans une zone proche de l'anode. Ces résultats ont été mis en évidence par des analyses de spectroscopie de masse[48]. Pour une tension de polarisation de 3 kV et une couche créée d'une épaisseur de 22 μm, le champ interne obtenu dans cette couche (suffisant à l'écrantage total d'un champ électrique externe durant la polarisation) est de 1,3.10⁸ V/m.

Les verres borosilicates et ceux de silice présentent approximativement la même non linéarité d'ordre 3. Ainsi, pour ces deux types de verre, compte tenu de la formule ($\chi_{zzz}^{(2) \text{ eff}} = 3\chi_{zzzz}^{(3)} E_{dc}$), le champ électrique « gelé » devrait être à peu près égal ($\sim 10^8 - 10^9$ V/m).

Connaissant la concentration initiale des cations mobiles (porteurs de charges positives) et de la tension de polarisation thermique, les équations suivantes permettent d'estimer l'épaisseur d'une couche chargée négativement après déplétion en cation et en supposant que les anions sont immobiles. Il est également possible de calculer la valeur maximum du champ électrique interne présent dans la couche chargée de verres de silice[49] et de verres borosilicates en suivant un modèle développé dans le cas de cristaux par Von Hippel *et al.*[50]. Cela revient à utiliser la seule équation de Gauss du système d'équations 1.14 en considérant que n est constant et égal à C_0 et que p est nul (déplétion totale en cations). Il obtient donc :

$$L = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon \cdot V}{e \cdot C_0}}$$

Et à la surface du matériau coté anode :

$$E_{\max} = \frac{e \cdot C_0 \cdot L}{\epsilon} = \sqrt{\frac{2C_0 \cdot e \cdot V}{\epsilon}} \quad (\text{eq 1.17})$$

Où L est l'épaisseur de la couche chargée, V est la tension appliquée à l'échantillon, C_0 est la concentration en cations mobiles du bulk, e est la charge élémentaire, ϵ est la permittivité du verre. Ce résultat ne fait donc pas apparaître la tension de seuil mise en évidence par Quiquempois *et al.*[28] dans les équations 1.15 et 1.16.

La concentration atomique en cation Na^+ dans un verre de silice n'excède pas 10^{-3} at.% ($\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-3}$). Une telle concentration engendre la présence d'un champ de 10^9 V/m dans une couche d'une épaisseur de $10 \text{ }\mu\text{m}$. Dans un verre borosilicate, la migration de 10 à 20 at.% des cations d'une couche de 10 à 20 μm d'épaisseur engendre un calcul du champ électrique par cette formule de l'ordre de 10^{14} V/m . Ceci est impossible car cette valeur dépasse largement le champ de claquage diélectrique. Même le modèle de Quiquempois[28], intégrant l'existence d'une tension seuil ne peut expliquer le désaccord entre la théorie et les résultats expérimentaux au sujet de la valeur du champ interne présent dans la couche sous anode des verres borosilicates polarisés. Il semble évident que le champ électrique (10^{14} V/m) est nettement supérieur au champ engendrant le claquage diélectrique d'un verre et que les migrations cationiques dans les verres borosilicate doivent donc être compensées par d'autres procédés. Carlson[51, 52, 53] a étudié les processus chimiques ayant lieu à la surface d'un verre borosilicate polarisé thermiquement. Dans le cas de verres $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, il a montré que des processus de conductivité ionique, faisant intervenir des implantations de protons

provenant de l'air ou la conductivité ionique d'anions O^- dans le verre pouvant être observés pour des tensions et des températures de polarisation élevées ($V > 100V$, $T = 573 - 773 K$).

La polarisation thermique de verres borosilicates commerciaux ($68,6 SiO_2 - 15,6 Al_2O_3 - 0,5 MgO - 15,2 ZnO$) ainsi que celle de ces mêmes verres mais dopés en oxydes alcalins ($0,07 mol.\% Li_2O, Na_2O, K_2O$) ont été étudiées[54]. Les échantillons, d'une épaisseur de 1 mm, ont été polarisés à une température de 623 K en appliquant une tension de 4 kV au moyen d'électrodes en acier inoxydable. Tout comme pour les verres borosilicates décrits plus haut, le courant électrique diminue progressivement durant la polarisation. Les courants électriques mesurés au début du procédé de polarisation sur les échantillons dopés avec des oxydes de lithium et de sodium sont approximativement les mêmes ($60 - 70 \mu A$). Les signaux GSH obtenus par polarisation thermique sont quasiment les mêmes pour tous ces échantillons borosilicates et sont comparables à celui obtenu pour un verre de silice polarisé. Des analyses de stabilité du signal GSH, réalisées en chauffant tous les échantillons à une même température, ont montré que les échantillons de borosilicate polarisés présentent une meilleure stabilité de signal que les verres de silice.

L'influence des conditions de polarisation thermique sur le signal GSH a été étudiée pour des verres phosphates présentant une composition comprenant 60 % P_2O_5 , 24 % Na_2O , 13 % Al_2O_3 et 3 % Ce_2O_3 [55]. Le procédé de polarisation a été réalisé au moyen d'électrodes en aluminium sur des échantillons d'une épaisseur de 1mm. La tension appliquée est de 1 à 2 kV à des températures de 423 à 523 K. La durée du traitement varie dans un intervalle allant de 40 à 120 minutes. Ces travaux ont montré que la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, observée dans les verres polarisés, provient de la surface sous anode mais également du bulk. La valeur de $\chi^{(2)}$ maximum obtenue sur la surface de l'échantillon est inférieure à $0,02 pm/V$. Pour une même température de polarisation thermique, les auteurs ont montré que le signal GSH augmente lorsque l'on augmente la tension appliquée. Cette augmentation de signal est également observée en augmentant la température et en conservant une tension de polarisation fixe. D'après ces travaux, le modèle proposé pour les verres de silice fondé sur la présence d'une seule couche chargée n'est pas adapté. Les auteurs n'évoquent cependant pas la possibilité d'une compensation de charges pouvant intervenir durant l'oxydation des ions Ce^{3+} .

La polarisation thermique de verres borophosphates contenant une grande quantité d'oxyde de niobium permet la création de fortes propriétés non linéaires d'ordre 2[56, 57, 58]. La polarisation thermique de verres de composition $0,55 (0,95 NaPO_3 + 0,05 Na_2B_4O_7) + 0,45 Nb_2O_5$ a été réalisée avec une tension de 2 kV à une température de 503 K. L'anode utilisée

est composée de silicium poli. A la cathode une fine lamelle de verre borosilicate est utilisée. Des mesures basées sur la méthode des franges de Maker ont montré que la polarisation thermique de ces verres engendre une forte susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre 2 ($\chi^{(2)}=3 - 5 \text{ pm/V}$) dans une couche d'une épaisseur de 3 à 4 microns sous la surface côté anode. Des analyses de microsonde ont permis de montrer que la polarisation thermique entraîne la migration des cations Na^+ depuis l'anode vers la cathode. Cela engendre la formation d'une zone de déplétion en sodium depuis l'anode jusqu'à 3 à 4 μm en profondeur. La susceptibilité non linéaire d'ordre 3 ($\chi^{(3)}$) des verres de composition $(1-x)(0,95 \text{ NaPO}_3 + 0,05 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) + x \text{ Nb}_2\text{O}_5$ (x variant de 0 à 0,43) augmente avec la teneur en niobium de façon corrélée avec la valeur mesurée du $\chi^{(2)}$ obtenu pour les mêmes conditions de polarisation thermique[59]. En se basant par conséquent sur le modèle $\chi_{\text{eff}}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E$, la valeur du champ interne est d'environ 2.10^8 V/m pour toutes les compositions de verres borophosphates polarisés. Cette valeur est proche des résultats obtenus pour les verres de silice et les borosilicates.

Cette équipe de recherche a poursuivi ses investigations sur l'influence de la polarisation thermique sur ces verres borophosphate de sodium et niobium et plus particulièrement sur leur structure locale[60, 61]. Des analyses en spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman) ont permis la mise en évidence de modifications structurales systématiques dans une zone de quelques microns sous la surface du verre côté anode. Les auteurs suggèrent que la migration des ions sodium est accompagnée par une migration équivalente en ions oxygène. Ces migrations ioniques entraînent des modifications structurales des réseaux phosphates et niobates du verre. La zone dans laquelle sont observées ces modifications correspond exactement à celle présentant des propriétés optiques non linéaires. Il est important de noter que ces modifications structurales sont partiellement réversibles lors d'une dépolarisation thermique. Des analyses de spectroscopie micro infrarouge en réflectance combinées aux mesures de GSH par la technique des franges de Maker ont révélé de fortes diminutions de l'indice de réfraction du verre du côté de l'anode[62]. Cette diminution d'indice est attribuée au départ des ions sodium et oxygène. En effet ces migrations engendrent une diminution de la densité et une augmentation de la polarisabilité moléculaire ainsi que du volume molaire dans une zone présentant des propriétés optiques non linéaires[62].

Les traitements de polarisation thermique effectués sous argon sur des verres borosilicate de sodium engendrent la création de propriétés optiques non linéaires[63]. La

présence ainsi que l'intensité du signal de second harmonique a été mise en relation avec les modifications structurales induites par la polarisation. Dans une zone située sous l'anode, le réseau borate est modifié. Les tétraèdres de borate (BO_4^-) se convertissent partiellement en entités neutres triangulaires (BO_3). Cette conversion est accompagnée d'une migration des ions sodium vers la cathode ainsi que de la libération d'anions oxygène. Du côté de la cathode des modifications inverses ont été constatées. En effet, la quantité d'entités neutres triangulaires diminue pour laisser place à des tétraèdres de borate. Des analyses de spectroscopie de résonance paramagnétique électronique ainsi que de spectroscopie optique ont révélé la présence de centres électroniques et de lacunes en oxygène. Ces lacunes laissent donc supposer la présence de recombinaisons structurales du côté de la cathode.

Une étude complète a été réalisée sur un verre sodo-silicate de composition massique 72,2% SiO_2 ; 14,3% Na_2O ; 6,4% CaO ; 4,3% MgO ; 1,2% K_2O et 1,2% Al_2O_3 [64]. Deux types de polarisations thermiques ont été étudiés. En effet, des traitements de polarisation sous air (électrode non bloquante) ainsi que sous argon (électrode bloquante) ont été réalisés à pression normale. Des analyses en spectroscopie vibrationnelle montrent clairement que la nature des électrodes, blocantes ou non, a une forte influence sur l'épaisseur de la couche déplétée, la valeur du $\chi^{(2)}$, ainsi que sur les modifications structurales. L'utilisation du modèle théorique, fondé sur la mobilité de porteurs de charges, confirme l'existence de deux mécanismes de compensation distincts. Le premier intervient aussi bien lors d'une polarisation sous air que lors d'un traitement sous argon. Celui-ci correspond à la migration d'ions oxygène mise en évidence par la présence d'oxygène moléculaire bloqué dans le verre. Plus précisément l'oxygène est localisé dans la zone présentant une déplétion en cations (Na^+ et Ca^{2+}). Le second mécanisme, observé uniquement dans le cas d'une polarisation sous air, se caractérise par une injection de charges positives ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}^+$) à l'anode.

3.4 Structuration du signal de second harmonique

Alors que les mécanismes mis en jeu lors du procédé de polarisation dans les verres sont de plus en plus éclaircis, différentes techniques ont été élaborées afin d'offrir une certaine polyvalence à ce type de matériau. Dans les années 90 des équipes de recherches se sont penchées sur la possibilité d'effacer les propriétés optiques non linéaires d'ordre deux. Différentes techniques telles que l'utilisation d'un faisceau électronique focalisé[65], l'exposition à un rayonnement ultraviolet[66] ou l'absorption à deux photons du matériau

sous irradiation laser dans le proche infrarouge[67] ont permis de détruire localement la GSH. Cependant, depuis le début des années 2000, la structuration directe du signal de second harmonique dans les verres est un sujet de recherche qui révèle un certain potentiel.

Corbari *et al*[68] ont étudié l'effet de la polarisation thermique sur un verre de silice commercial (Herasil 1) modifié par irradiation laser. La source utilisée lors de l'irradiation est un laser femtoseconde Ti : Saphir. Celui-ci opère à une longueur d'onde, λ , de 850 nm avec une durée d'impulsion, τ_p , de 150 fs, un taux de répétition, R, est de 250 kHz et une énergie par impulsion, E_p , de 1,2 μ J. Les irradiations sont réalisées dans le bulk en traçant des lignes de 4 μ m d'épaisseur et espacées de 20 μ m. Elles sont ensuite ramenées à la surface du verre par polissage. Des spectres de photoluminescence révèlent alors des modifications structurales dans les zones irradiées. Cependant aucun signal de second harmonique n'est détecté. L'échantillon est ensuite polarisé thermiquement en plaçant l'anode sur les zones irradiées (t=15 min, T=280 °C et U=4 kV). Après polarisation une modulation du signal de second harmonique est observée. En effet, dans les zones ayant subi des modifications structurales, induites par irradiation laser, le signal de second harmonique généré est plus intense que sur les zones non irradiées. D'après les auteurs, l'augmentation de ce signal s'explique par une plus grande efficacité du traitement de polarisation thermique après modification structurale. Il est à noter qu'aucune explication des mécanismes mis en jeu n'a été publiée pour le moment.

An *et al*[69] ont également observé l'effet de la combinaison d'irradiations laser suivies d'un procédé de polarisation thermique sur des verres de silice commerciaux (Corning 7980). Des lignes d'irradiation sont réalisées dans le verre au moyen d'un laser Ti : saphir ($\lambda=771$ nm, $\tau_p=150$ fs, R=250-500 kHz et $E_p=160-300$ nJ). Ces lignes sont ensuite ramenées vers la surface afin de s'assurer qu'elles se situent dans la zone non linéaire induite après polarisation. La polarisation thermique est ensuite réalisée à une température de 280 °C pendant une durée comprise entre 70 et 100 min et en appliquant une tension de 3,5 kV. Contrairement aux constatations précédentes de Corbari *et al.*, les auteurs ont observé une diminution du signal de second harmonique dans les zones irradiées. Cette diminution est attribuée à une densification du réseau vitreux sous irradiation et/ou à un manque d'ions alcalins mobiles. En effet des analyses quantitatives ont révélé une diminution de la concentration en ions sodium après irradiation.

Durant ses travaux de thèse Jiyeon Choi a axé ses recherches sur une méthode d'inscription de propriétés optiques en 3D dans des verres phosphates contenant des ions

argent[70]. L'utilisation d'un laser femtoseconde fibré dopé Yb ($\lambda=1043$ nm, $\tau_p=450$ fs, $R=100$ kHz à 5 MHz et $E_p<5\mu\text{J}$) lui a permis de structurer des propriétés de luminescence sous forme de tubes d'un diamètre de 1 à 2 μm composés d'agrégats Ag_m^{x+} . Ses multiples expériences l'ont également amenée à observer un signal de second harmonique au niveau des parois des tubes pour la composition vitreuse 0,55 ZnO ; 0,40 P_2O_5 ; 0,04 Ga_2O_3 et 0,01 Ag_2O . En effet, la présence de $\chi^{(2)}$ est alors attribuée à l'existence d'un champ interne, normal aux parois. Celui-ci provient d'un espace de charges lié aux variations de concentration des différents agrégats d'argent aux deux faces des parois du tube (figure 1.9). Ces résultats présentent un réel intérêt car cette méthode permet de créer des effets optiques non linéaires localisés, de manière contrôlée, dans tout le volume du verre.

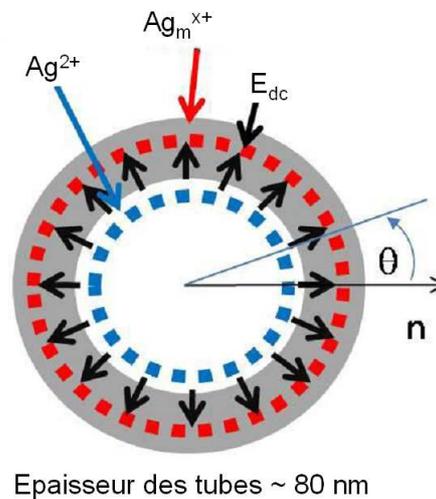


Figure 1.9 : Section d'une microstructure présentant des agrégats d'argent avec création d'un champ interne E_{dc} dans le col du faisceau laser

La combinaison de la polarisation thermique après irradiation laser a été étudiée sur des verres chalcogénures de composition 0,25 Ge ; 0,1 Sb ; 0,65 S[71]. L'irradiation, effectuée au moyen d'un laser femtoseconde ($\lambda=800$ nm, $\tau_p=130$ fs, $R=76$ MHz et $E_p=0,3$ nJ), engendre un photo-noircissement. La spectroscopie Raman a permis aux auteurs de mettre en évidence la création de défauts photo-induits dans le verre. Ces défauts sont centrosymétriques. Leur contribution au $\chi^{(2)}$ est donc limitée. Cependant, des mesures optiques de l'effet Kerr montrent clairement que, dans les zones ayant subi des modifications structurales, la valeur du $\chi^{(3)}$ est amplifiée de 30% par rapport au $\chi^{(3)}$ du bulk. Après polarisation thermique ($t = 30$ min, $T = 170$ °C, $U = 4.5$ kV), les zones ayant été irradiées présentent un $\chi^{(2)}$ 1,4 à 1,5 fois plus intense que celui mesuré dans les zones non irradiées. Cette augmentation de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux est attribuée à l'augmentation du $\chi^{(3)}$.

- [1] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 1982.
- [2] A. Paul, *Chemistry of glasses*. Chapman and Hall, 2nd Ed, 1990.
- [3] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, pp. 3841–3851, Oct. 1932.
- [4] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, p. 118, Aug. 1961.
- [5] P. N. Butcher and D. Cotter, *The elements of non linear optics*. Cambridge University press, 1990.
- [6] R. Hellwarth, *Progress in quantum electronics*. Pergamon press, 1977.
- [7] T. Verbiest, K. Clays, and V. Rodriguez, *Second-order nonlinear optical characterization techniques, an introduction*,. CRC Press, 2009.
- [8] M. Houe and P. D. Townsend, "An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 28, no. 9, pp. 1747–1763, 1995.
- [9] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, "Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 8, pp. 21–22, Jan. 1962.
- [10] Y. Sasaki and Y. Ohmori, "Phase-matched sum-frequency light generation in optical fibers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 39, pp. 466–468, Sept. 1981.
- [11] U. Österberg and W. Margulis, "Dye laser pumped by nd:yag laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber," *Opt. Lett.*, vol. 11, pp. 516–518, Aug. 1986.
- [12] U. Österberg and W. Margulis, "Experimental studies on efficient frequency doubling in glass optical fibers," *Opt. Lett.*, vol. 12, pp. 57–59, Jan. 1987.
- [13] R. H. Stolen and H. W. K. Tom, "Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers," *Opt. Lett.*, vol. 12, pp. 585–587, Aug. 1987.
- [14] V. Mizrahi, U. Osterberg, C. Krautschik, G. I. Stegeman, J. E. Sipe, and T. F. Morse, "Direct test of a model of efficient second-harmonic generation in glass optical fibers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 53, pp. 557–558, Aug. 1988.
- [15] E. M. Dianov, P. G. Kazansky, and D. Y. Stepanov, "Problem of the photoinduced second harmonic generation in optical fibers," *Soviet Journal of Quantum Electronics*, vol. 19, no. 5, pp. 575–576, 1989.
- [16] H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinser, R. A. Weeks, K. Muta, and H. Kawazoe, "Nature and origin of the 5-ev band in SiO₂ : GeO₂ glasses," *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 11445–11451, Nov. 1992.
- [17] R. A. Myers, N. Mukherjee, and S. R. J. Brueck, "Large second-order nonlinearity in poled fused silica," *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 1732–1734, Nov. 1991.
- [18] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbokk of Nonlinear Optical Crystals*. Springer, 1999.
- [19] P. G. Kazansky and P. S. J. Russel, "Thermally poled glass: frozen-in electric field or oriented dipoles?," *Optics Communications*, vol. 110, pp. 611–614, Sept. 1994.
- [20] N. Mukherjee, R. A. Myers, and S. R. J. Brueck, "Dynamics of second-harmonic generation in fused silica," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 11, pp. 665–668, Apr. 1994.
- [21] D. S. Chemla and J. Zyss, *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*. Orlando : Academic Press, 1987.
- [22] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, and J. E. Sohn, "Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 4, pp. 968–976, June 1987.
- [23] A. L. Calvez, E. Freysz, and A. Ducasse, "A model for second harmonic generation in poled glasses," *Eur. Phys. J. D*, vol. 1, pp. 223–226, Feb. 1998.

- [24] W. Margulis, F. Laurell, and B. Leschel, "Imaging the nonlinear grating in frequency-doubling fibres," *Nature*, vol. 378, pp. 699–701, Dec. 1995.
- [25] A. L. C. Triques, C. M. B. Cordeiro, V. Balestrieri, B. Lesche, W. Margulis, and I. C. S. Carvalho, "Depletion region in thermally poled fused silica," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, pp. 2496–2498, May 2000.
- [26] T. G. Alley and S. R. J. Brueck, "Visualization of the nonlinear optical space-charge region of bulk thermally poled fused-silica glass," *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 1170–1172, Aug. 1998.
- [27] D. Pureur, A. C. Liu, M. J. F. Digonnet, and G. S. Kino, "Absolute measurement of the second-order nonlinearity profile in poled silica," *Opt. Lett.*, vol. 23, pp. 588–590, Apr. 1998.
- [28] Y. Quiquempois, N. Godbout, and S. Lacroix, "Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity," *Phys. Rev. A*, vol. 65, pp. 043816, P. 1–14, Apr. 2002.
- [29] T. M. Proctor and P. M. Sutton, "Static space-charge distributions with a single mobile charge carrier," *J. Chem. Phys.*, vol. 30, pp. 212–220, Jan. 1959.
- [30] P. G. Kazansky, A. Kamal, and P. S. J. Russell, "High second-order nonlinearities induced in lead silicate glass by electron-beam irradiation," *Opt. Lett.*, vol. 18, pp. 693–695, May 1993.
- [31] P. G. Kazansky, L. Dong, and P. S. J. Russell, "High second-order nonlinearities in poled silicate fibers," *Opt. Lett.*, vol. 19, pp. 701–703, May 1994.
- [32] P. Kazansky, L. Dong, and P. Russell, "Vacuum poling: an improved technique for effective thermal poling of silica glass and germanosilicate optical fibres," *Electron. Lett.*, vol. 30, pp. 1345–1347, Aug. 1994.
- [33] H. Takebe, P. G. Kazansky, P. S. J. Russell, and K. Morinaga, "Effect of poling conditions on second-harmonic generation in fused silica," *Opt. Lett.*, vol. 21, pp. 468–470, Apr. 1996.
- [34] V. Pruneri, G. Bonfrate, P. G. Kazansky, H. Takebe, K. Morinaga, M. Kohno, K. Kuwasaki, and T. Takeuchi, "High second-order optical nonlinearities in thermally poled sol-gel silica," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 2578–2580, May 1999.
- [35] V. Pruneri, F. Samoggia, G. Bonfrate, P. G. Kazansky, and G. M. Yang, "Thermal poling of silica in air and under vacuum: The influence of charge transport on second harmonic generation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 2423–2425, Apr. 1999.
- [36] Z. Xu, L. Liu, Z. Hou, P. Yang, X. Liu, L. Xu, W. Wang, M. Affatigato, and S. Feller, "Influence of different poling methods on the second-order nonlinearity in fused silica glasses," *Optics Communications*, vol. 174, pp. 475–479, Feb. 2000.
- [37] M. Qiu, Y. Takagaki, S. Egawa, T. Mizunami, and R. Vilaseca, "Large second-order susceptibility generated in the cathodic face of silica by doping f- anions," *Optics Communications*, vol. 172, pp. 97–101, Dec. 1999.
- [38] M. Qiu, R. Vilaseca, C. Cojocar, J. Martorell, and T. Mizunami, "Second-order optical nonlinearity generated by doping the surface layer of silica with anions or cations," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, pp. 4666–4670, Oct. 2000.
- [39] M. Qiu, S. Egawa, K. Horimoto, and T. Mizunami, "The thickness evolution of the second-order nonlinear layer in thermally poled fused silica," *Optics Communications*, vol. 189, pp. 161–166, Mar. 2001.
- [40] M. Qiu, T. Mizunami, T. Shimomura, and M. Ohtaki, "Threshold conditions for bulk second-order nonlinearity and near-surface second-order nonlinearity in thermally poled fused silica," *Optical Review*, vol. 8, no. 3, pp. 159–162, 2001-05-01.
- [41] V. Nazabal, E. Fargin, G. Le Flem, V. Briois, C. Cartier Dit Moulin, T. Buffeteau, and B. Desbat, "Structural modification on silica glass surface induced by thermal poling for

- second harmonic generation,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 8, no. 2, pp. 788–790, 2001.
- [42] V. Nazabal, E. Fargin, G. Le Flem, V. Briois, C. C. d. Moulin, T. Buffeteau, and B. Desbat, “X-ray absorption and infrared reflectance of poled silica glass for second harmonic generation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, pp. 6245–6251, Dec. 2000.
- [43] T. Fujiwara, M. Takahashi, and A. J. Ikushima, “Second-harmonic generation in germanosilicate glass poled with ARF laser irradiation,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, pp. 1032–1034, Aug. 1997.
- [44] J. Khaled, T. Fujiwara, M. Ohama, and A. J. Ikushima, “Generation of second harmonics in Ge-doped SiO₂ thin films by ultraviolet irradiation under poling electric field,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, pp. 2137–2141, Mar. 2000.
- [45] S. Matsumoto, T. Fujiwara, and A. J. Ikushima, “Large second-order optical nonlinearity in Ge-doped silica glass,” *Optical Materials*, vol. 18, pp. 19–22, Oct. 2001.
- [46] M. Dussauze, *Génération de second harmonique dans des verres borophosphate de sodium et niobium par polarisation thermique*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2005.
- [47] F. C. Garcia, I. C. S. Carvalho, E. Hering, W. Margulis, and B. Lesche, “Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft glasses by poling,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, pp. 3252–3254, June 1998.
- [48] S. Etti, J.-c. Peraud, and J. Barton, “De-ionisation of glass by corona discharge,” 1987.
- [49] Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duthéage, P. Bernage, P. Niay, and M. Douay, “Localisation of the induced second-order non-linearity within infrasil and suprasil thermally poled glasses,” *Optics Communications*, vol. 176, pp. 479–487, Apr. 2000.
- [50] A. von Hippel, E. P. Gross, J. G. Jelatis, and M. Geller, “Photocurrent, space-charge buildup, and field emission in alkali halide crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 91, pp. 568–580, Aug. 1953.
- [51] D. E. Carlson, K. W. Hang, and G. F. Stockdale, “Electrode ”polarization” in alkali containing glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, pp. 337–341, 1972.
- [52] D. E. Carlson, “Ion depletion of glass at a blocking anode i-ii,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, pp. 291–300, 1974.
- [53] D. E. Carlson, “Anodic proton injection in glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, pp. 461–466, 1974.
- [54] O. Deparis, C. Corbari, P. G. Kazansky, and K. Sakaguchi, “Enhanced stability of the second-order optical nonlinearity in poled glasses,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 4857–4859, June 2004.
- [55] P. Thamboon and D. M. Krol, “Second-order optical nonlinearities in thermally poled phosphate glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, pp. 32–37, Jan. 2003.
- [56] M. Dussauze, E. Fargin, M. Lahaye, V. Rodriguez, and F. Adamietz, “Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses,” *Opt. Express*, vol. 13, pp. 4064–4069, May 2005.
- [57] M. Dussauze, A. Malakho, E. Fargin, J. P. Manaud, V. Rodriguez, F. Adamietz, and B. Lazoryak, “Large second order optical nonlinearity in thermally poled amorphous niobium borophosphate films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, pp. 013108–6, July 2006.
- [58] M. Dussauze, E. Fargin, A. Malakho, V. Rodriguez, T. Buffeteau, and F. Adamietz, “Correlation of large shg responses with structural characterization in borophosphate niobium glasses,” *Optical Materials*, vol. 28, pp. 1417–1422, Sept. 2006.
- [59] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, and S. Leboiteux, “Correlations between structural properties of Nb₂O₅—NaPO₃—Na₂B₄O₇ glasses and non-linear optical activities,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 222, pp. 228–234, Dec. 1997.

- [60] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, and V. Rodriguez, "Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium and niobium borophosphate glasses," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 14560–14566, Oct. 2007.
- [61] M. Dussauze, E. Fargin, V. Rodriguez, A. Malakho, and E. Kamitsos, "Enhanced raman scattering in thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, pp. 083532–5, Apr. 2007.
- [62] M. Dussauze, E. Kamitsos, E. Fargin, and V. Rodriguez, "Refractive index distribution in the non-linear optical layer of thermally poled oxide glasses," *Chemical Physics Letters*, vol. 470, pp. 63–66, Feb. 2009.
- [63] D. Möncke, M. Dussauze, E. Kamitsos, C. Varsamis, and D. Ehrt, "Thermal poling induced structural changes in sodium borosilicate glasses," *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 50, pp. 229–235, 2009.
- [64] M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, and E. I. Kamitsos, "How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass?," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 12754–12759, July 2010.
- [65] P. G. Kazansky, A. Kamal, and P. S. J. Russell, "Erasure of thermally poled second-order nonlinearity in fused silica by electron implantation," *Opt. Lett.*, vol. 18, pp. 1141–1143, July 1993.
- [66] J. M. Dell, M. J. Joyce, and G. O. Stone, "Erasure of poling-induced second-order optical nonlinearities in silica by uv exposure," in *Proc. SPIE*, vol. 2289, (San Diego, CA, USA), pp. 185–193, SPIE, Oct. 1994.
- [67] S. Montant, A. Le Calvez, E. Freysz, A. Ducasse, V. Nazabal, E. Fargin, and G. Le Flem, "Light-controlled erasure of induced $\chi^{(2)}$ in thermally poled glasses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, pp. 2623–2625, May 1999.
- [68] C. Corbari, J. D. Mills, O. Deparis, B. G. Klappauf, and P. G. Kazansky, "Thermal poling of glass modified by femtosecond laser irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 1585–1587, Aug. 2002.
- [69] H. An, S. Fleming, B. W. McMillen, K. P. Chen, and D. Snoke, "Thermal poling induced second-order nonlinearity in femtosecond-laser-modified fused silica," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 061115–3, Aug. 2008.
- [70] J. Choi, *Femtosecond laser written volumetric diffractive optical elements and their applications*. PhD thesis, University of Central Florida, 2009.
- [71] W. Liu, Q. Zhang, L. Liu, L. Xu, Y. Xu, and G. Chen, "Enhancement of second-order optical nonlinearity in photo-darkened $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ chalcogenide glass by femtosecond laser light," *Optics Communications*, vol. 282, pp. 2081–2084, May 2009.

II. Techniques expérimentales

II. Techniques expérimentales	51
1 Mesures Optiques.....	54
1.1 Introduction des phénomènes de réflexion et de transmission d'une onde lumineuse : Rappels préliminaires	54
1.2 Mesure de l'indice de réfraction \tilde{n}	56
1.2.1 Mesure de l'angle de Brewster.....	56
1.2.1.1 Principe.....	56
1.2.1.2 Conditions d'enregistrement	57
1.2.2 Ellipsométrie à énergie fixe.....	59
1.2.2.1 Principe.....	59
1.2.2.2 Conditions d'enregistrement	59
1.2.3 Mesure de profils d'indices par spectroscopie μ IR.....	61
1.2.3.1 Principe.....	61
1.2.3.2 Technique expérimentale	64
1.3 Mesure du signal de second harmonique par la méthode des franges de Maker	64
1.3.1 Principe.....	64
1.3.2 Technique expérimentale et traitement des données.....	65
1.3.3 Cas des verres polarisés thermiquement et modèle adapté	66
2 Couplage de mesures μSHG et μRaman par microscopie.....	67
2.1 Conditions expérimentales d'enregistrement	68
2.2 Principe de l'analyse μ SHG/ μ Raman	69
3 Caractérisation Structurale par Spectroscopie Vibrationnelle	71
3.1 Principe général.....	71
3.2 Spectroscopie de diffusion Raman	72
3.2.1 Conditions d'enregistrement	72
3.3 Spectroscopie Infrarouge par réflectance.....	72
3.3.1 Conditions d'enregistrement	72
3.3.2 Traitement des données	73
4 Microanalyse X par sonde Electronique et Microscopie à Balayage.....	77
4.1 Principe.....	77
4.2 Conditions expérimentales de la microsonde X.....	78

1 Mesures Optiques

1.1 Introduction des phénomènes de réflexion et de transmission d'une onde lumineuse : Rappels préliminaires

Afin de comprendre le principe des différentes techniques d'analyses optiques mettant en jeu des mesures en réflexion ou en transmission d'une onde lumineuse au sein d'un matériau transparent ou absorbant, quelques rappels préliminaires seront donnés en considérant une onde lumineuse monochromatique plane se propageant dans un milieu donné et dont le champ électrique est décrit par l'équation générale :

$$\vec{E}(\omega) = \vec{e} \cdot E_\omega \cdot \frac{e^{i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r})}}{2} \quad \text{avec} \quad K = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_\omega \quad (\text{eq 2.1})$$

où \vec{e} est un vecteur normé indiquant la direction du champ, E_ω l'amplitude du champ, ω est la pulsation du champ, \vec{K} le vecteur d'onde et n_ω l'indice de réfraction complexe du milieu à la fréquence ω .

Lorsqu'une onde plane arrive sur une surface plane, une partie de l'onde est transmise ou absorbée au travers du matériau et une autre partie est réfléchiée par cette surface (figure 2.1). Le champ électrique de l'onde incidente \vec{E}_i présente deux composantes \vec{E}_{pi} et \vec{E}_{si} respectivement parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence vertical.

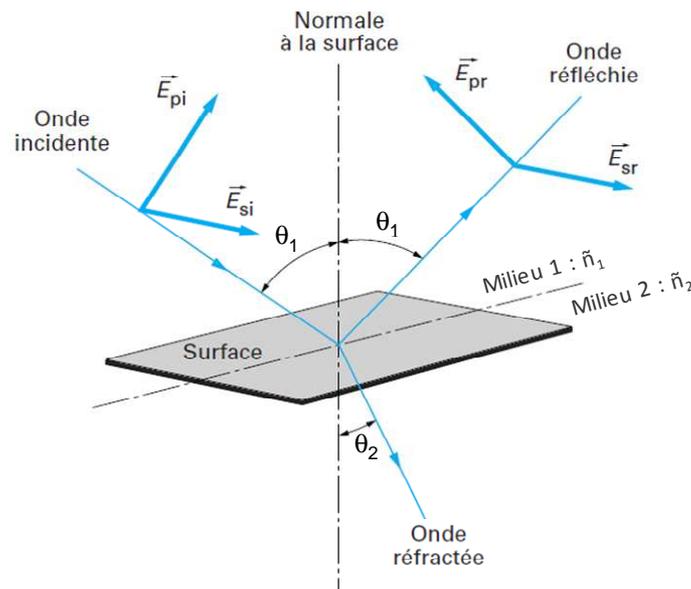


Figure 2.1 : Réflexion des composantes du champ électrique E_p et E_s à l'interface de deux milieux 1 et 2 d'indices respectifs \tilde{n}_1 et \tilde{n}_2

Dans le cas d'un échantillon homogène, isotrope et massif, l'onde transmise dans le matériau est réfracté. La direction de l'onde transmise diffère alors de celle de l'onde incidente. La loi de Snell-Descartes exprime ce changement de direction en reliant les indices de réfraction n_1 et n_2 de chaque milieu ainsi que les angles incident θ_1 et réfracté θ_2 (figure 2.1):

$$\tilde{n}_1 \sin \theta_1 = \tilde{n}_2 \sin \theta_2 \quad (\text{eq 2.2})$$

$$\text{avec } \tilde{n}_j = n_j - ik_j \quad (\text{eq 2.3})$$

\tilde{n}_j : Indice complexe du milieu j

n_j : Indice réel du milieu j

k_j : Coefficient d'extinction du milieu j

Après réflexion sur la surface d'un matériau, l'amplitude du champ électrique \vec{E}_r , ayant pour composantes \vec{E}_{pr} et \vec{E}_{sr} , présente des modifications par rapport au champ incident. Ces modifications peuvent être représentées par deux coefficients agissant sur chacune des deux composantes du champ. Ce sont les coefficients de réflexion r_p et r_s pour des polarisations respectivement parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence (équation 2.4).

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(i\delta_p) \\ r_s &= \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(i\delta_s) \end{aligned} \quad (\text{eqs 2.4})$$

Ces deux coefficients sont complexes. Leurs modules, $|r_p|$ et $|r_s|$, représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ tandis que δ_p et δ_s correspondent aux déphasages induits par la réflexion.

Les coefficients de réflexion (r_p , r_s) ainsi que ceux de transmission (t_p , t_s) peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électriques \vec{E} et \vec{H} magnétiques à l'interface par les relations suivantes[1] :

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 - \tilde{n}_1 \cos \theta_2}{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_2} \\ r_s &= \frac{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 - \tilde{n}_2 \cos \theta_2}{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 + \tilde{n}_2 \cos \theta_2} \end{aligned} \quad (\text{eqs 2.5})$$

$$t_p = \frac{2\tilde{n}_1 \cos \theta_1}{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_2} \quad (\text{eqs 2.5})$$

$$t_s = \frac{2\tilde{n}_1 \cos \theta_1}{\tilde{n}_1 \cos \theta_1 + \tilde{n}_2 \cos \theta_2}$$

Ces coefficients dépendent de l'angle d'incidence θ_1 et des indices de réfraction des milieux 1 et 2, ces derniers variant en fonction de la longueur d'onde.

La connaissance des propriétés optiques est primordiale lors de la conception de matériaux pour l'optique ainsi différentes techniques peuvent être utilisées afin de les caractériser.

1.2 Mesure de l'indice de réfraction \tilde{n}

1.2.1 Mesure de l'angle de Brewster

1.2.1.1 Principe

Lorsqu'un faisceau lumineux incident d'intensité I_i est envoyé depuis un milieu d'indice n_1 (généralement l'air) sur un matériau d'indice de réfraction n_2 , une réflexion spéculaire d'intensité I_r est observée (figure 2.2). Cependant lorsque la lumière est polarisée dans le plan d'incidence, les équations (2.5) ci-dessus montrent que le coefficient de réflexion r_p s'annule pour un angle d'incidence particulier appelé angle de Brewster. Lorsque le matériau est considéré comme transparent, la partie imaginaire de l'indice de réfraction est nulle. Les équations (2.2 et 2.5) donnent alors :

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \text{ et } n_1 \cos(\theta_2) = n_2 \cos(\theta_1)$$

d'où $\sin(\theta_1) = \cos(\theta_2)$ et $\sin(\theta_2) = \cos(\theta_1)$, impliquant une solution pour $\theta_2 = \pi/2 - \theta_1$

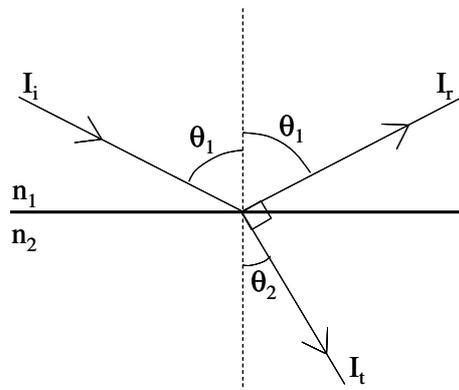


Figure 2.2 : Schéma des trajets optiques représentés dans le plan d'incidence à l'angle de Brewster

A cet angle de Brewster pour lequel une extinction de la réflexion partielle est constatée, le rayon transmis I_t forme un angle droit avec la direction de la réflexion partielle attendue (figure 2.2). Ainsi à partir des relations de Snell-Descartes, la mesure de l'angle de Brewster permet d'obtenir l'indice de réfraction n_2 du matériau analysé.

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \quad (2.2) \quad \text{et} \quad \sin(\theta_2) = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_1\right) = \cos(\theta_1)$$

On obtient ainsi :

$$n_2 = n_1 \tan(\theta_1)$$

Les indices de réfraction des échantillons sont donc mesurés en réflexion polarisée dans le plan d'incidence, autour de l'angle de Brewster. La méthode consiste à mesurer l'intensité normalisée de l'onde réfléchie I_{pr}/I_{pi} en fonction de l'angle incident θ_1 . L'équation suivante, obtenue en combinant les équations (2.2) et (2.5), permet alors d'accéder aux indices de réfraction à partir de l'intensité réfléchie enregistrée, en considérant que l'indice n_1 de l'air est égal à 1.

$$r_p^2 = I_{pr} / I_{pi} = \left(\frac{n_2 \cos \theta_1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta_1}{n_2}\right)^2}}{n_2 \cos \theta_1 + \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta_1}{n_2}\right)^2}} \right)^2 \quad (\text{eq 2.6})$$

1.2.1.2 Conditions d'enregistrement

Un faisceau laser polarisé parallèlement au plan d'incidence horizontal, est focalisé sur la surface polie de l'échantillon (figure 2.3). Afin de pouvoir réaliser des mesures à différentes longueurs d'onde plusieurs sources laser sont montées en parallèles sur le banc optique. Dans notre cas nous effectuerons des analyses à deux énergies en utilisant deux sources différentes présentant des longueurs d'onde de 532 nm et 935 nm. En effet, les indices de réfraction mesurés à ces deux longueurs d'onde sont ceux intervenant plus tard dans la méthode de simulation des franges de Maker (l'indice à 1064 nm étant obtenu par extrapolation). L'échantillon est positionné sur un support permettant des rotations de haute précision autour d'un axe vertical. L'intensité réfléchie est obtenue en fonction de l'angle d'incidence. Les domaines angulaires positif et négatif sont étudiés, les pas angulaires sont de un degré, le temps d'acquisition par pas est de trois secondes. Un programme Labview contrôle l'ensemble et permet l'acquisition des données.

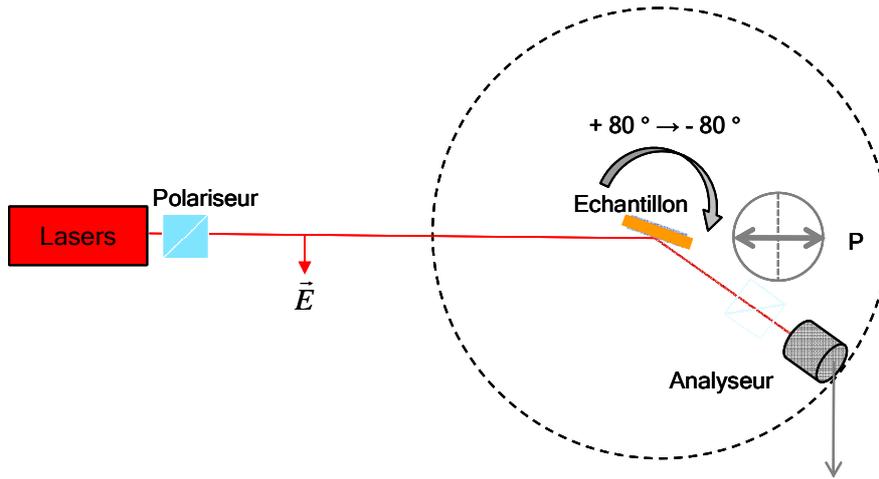


Fig 2.3 : Schéma du montage de mesure d'indices de réfraction

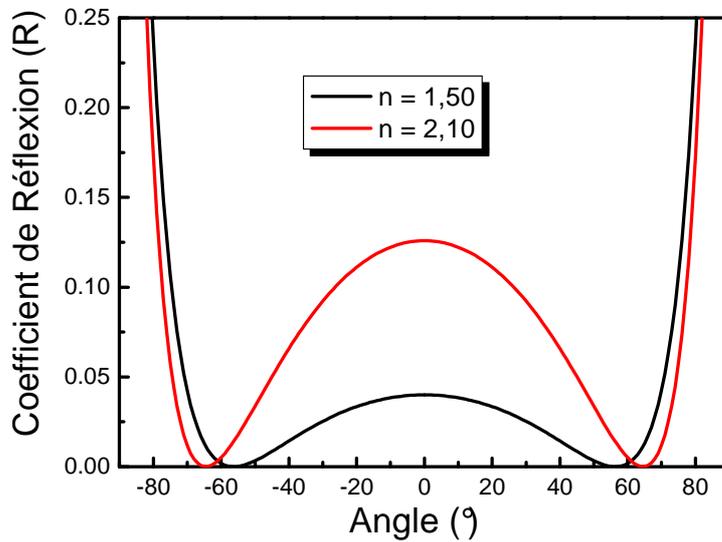


Figure 2.4 : Simulations de scans angulaires typiques obtenus en réflexion pour la mesure d'indice de réfraction pour un verre d'indice $n=1,50$ et un verre d'indice $n=2,10$

Une fois enregistré, le scan angulaire est simulé en fonction des divers paramètres de mesures (figure 2.4). Une matrice de transfert originale, développée par V. Rodriguez[2], permettant de traiter des données d'ellipsométrie généralisée d'optique linéaire et non linéaire est utilisée pour ces simulations. Cette matrice de transfert fait intervenir l'équation 2.6. La valeur de l'indice de réfraction peut être obtenue avec une précision de l'ordre de $\pm 0,01$.

1.2.2 Ellipsométrie à énergie fixe

1.2.2.1 Principe

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane (voir fig. 2.1)[3]. Il est important de distinguer l'ellipsométrie à une seule énergie de l'ellipsométrie spectroscopique. L'ellipsométrie à une seule énergie permet d'identifier deux paramètres du milieu dont la surface est sondée : l'indice de réfraction n_2 et le coefficient d'extinction k_2 pour cette énergie. Par comparaison, l'ellipsométrie spectroscopique, qui effectue des mesures sur tout un spectre de longueurs d'ondes, est notamment utilisée afin d'interpréter des structures plus complexes de matériaux multicouches, ou bien d'obtenir des indications sur la rugosité d'interfaces ou sur l'homogénéité d'un matériau par exemple.

Nous nous intéresserons ici à l'ellipsométrie à une seule énergie puisque l'objectif principal est l'obtention des indices de réfraction du verre.

Lors de cette analyse, la quantité mesurée ρ correspond au rapport des deux coefficients de réflexion donnés par les équations (2.4), et s'exprime sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \exp(i\Delta)$$

Dans cette expression $\tan \psi$ correspond au rapport des modules ($\tan \psi = |r_p|/|r_s|$) et Δ représente la différence de phase induite par la réflexion.

De manière pratique, la mesure de ρ permet l'identification des deux quantités $\tan \psi$ et $\cos \Delta$. Ainsi une mesure effectuée à un angle d'incidence θ_1 et à une longueur d'onde fixes, permet le calcul de deux paramètres de l'échantillon que sont les indices réel et imaginaire d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, par combinaison des équations (2.2), (2.3) et (2.5).

1.2.2.2 Conditions d'enregistrement

L'appareil utilisé est un ellipsomètre spectroscopique (Nanofilm ep3se) équipé de deux sources. La première est une lampe de lumière blanche. L'utilisation de filtres interférentiels permet de sélectionner la longueur d'onde parmi quarante longueurs d'onde comprises entre 365 et 1000 nm avec une précision de $\pm 6 - 12$ nm. La seconde source est un laser continu opérant à une longueur d'onde de 658 nm. Celle-ci offre une intensité lumineuse plus importante. Cet appareil permet de faire des analyses ellipsométriques pour des angles d'incidence allant de 38 à 90°. L'utilisation d'un objectif 10× et d'un capteur CCD (768×572

pixels) permet d'obtenir des images sur une zone de $400\ \mu\text{m}$ avec une résolution latérale de $2\ \mu\text{m}$. Il est ainsi possible de réaliser des mesures ponctuelles ainsi que des cartographies. Cependant, les cartographies nécessitent une puissance de source plus importante. Elles ne peuvent donc être réalisées qu'à une seule longueur d'onde ($658\ \text{nm}$) car seul le laser permet d'obtenir la puissance nécessaire.

Afin d'isoler les propriétés optiques associées à la réflexion ayant lieu à la première face I_{r1} , il est nécessaire d'utiliser un masque opaque. Celui-ci permet de s'affranchir, dans la zone d'analyse, de la réflexion ayant lieu à la deuxième face du matériau I_{r2} (figure 2.5). Ceci est primordial dans le cas d'observation de couches présentes du côté de la première face.

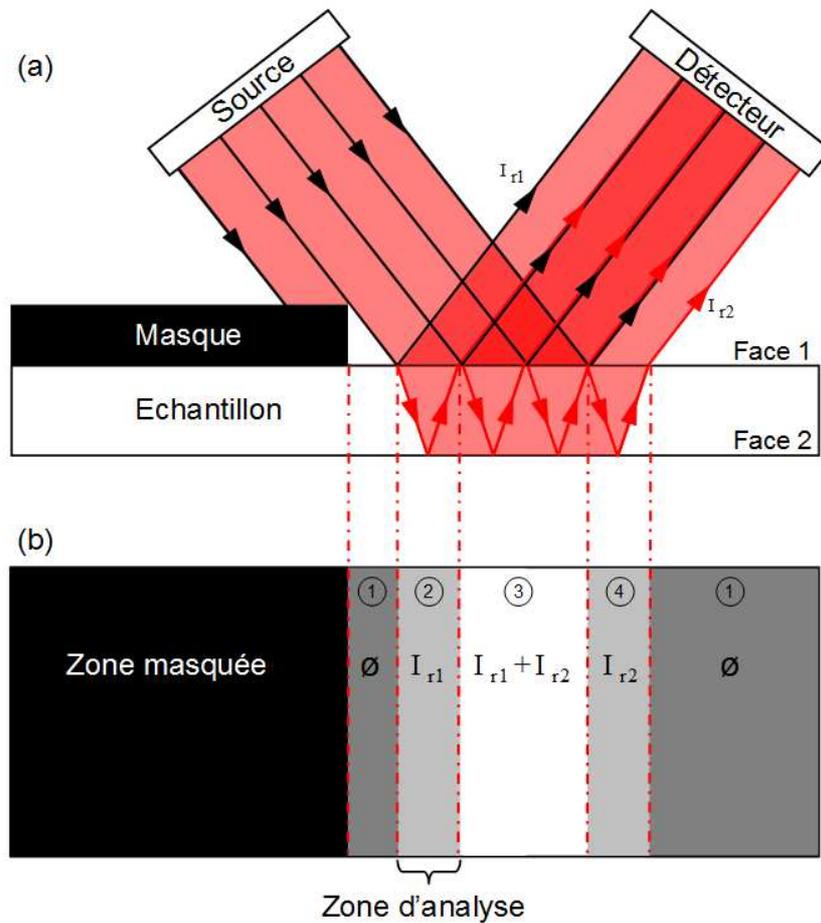


Figure 2.5 : Schéma de principe de l'isolement de la réflexion provenant de la première face lors d'une analyse ellipsométrique à une énergie (a) Trajet optique (vu de côté) (b) schéma des zones présentant différentes illuminations (vu de dessus) : 1 (zones d'ombre), 2 (zone d'analyse de la réflexion sur face1), 3 (zone de multi-réflexions) et 4 (zone de réflexion de face 2)

1.2.3 Mesure de profils d'indices par spectroscopie μ IR

Les spectromètres infrarouges sont généralement utilisés afin d'étudier l'organisation structurale locale dans les matériaux (domaine habituel compris entre 4000 et 100 cm^{-1}). En effet l'absorption d'un matériau soumis à une irradiation infrarouge provient de la mise en vibration des liaisons chimiques entre les atomes et permet de déterminer des modes de vibrations caractéristiques de différents groupements moléculaires présents dans le matériau. Cependant, à haute fréquence (entre 3000 et 7000 cm^{-1}) les verres sont transparents et ne présentent donc aucune absorption. Dans le cas de matériaux multicouches cette gamme de fréquence présente néanmoins un réel intérêt dans la caractérisation de propriétés optiques[4, 5, 6].

1.2.3.1 Principe

Le principe est fondé sur l'interprétation, au moyen d'un modèle optique, des multiréflexions observées sur un matériau multicouche irradié. Ces réflexions multiples proviennent de la présence de couches présentant des indices de réfraction différents au sein du matériau et se traduisent par la présence d'oscillations observables aux fréquences élevées des spectres infrarouges.

Ce principe sera utilisé afin de déterminer l'influence de la polarisation thermique sur les propriétés optiques du matériau polarisé, en profondeur sous l'anode. Il est possible d'adapter un modèle élaboré dans le cas de verres déposés en couches minces[7], dans le but d'obtenir un profil de l'indice de réfraction en fonction de la profondeur sous anode.

Le principe est fondé sur la modélisation d'un verre en un nombre défini (p) de couches (figure 2.6). Ces couches, d'épaisseur variable (d_j), présentent chacune leur propre indice de réfraction complexe (\tilde{n}_j) s'écrivant de la manière suivante d'après l'équation (2.3).

$$\tilde{n}_j = n_j - ik_j$$

Dans cette expression n_j et k_j correspondent respectivement à l'indice de réfraction et au coefficient d'extinction de la couche (j). On supposera que dans le verre polarisé les coefficients d'extinction sont tous constants et égaux à celui du verre vierge. La gamme spectrale prise en compte lors des simulations est comprise entre 3000 cm^{-1} et 7000 cm^{-1} , afin de se placer dans un domaine où les coefficients d'extinction sont très faibles. Par ailleurs, les indices de réfractons réels n_j seront posés égaux à $\alpha_j n$ où n est l'indice de réfraction réel du verre vierge, α_j représentant le coefficient relatif de l'indice de réfraction dans les couches par

rapport à celui du verre vierge et sera différent de 1 seulement dans les couches non linéaires.

On aura donc :

$$\tilde{n}_j = \alpha_j n - ik$$

Une approche élégante fondée sur un calcul de produit de matrices 2×2, permettant d'exprimer les champs transmis et réfléchis en incidence normale par un tel système en fonction des indices des différentes couches est proposée[6] :

- Lorsqu'une onde lumineuse se propage au travers d'une couche (j) du matériau, elle subit un déphasage (δ_j) en fonction de la distance d_j parcourue, et de la longueur d'onde dans le vide notée λ .

$$\delta_j = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \tilde{n}_j d_j$$

- Pour une configuration d'incidence et analyse en incidence normale ($\theta_j = \theta_{j+1} = 0$), les coefficients de Fresnel en réflexion (r_j) et en transmission (t_j) s'obtiennent au moyen des relations suivantes, d'après les équations (2.5) [7] :

$$r_{j+1} = (\tilde{n}_j - \tilde{n}_{j+1}) / (\tilde{n}_j + \tilde{n}_{j+1})$$

$$t_{j+1} = 2\tilde{n}_j / (\tilde{n}_j + \tilde{n}_{j+1})$$

A l'interface entre la couche (j) et (j+1), soit à l'abscisse z_j , on peut donc écrire les deux équations ci-dessus sous la forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{j+1}} \begin{pmatrix} 1 & r_{j+1} \\ r_{j+1} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{z_j}^+ \\ E_{z_j}^- \end{pmatrix} = I_j \begin{pmatrix} E_{z_j}^+ \\ E_{z_j}^- \end{pmatrix}$$

où $E_{z_j}^+$ et E_j^- expriment respectivement les valeurs des champs à l'interface entre les couches (j) et (j+1), dans la couche (j+1), et respectivement dans la couche (j).

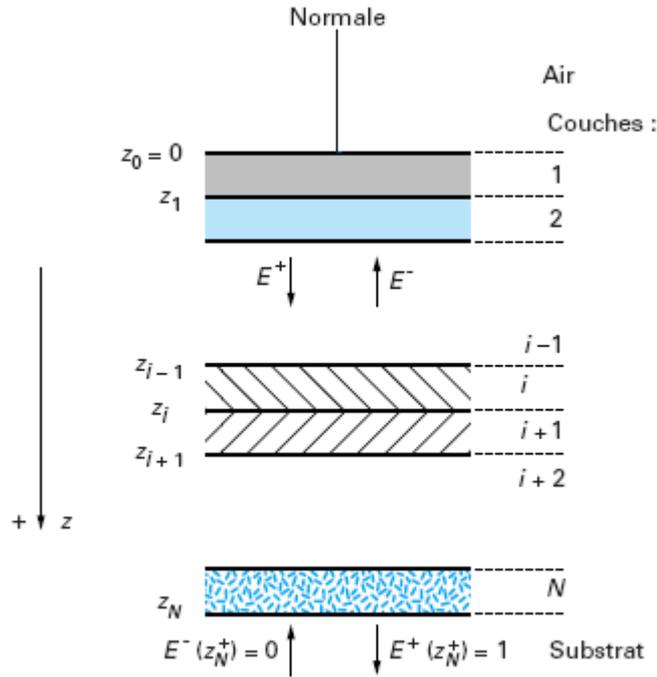


Figure 2.6 : Représentation du modèle théorique adopté pour la représentation des composantes du champ pour la structure multicouches

La propagation de l'onde à travers une couche (j+1), sera représentée par l'équation :

$$\begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\delta_{j+1}} & 0 \\ 0 & e^{i\delta_{j+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{zj+}^+ \\ E_{zj+}^- \end{pmatrix} \text{ soit } \begin{pmatrix} E_{zj+}^+ \\ E_{zj+}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{i\delta_{j+1}} & 0 \\ 0 & e^{-i\delta_{j+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix} = L_{j+1} \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix}$$

On peut donc en déduire, pour deux couches successives (j) et (j+1) :

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix} = I_j \cdot L_{j+1} \cdot \begin{pmatrix} E_{j+1}^+ \\ E_{j+1}^- \end{pmatrix}$$

$$\text{D'où : } \begin{pmatrix} E_{z=0}^+ \\ E_{z=0}^- \end{pmatrix} = I_0 \cdot L_1 I_1 \dots L_N L_{N+1} \begin{pmatrix} E_{zN+}^+ \\ E_{zN+}^- \end{pmatrix} \text{ avec naturellement } E_{zN+}^- = 0$$

Finalement il est possible de définir une matrice globale ainsi que la réflectance (r) du système multicouches.

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = \prod_1^{N+1} I_{j-1} I_j$$

$$r = \frac{E_{z=0}^-}{E_{z=0}^+} = \frac{c}{a}$$

Ainsi en appliquant une méthode de simulation optimisant les paramètres, que sont les épaisseurs de chaque couche, et les coefficients relatifs d'indices de réfraction réels des

différentes couches, il est possible d'obtenir un profil de variation de l'indice de réfraction en profondeur.

1.2.3.2 Technique expérimentale

Le spectromètre utilisé est un Nicolet 6700 (Thermo Optek) couplé à un microscope infrarouge NicPlan. Ce montage permet d'enregistrer des spectres dans un domaine spectral compris entre 100 et 7800 cm^{-1} avec une résolution de l'ordre de 20 μm . Dans le cas des verres polarisés thermiquement, la taille de la zone non linéaire et la variation d'indice attendues sont telles que, par microscopie infrarouge, on obtient bien des interférences aux fréquences élevées. Ce type d'analyse permet de réaliser de manière non destructive des cartographies d'indice ainsi que d'obtenir des profils en profondeur de l'indice de réfraction.

1.3 Mesure du signal de second harmonique par la méthode des franges de Maker

1.3.1 Principe

La méthode des franges de Maker consiste à enregistrer le signal de second harmonique transmis par un échantillon soumis à une irradiation laser en fonction de l'angle d'incidence du faisceau et des différentes polarisations p ou s des signaux excitateurs à la fréquence ω et de second harmonique de fréquence 2ω transmis. Comme il a été démontré précédemment (cf Chapitre 1 §2.4.1) les intensités des signaux de second harmonique s'expriment selon les formules suivantes (équation 1.12) :

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2}{8\epsilon_0 c^3} \cdot \frac{|\chi_{eff}^{(2)}|^2}{n_\omega^2 \cdot n_{2\omega}} \cdot I_\omega^2 \cdot L^2 \cdot \sin^2(\Delta k \cdot L / 2)$$

La rotation de l'échantillon permet de faire varier le trajet optique L (cf Chapitre 1 §2.4) ce qui engendre l'observation de franges d'interférences (figure 2.7).

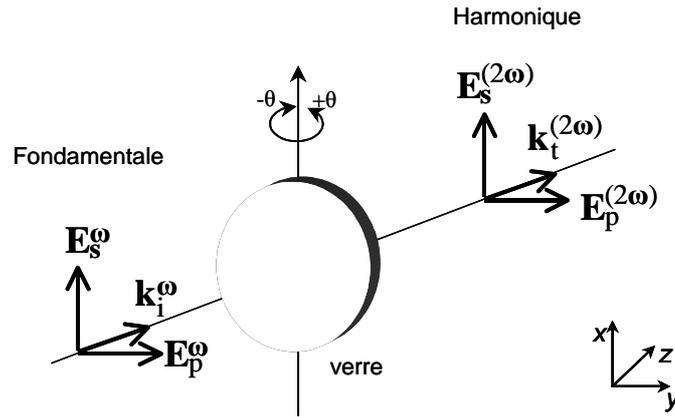


Figure 2.7 : protocole de mesure des franges de Maker en lumière polarisée

1.3.2 Technique expérimentale et traitement des données

La source utilisée est un laser (Nd : YAG nanoseconde Q-switché) avec une énergie par impulsion comprise entre 0 et 100 μJ , la durée d'impulsion est de 20 ns et la fréquence peut varier entre 10 et 30 Hz en fonctions des situations. La figure 2.8 représente le montage expérimental.

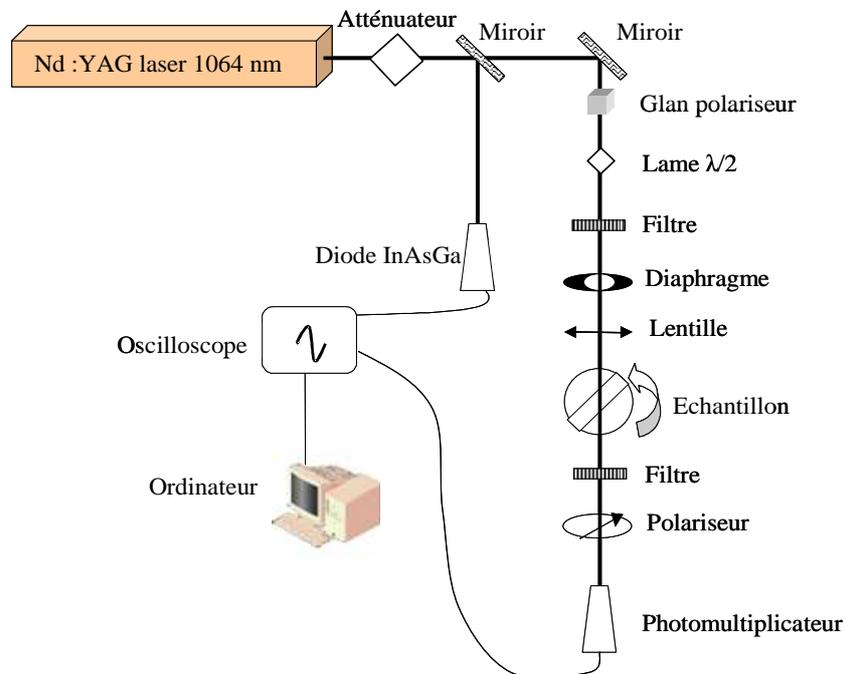


Figure 2.8 : Schéma du montage expérimental de mesure des franges de Maker

L'objectif de ces mesures est d'obtenir certains coefficients du tenseur de polarisabilité quadratique $\chi^{(2)}$. Pour cela, un modèle de simulation des données expérimentales

est utilisé[2]. Celui-ci permet de combiner les résultats obtenus avec des polarisations de faisceau différentes (PP ou SP) mais également une analyse ellipsométrique durant laquelle l'onde de second harmonique est mesurée à un angle θ constant tout en faisant varier la polarisation d'analyse (Ψ -scan). Ce modèle est conçu pour les systèmes multicouches anisotropes et absorbants. Pour obtenir des mesures quantitatives, une calibration des expériences est réalisée au moyen d'un échantillon de quartz- α orienté selon ses propriétés optiques non linéaires bien connues ($d_{11}=0,3$ pm/V).

1.3.3 Cas des verres polarisé thermiquement et modèle adapté

Les verres polarisés thermiquement présentent une symétrie axiale $C_{\infty v}$ [8, 9]. On peut donc exprimer l'intensité du signal de second harmonique de la manière suivante :

$$I_{pp}(2\omega) = (U\chi^{(2)}_{zzz} + V\chi^{(2)}_{xxz})^2 I_p(\omega)^2 [\sin(\Delta kL/2)/(\Delta kL/2)]^2$$

$$I_{sp}(2\omega) = (W\chi^{(2)}_{xxz})^2 I_s(\omega)^2 [\sin(\Delta kL/2)/(\Delta kL/2)]^2$$

$$I_{ps}(2\omega) = I_{ss}(2\omega) = 0$$

U, V, W des paramètres qui dépendent de l'angle d'incidence (ils sont nuls notamment pour un angle d'incidence nul), des coefficients de transmission de Fresnel, et des indices de réfraction du matériau pour les pulsations à ω et 2ω ;

$\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega) = 2\pi (n_{2\omega} - n_{\omega})/\lambda_{2\omega}$ différence des modules des vecteurs d'onde entre l'onde fondamentale et l'onde doublée

L = longueur non linéaire sondée dans le matériau.

- Les seuls signaux de second harmonique non nuls sont donc obtenus en polarisation p.

- Par ailleurs on constate que les signaux I_{pp} et I_{sp} présentent une allure oscillante en fonction de L. En effet, ils s'annulent pour $L = (2n+1)\pi/\Delta k$ où $\pi/\Delta k = L_c$ est appelée longueur de cohérence. Dans nos verres, la fenêtre de transmission de Fresnel, ainsi que la valeur de L_c ne permettent pas l'observation de minimum dû à ce phénomène. De plus la taille de la couche non linéaire obtenue par polarisation thermique est du même ordre de grandeur que la longueur de cohérence il est donc difficile de la déterminer.

- Enfin, on remarque que pour les valeurs de l'angle d'incidence autour de 0 pour lesquelles les coefficients de transmission Fresnel sont proches de 1, et si on se place dans le cas d'un modèle de migration de charges lors de la polarisation thermique où :

$$\chi^{(2)}_{zzz} = 3\chi^{(2)}_{xxz}$$

On obtient alors la relation :

$$I_{pp}(2\omega) \approx 9 I_{sp}(2\omega)$$

Dans notre cas, le modèle optique choisi est composé de deux couches. La première couche correspond au bulk. C'est une zone présentant des propriétés isotropes sans activité d'optique non linéaire d'ordre deux d'une épaisseur d'environ 500 μm . La deuxième couche est associée à la zone non linéaire créée lors du poling à l'anode. Cette zone, d'une épaisseur variable de quelques microns, présente des propriétés optiques non linéaires. La méthode de simulation[2] permet d'accéder aux coefficients non nuls du tenseur de polarisation quadratique $d_{\mu\text{m}}$ qui, dans une zone non linéaire appartenant au groupe d'espace $C_{\infty v}$, est on le rappelle (cf chapitre 1 § 2.3) :

$$d_{C_{\infty v}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \chi_{C_{\infty v}}^{(2)}$$

$$d_{C_{\infty v}} = 1/2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{xxz}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Il est à noter que le rapport d_{33}/d_{31} varie en fonction de l'origine de la génération de second harmonique. Si le signal provient d'une réorientation de dipôle, plus l'orientation est importante et plus d_{33}/d_{31} sera grand. Si le signal est du à la combinaison d'un champ interne et du $\chi^{(3)}$, on a alors $d_{33}/d_{31}=3$.

Dans notre cas, la génération de second harmonique passe par la création d'un champ interne, les simulations se font donc en laissant varier seulement deux paramètres, l'épaisseur de la zone non linéaire ainsi que la valeur du coefficient d_{33} (et en fixant $d_{31} = 1/3 d_{33}$).

2 Couplage de mesures μSHG et μRaman par microscopie

L'objectif est de relier directement des propriétés physiques observées dans les différentes zones du matériau avec sa structure locale[10].

2.1 Conditions expérimentales d'enregistrement

Un spectromètre micro-Raman modifié[11] est utilisé afin de collecter pour une même zone des informations sur la présence de signal de second harmonique ainsi que sur d'éventuelles modifications structurales. L'instrument de base utilisé est un spectromètre micro-Raman HR800, Horiba/Jobin-Yvon. Afin d'augmenter les capacités de cet appareil, il a été équipé de deux sources lasers. La première destinée à réaliser des analyses Raman est un laser continu (CW) émettant à une longueur d'onde de 532 nm. La deuxième source est un laser picoseconde EKSPLA PL2200 opérant à 1064 nm (durée d'impulsion 65 ps, taux de répétition 2 kHz). Il est utilisé afin de réaliser des analyses hyper-Raman ainsi que des mesures qualitatives du signal de second harmonique[12]. L'utilisation d'un microscope confocal équipé d'un objectif proche infrarouge 100× (ouverture numérique : 0,5) et d'une platine (X, Y, Z) motorisée permet de réaliser des analyses 3D dans tout le volume des échantillons avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Le montage expérimental est présenté dans la figure 2.9.

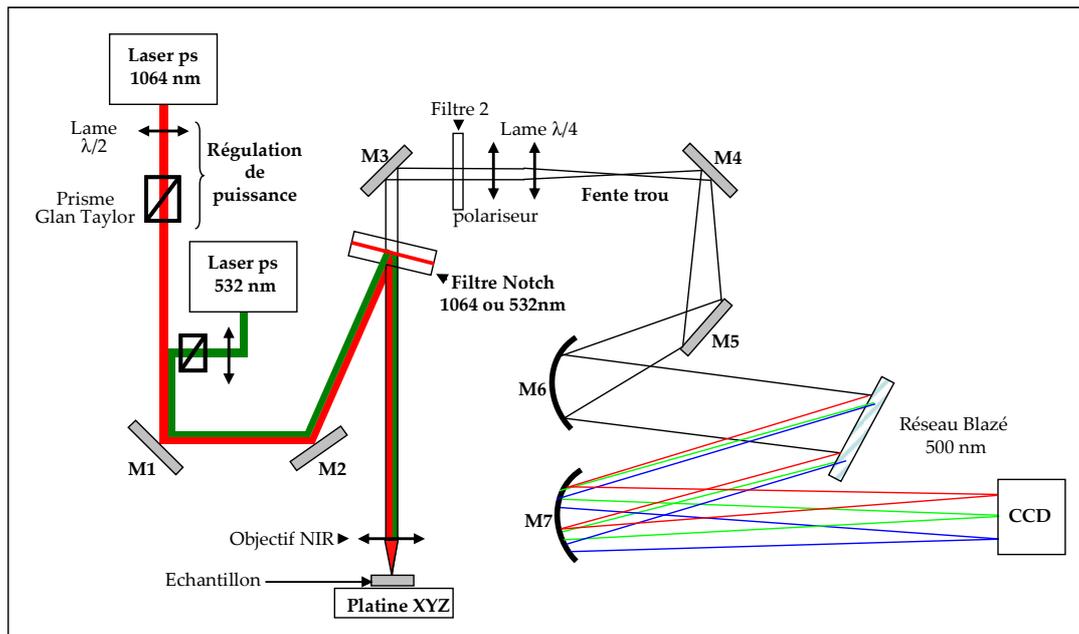


Figure 2.9 : Schéma du montage expérimental μ SHG/ μ Raman

Il est à noter qu'un polariseur est placé à l'analyse afin de pouvoir de réaliser des analyses micro-Raman, hyper-Raman et micro-SHG en polarisation.

2.2 Principe de l'analyse μ SHG/ μ Raman

Dans le cas des mesures μ SHG, une onde polarisée ω ($\lambda = 1064$ nm) irradie à incidence normale la surface d'un matériau. Une caméra CCD collecte l'onde réfléchie et permet d'obtenir un spectre de réflexion dispersée en longueur d'onde au moyen d'un réseau blazé. L'intégration d'un pic centré à la longueur d'onde 2ω permet l'observation du signal de génération de second harmonique.

Sur ce montage, la polarisation du rayon incident est fixe. Cependant en changeant la polarisation d'analyse et en modifiant l'orientation de l'échantillon il est possible d'obtenir neufs composantes du tenseur $\chi^{(2)}$. La figure suivante montre qu'à partir de la rotation de l'échantillon il est possible d'accéder à d'autres polarisations.

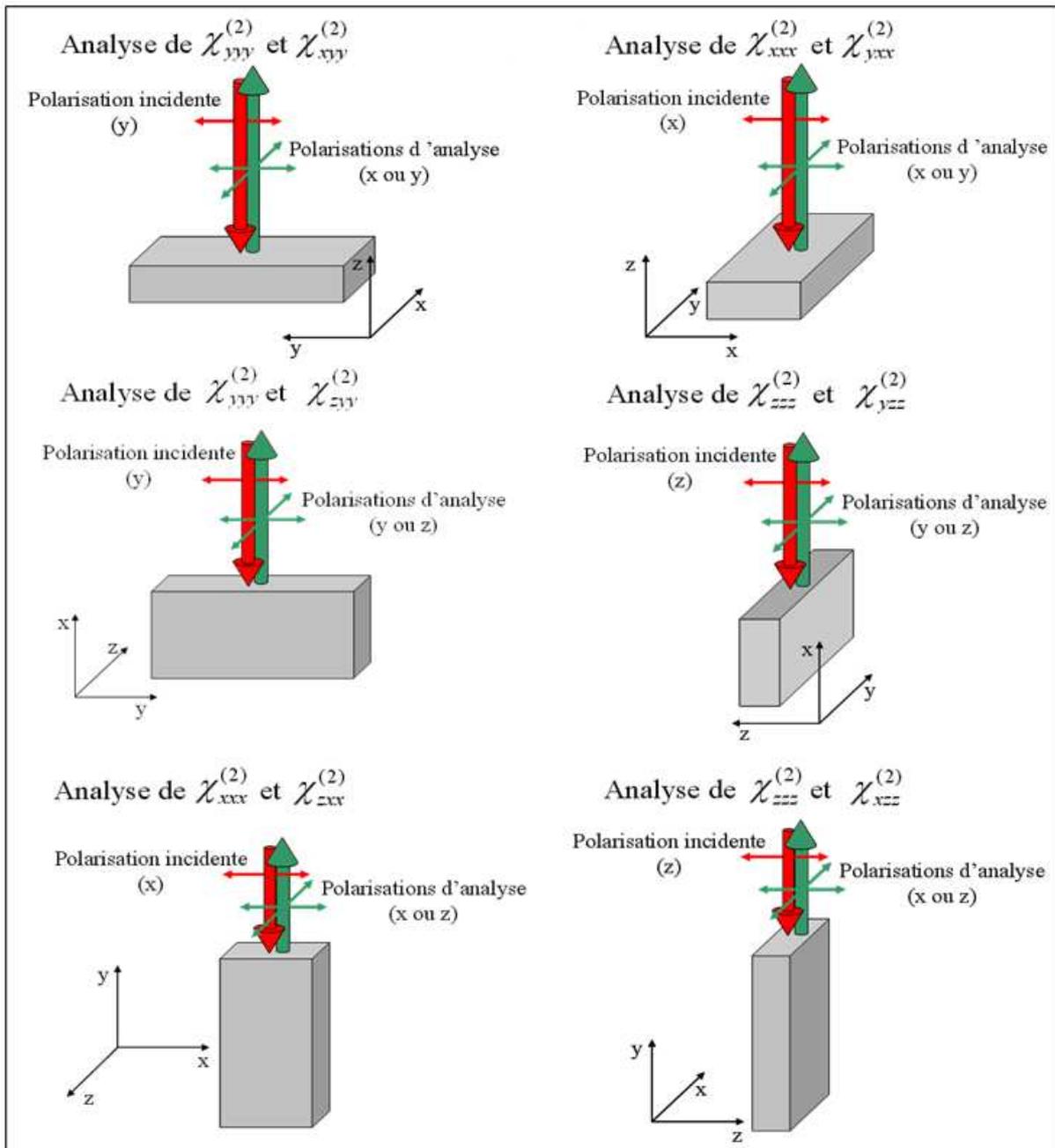


Figure 2.10 : Schéma illustrant le changement de polarisation par rotation de l'échantillon
(en rouge onde incidente à ω , en vert onde réfléchie SHG à 2ω)

Cela permet ainsi d'obtenir des informations sur d'éventuelles anisotropies structurales au sein du matériau générées au cours du traitement de polarisation thermique. Il est en effet possible de sonder différentes composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux noté $\chi_{ijk}^{(2)}$ (figure 2.10). Dans l'écriture de ce tenseur l'indice i correspond à la polarisation d'analyse de l'onde réfléchie (2ω) tandis que les indices j et k identifient la polarisation du faisceau incident ($\omega+\omega$). Les 9 composantes encadrées ci-dessous sont accessibles par μ SGH.

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \begin{bmatrix} \boxed{xxx} & \boxed{xyy} & \boxed{xzz} & xyz & xxz & xxy \\ \boxed{yxx} & \boxed{yyy} & \boxed{yzz} & yyz & yxz & yxy \\ \boxed{zxx} & \boxed{zyy} & \boxed{zzz} & zyz & zxz & zxy \end{bmatrix}$$

La détermination du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux est importante. Elle permet d'obtenir la symétrie du signal de second harmonique généré. Cette information est primordiale lors de l'identification de l'origine du signal.

Pour les analyses μ Raman, le laser opérant à une longueur d'onde de 532 nm est utilisé. Contrairement aux mesures μ SHG, tout le spectre est conservé. Tout comme pour les mesures μ SHG les analyses peuvent être effectuées à différentes polarisations. Ces analyses seront détaillées plus précisément dans le paragraphe suivant.

3 Caractérisation Structurale par Spectroscopie Vibrationnelle

3.1 Principe général

Les matériaux vitreux ne présentent pas d'ordre à longue distance, ainsi les techniques classiques de détermination structurale, telles que la diffraction des rayons X ou des neutrons, ne sont pas adaptées pour leur caractérisation. Cependant, ce désordre structural des verres à longue distance n'exclut pas un ordre à courte et moyenne distance. Ce dernier peut être caractérisé par des techniques spécifiques de sonde locale.

Les techniques d'analyse par spectroscopie vibrationnelle permettent l'accès aux différents modes de vibration des atomes distants de 5 à 10 Å et renseignent ainsi sur l'ordre à courte et moyenne distance dans le matériau solide. En effet, les bandes d'absorption observées sont directement reliées aux constantes de force des liaisons entre noyaux atomiques de molécules ou groupements moléculaires qui constituent le réseau solide. Ces interactions interviennent dans les différents modes de vibration. La spectroscopie Raman et la spectroscopie infrarouge sont donc des techniques efficaces en ce qui concerne l'observation structurale des matériaux vitreux au niveau local.

Dans notre cas, elles seront utilisées afin de caractériser l'évolution de la structure locale du verre après traitement de polarisation thermique.

Dans le cas des matériaux désordonnés tels que les verres, l'analyse des spectres vibrationnels ne peut s'appuyer sur la théorie des groupes comme pour les molécules isolées

ou les cristaux. L'interprétation qualitative des spectres de matériaux vitreux se rapporte alors à la comparaison qualitative avec les spectres réalisés sur des phases cristallisées de compositions comparables.

3.2 Spectroscopie de diffusion Raman

3.2.1 Conditions d'enregistrement

Les spectres μ Raman ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre μ Raman confocal HR800 (Horiba/Jobin-Yvon) modifié (figure 2.9)[11]. La source utilisée est un laser continu émettant à une longueur d'onde de 532 nm. Le faisceau incident est réfléchi par un filtre Notch holographique puis focalisé sur la surface de l'échantillon au moyen d'un objectif de microscope 100 \times . La lumière rétrodiffusée est alors collectée par ce même objectif puis transmise sélectivement à travers le filtre Notch vers un détecteur CCD. Le couplage de l'objectif 100 \times et d'une platine de déplacement 3D motorisée permet de réaliser des analyses tridimensionnelles avec une résolution de l'ordre du micromètre. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 2.5 cm^{-1} à température ambiante.

3.3 Spectroscopie Infrarouge par réflectance

3.3.1 Conditions d'enregistrement

Les mesures ont été réalisées à température ambiante au moyen d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR Nicolet Nexus 6700). La source est de type Globar. Pour le moyen IR une séparatrice KBR permet de travailler entre 7000 cm^{-1} et 550 cm^{-1} . Dans le lointain IR (700 cm^{-1} et 100 cm^{-1}) on utilise une séparatrice de type hybride. L'enceinte dans laquelle est mis en place l'échantillon est maintenue sous air sec afin d'éviter tout problème d'absorption de la vapeur d'eau. Les verres sont des matériaux présentant une forte absorption ne permettant pas l'acquisition de spectres IR en transmission. C'est pourquoi les spectres réalisés sont des spectres de réflexion spéculaire enregistrés avec un angle d'incidence sur la surface de l'échantillon proche de la normale (11°). Un miroir d'or est utilisé comme référence. Les spectres IR obtenus résultent d'une moyenne de 400 interférogrammes et avec une résolution spectrale de 2 cm^{-1} . La figure 2.11 représente le montage expérimental.

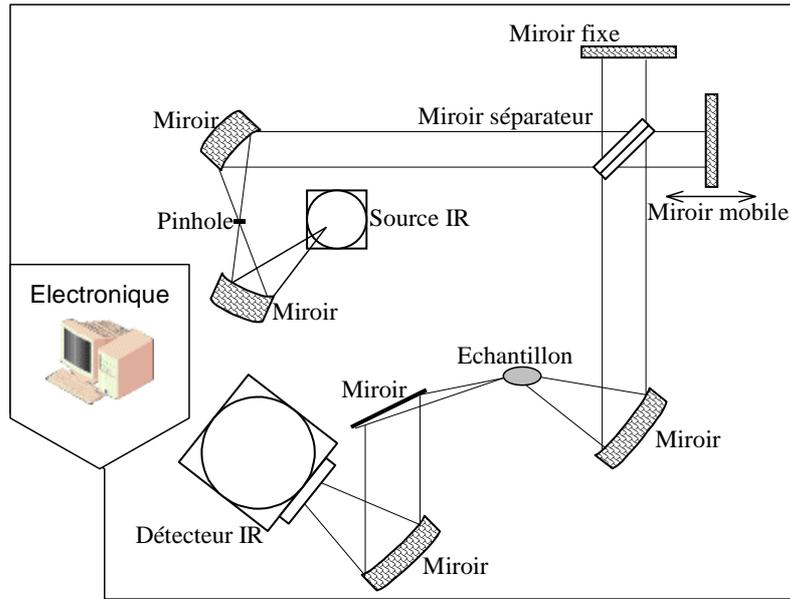


Figure 2.11 : Schéma de principe d'un spectromètre FTIR

3.3.2 Traitement des données

Des études IR ont été menées pour caractériser la structure des verres BPN ainsi que pour mettre en évidence d'éventuels réarrangements structuraux engendrés par le traitement de polarisation[13]. L'analyse a été faite à incidence quasi normale. Le spectre de réflectance (figure 2.12) est obtenu par l'expression suivante :

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

Où $I_{éch}$ et I_{ref} représentent respectivement l'intensité de l'onde réfléchiée par l'échantillon et celle d'un miroir d'or utilisée comme référence et dont la réflectance théorique doit être de 100%.

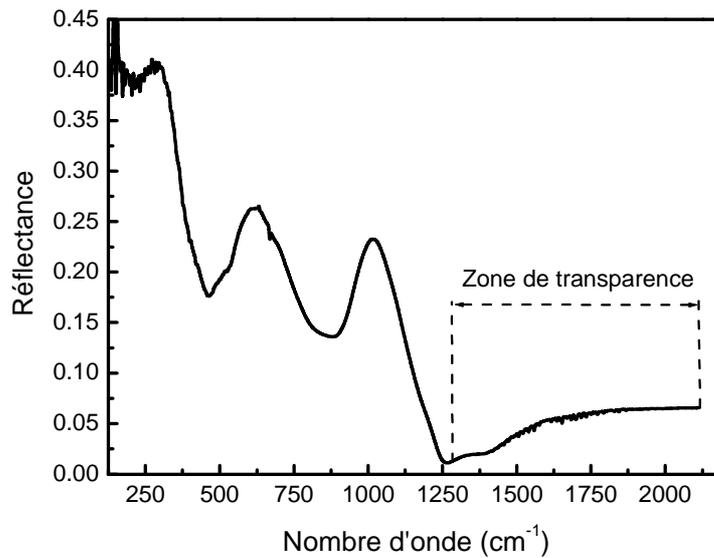


Figure 2.12 : Spectre de réflectance obtenu sur un échantillon BPN42 + Ag polarisé (0,75 kV)

On peut tout d'abord constater qu'à partir de fréquences supérieures à 1300 cm^{-1} le matériau est transparent, les variations observées sur le spectre correspondent alors à des multi-réflexions (cf §1.2.3). Cependant, dans un domaine compris entre 120 et 1300 cm^{-1} ces spectres présentent des oscillations dues à la réponse du matériau en fonction de l'excitation. En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. Ces modes de vibration induisent l'absorption du rayonnement électromagnétique. La fréquence de vibration d'un mode dépend des forces de liaison de la molécule. Les informations contenues dans un spectre infrarouge sont donc directement liées à la structure locale des molécules au sein du matériau analysé. Afin d'isoler l'absorption il est nécessaire de traiter les spectres de réflectance par une transformation de Kramers-Krönig.

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

La réflectance théorique $R(\nu)$ est fonction à la fois de l'indice de réfraction et de l'indice d'absorption et ceci pour chaque fréquence considérée. En considérant que l'indice de l'air est égal à 1, et pour les conditions d'analyse en incidence normale, la réflectance obtenue expérimentalement est effectivement reliée à la constante diélectrique complexe $\epsilon(\nu)$ dans le matériau par la relation de Fresnel en incidence normale (cf équations 2.4 et 2.5):

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

$$R(\nu) = r(\nu)^2 = \left| \frac{\sqrt{\mathcal{E}(\nu)} - 1}{\sqrt{\mathcal{E}(\nu)} + 1} \right|^2 \text{ et } \sqrt{\mathcal{E}(\nu)} = \tilde{n}(\nu) = n(\nu) - jk(\nu)$$

Où \tilde{n} correspond à l'indice complexe du milieu, n à l'indice de réfraction et k à la constante optique liée à l'absorption. L'indice de réfraction $n(\nu)$ et la constante optique liée à l'absorption $k(\nu)$ du matériau sont donc liés au coefficient de réflexion théorique sous incidence normale par la relation :

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

Dans ces conditions, et si l'on peut mesurer R sur un large domaine de fréquence, le déphasage δ entre l'onde incidente et l'onde réfléchie peut être calculé en appliquant les relations de Kramers-Krönig[14] :

$$\delta(\nu_a) = -\frac{\nu_a}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{Ln[R(\nu)]}{\nu^2 - \nu_a^2} d\nu$$

P correspondant à la partie principale de l'intégrale pour $\nu = \nu_a$.

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

$$n(\nu) = \frac{1 - R(\nu)}{1 + R(\nu) - 2\sqrt{R(\nu)} \cos[\delta(\nu)]}$$

$$k(\nu) = \frac{2\sqrt{R(\nu)} \sin[\delta(\nu)]}{1 + R(\nu) - 2\sqrt{R(\nu)} \cos[\delta(\nu)]}$$

L'analyse de Kramers-Krönig est primordiale pour l'étude vibrationnelle des matériaux massiques car les spectres de réflectance peuvent présenter des allures très différentes en fonction de la valeur des indices n et k . Cependant il faut être conscient que cette approche peut donner des résultats erronés car l'angle de réflexion n'est jamais parfaitement normal. De plus les spectres de réflectance sont enregistrés sur un domaine de fréquence limité alors que la relation de Kramers-Krönig nécessite en théorie une intégration de zéro à l'infini. En réalité, les expériences montrent que si les bornes spectrales sont éloignées de toute bande d'absorption la méthode de Kramers-Krönig donne tout de même de bons résultats. Dans notre cas la gamme de fréquence utilisée durant l'acquisition des spectres

présente des bornes suffisamment éloignées des bandes d'absorption. La figure 2.13 représente les constantes optiques $n(\nu)$ et $k(\nu)$ obtenues par transformation de Kramers-Krönig du spectre de réflexion d'un échantillon polarisé thermiquement.

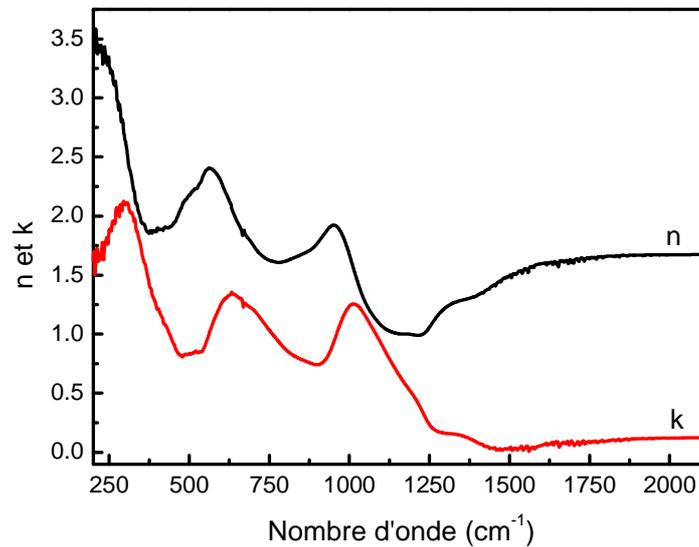


Figure 2.13 : Constantes optiques n et k obtenues par transformation de Kramers-Krönig appliquée au spectre de réflectance de l'échantillon polarisé à 0.75 kV

4 Microanalyse X par sonde Electronique et Microscopie à Balayage

4.1 Principe

La microanalyse X par sonde électronique est un moyen de réaliser des microanalyses qualitatives ou quantitatives élémentaires dans un très petit volume de matière, de l'ordre du μm^3 . La limite de détection est d'environ 10^{-14} à 10^{-15} g par élément, ce qui correspond à une teneur inférieure à 100 ppm. Elle permet l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieur à 4.

La microscopie électronique à balayage permet principalement l'observation d'échantillons massifs, présentant un relief de surface, ou une variation de composition chimique de surface, dans des conditions de grandissement variant de quelques unités à quelques centaines de milliers, avec une très grande profondeur de champ, plusieurs centaines de fois supérieures à celle du microscope optique. La résolution spatiale latérale limite peut être de l'ordre de 1 à quelques nanomètres selon les appareils.

Dans les deux cas, l'analyse repose sur l'émission du matériau lorsqu'il est excité par un faisceau incident d'électrons de très grande énergie (plusieurs keV) émis par un canon à électrons.

L'émission électronique de surface est constituée essentiellement d'électrons secondaires peu énergétiques sensibles au relief de la surface, et d'électrons rétrodiffusés d'énergie proche de celle des électrons émis par le canon et dont l'intensité dépend essentiellement du numéro atomique des éléments en surface, soit de la composition chimique du matériau. En microscopie à balayage, l'image est obtenue en balayant la surface avec un faisceau d'électrons focalisé, et par une acquisition numérique du signal des électrons émis en chaque point.

L'émission électromagnétique de surface est constituée de photons X émis par fluorescence en surface d'un échantillon lorsqu'il est excité par un faisceau incident d'électrons de très grande énergie émis par un canon à électrons. Le principe de base de la microsonde X consiste à analyser par spectroscopie ce rayonnement X dont les raies sont caractéristiques des différents éléments qui constituent le matériau. Depuis sa mise en œuvre en 1951 par Castaing, cette technique est couramment employée pour la caractérisation des matériaux. Ses principes, ainsi que l'instrumentation associée, ont été décrits dans de nombreux ouvrages[15]. L'analyse du spectre des rayons X peut se faire de deux manières.

Une première méthode basée sur la dispersion de l'énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy) où un semi-conducteur jouant le rôle de détecteur produit des pics de tension proportionnels à l'énergie des photons émis. Cette méthode pourra être utilisée sur l'appareil de Microscopie à Balayage afin de réaliser une analyse ponctuelle qualitative de la composition du matériau. La deuxième méthode est fondée sur la dispersion de longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy). Les photons X sont alors séparés par diffraction de Bragg sur des cristaux taillés selon des plans réticulaires précis (figure 2.14). Dans notre cas nous utiliserons cette deuxième méthode sur un appareil de microanalyse X équipé de différents cristaux couvrant une large gamme d'énergie de photons émis.

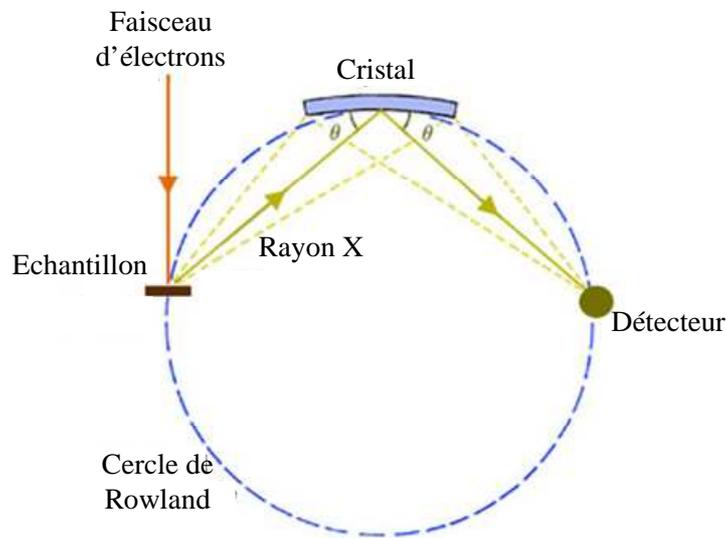


Figure 2.14 : Principe de la séparation des photons par diffraction sur un cristal taillé

4.2 Conditions expérimentales de la microsonde X

L'appareil utilisé pour nos études est une microsonde électronique SX100 conçue par CAMECA. Il dispose d'un système de détection par dispersion de longueur d'onde. Pour pouvoir mesurer l'ensemble des éléments depuis le Béryllium (Be) jusqu'à l'Uranium (U) l'appareil doit être équipé de quatre types de cristaux différents. Chaque cristal utilisé en tant que monochromateur est associé à une gamme énergétique spécifique. Les cristaux utilisés dans notre cas sont répertoriés dans le tableau 2.1.

Cristal	Domaine d'analyse			
	Distance inter réticulaire	Longueur d'onde (nm)	Energie (keV)	Eléments / Raies analysées
PET ⁽¹⁾	0.874	0.18 – 0.72	6.81 – 1.73	Nb / L _α et Ag / L _α
TAP ⁽²⁾	2.575	0.54 – 2.11	2.31 – 0.59	Na / K _α et P / K _α

Tableau 2.1 : Caractéristiques des cristaux analyseurs utilisés lors des analyses microsonde.

(1) Pentaérythriol $C_5H_{12}O_4$, (2) Phtalate Acide de Thallium $C_8H_5O_4Tl$

La quantification des éléments par cette méthode est absolue. Cependant, une connaissance de la composition de l'échantillon est nécessaire avant de procéder à son étude par microsonde. En effet cette méthode nécessite de choisir les éléments à doser mais également de calibrer l'appareil au moyen de produits étalons. Les conditions expérimentales pour l'ensemble de nos analyses sont les suivantes :

- Tension d'accélération du faisceau d'électrons exciteur 15 keV
- Courant d'excitation 5 nA
- Taille de la sonde $1 \mu m^3$
- Les échantillons sont métallisés au préalable par dépôt d'une fine couche d'or d'environ 2 nanomètres.

La limite de détection de l'appareil est d'une dizaine de ppm pour les éléments présentant un nombre atomique supérieur à celui du sodium. Cependant, lorsque la teneur en élément à doser est très faible, il est parfois nécessaire de travailler avec un courant d'excitation élevé et de réaliser de longues acquisitions. L'erreur relative est directement liée à la qualité de surface des échantillons qui doivent être plans et polis. La qualité des témoins ainsi que la méthode de correction influent également sur la précision des résultats. De manière générale, l'erreur relative est d'environ de 1 à 2% relatif de la concentration massique.

- [1] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. North Holland Publishing Company, 1977.
- [2] V. Rodriguez and C. Sourisseau, “General maker-fringe ellipsometric analyses in multilayer nonlinear and linear anisotropic optical media,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, pp. 2650–2664, Nov. 2002.
- [3] F. Bernoux, J.-P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.-H. Lecat, P. Boher, and J.-L. Stehlé, “Ellipsométrie théorie,” *Techniques de l’ingénieur, traité Mesures et Contrôle*, vol. R6490, 1990.
- [4] C. P. Varsamis, E. I. Kamitsos, and G. D. Chryssikos, “Structure of fast-ion-conducting agi-doped borate glasses in bulk and thin film forms,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 3885–, Aug. 1999.
- [5] E. I. Kamitsos, M. Dussauze, C.-P. E. Varsamis, P. Vinatier, and Y. Hamon, “Thin film amorphous electrolytes: Structure and Composition by Experimental and Simulated Infrared Spectra,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 8111–8119, June 2007.
- [6] M. Dussauze, E. Kamitsos, E. Fargin, and V. Rodriguez, “Refractive index distribution in the non-linear optical layer of thermally poled oxide glasses,” *Chemical Physics Letters*, vol. 470, pp. 63–66, Feb. 2009.
- [7] O. S. Heavens, *Optical properties in Thin Solid Films*. Dover Publications Inc, New York, 1965.
- [8] V. Nazabal, *Génération de Second Harmonique dans des verres oxydes polarisés thermiquement*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 1999.
- [9] B. Ferreira, *Etudes de la génération de second harmonique dans les verres d’oxydes polarisés thermiquement*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2002.
- [10] M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, and E. I. Kamitsos, “How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass?,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 12754–12759, July 2010.
- [11] V. Rodriguez, D. Talaga, F. Adamietz, J. Bruneel, and M. Couzi, “Hyper-raman macro- and micro-spectroscopy in materials: Towards high quality signals and good spatial resolution,” *Chemical Physics Letters*, vol. 431, pp. 190–194, Nov. 2006.
- [12] A. Delestre, M. Lahaye, E. Fargin, M. Bellec, A. Royon, L. Canioni, M. Dussauze, F. Adamietz, and V. Rodriguez, “Towards second-harmonic generation micropatterning of glass surface,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, pp. 091908–3, Mar. 2010.
- [13] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, and V. Rodriguez, “Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium and niobium borophosphate glasses,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 14560–14566, Oct. 2007.
- [14] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, C. P. Varsamis, and H. Jain, “Structure-property correlation in glasses by infrared reflectance spectroscopy,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 222, pp. 59–68, Dec. 1997.
- [15] J. P. Eberhardt, *Analyse structurale et chimique des matériaux. Diffraction des rayons X, électrons et neutrons. Spectrométrie des rayons X, électrons et ions. Microscopie Electronique*. Science Sup, 1989. DUNOD. 614.

III. Etude de l'injection d'argent par polarisation Thermique

III. Etude de l'injection d'argent par polarisation thermique.....	83
1 Introduction	87
2 Synthèse des verres et leur structure.....	87
2.1 Synthèse du verre	88
2.2 Structure des verres BPN42	88
2.2.1 Généralités sur la réponse vibrationnelle des réseaux phosphates et niobates.	89
2.2.2 Caractérisation de la structure locale par spectroscopie Infrarouge.....	91
2.2.3 Caractérisation de la structure locale par spectroscopie Raman	94
3 Injection d'argent par polarisation thermique.....	95
3.1 Elaboration du dépôt d'argent et contrôle de son épaisseur.....	96
3.2 Polarisation thermique.....	97
4 Analyses quantitatives.....	102
4.1 Traitement de polarisation non actif en GSH.....	103
4.2 Traitement de polarisation actif en GSH.....	105
5 Observation du signal de second harmonique et modifications structurales : μGSH / μRaman et IR.....	108
5.1 Caractérisations de la zone de déplétion	108
5.1.1 μ GSH : étude du signal GSH en profondeur sous l'anode.....	108
5.1.2 Caractérisation structurale par spectroscopie IR	110
5.1.3 Caractérisation structurale par spectroscopie μ Raman	113
5.1.3.1 Comparaison des spectres à profondeur identique	113
5.1.3.2 Comparaison des spectres en profondeur.....	116
5.1.3.3 Mécanisme proposé.....	119
5.2 Zone d'échange ionique	122
5.2.1 GSH – Franges de Maker	122
5.2.2 μ Raman : spectres de différence	122
5.3 Discussion	124
6 Modélisation des mécanismes induits par la polarisation thermique.....	124
6.1 Initialisation des phénomènes	124
6.2 Modélisation de l'échange ionique assisté par un champ électrique.....	126
6.3 Mise en place du mécanisme de déplétion ionique et implantation de la non linéarité.....	129
7 Propriétés Optiques.....	133

7.1	Optique linéaire	133
7.1.1	Méthode de l'angle de Brewster.....	133
7.1.2	Ellipsométrie à une longueur d'onde.....	134
7.1.2.1	Mesures locales en surface	134
7.1.2.2	Profil en profondeur	135
7.1.2.3	Cartographies d'indices	136
7.1.3	Micro-infrarouge	137
7.1.4	Discussion	139
7.2	Optique non linéaire : Méthode des franges de Maker	140
7.2.1	Méthode semi quantitative	141
7.2.2	Méthode quantitative.....	144
8	Conclusion.....	146

1 Introduction

Marc Dussauze[1] a étudié de manière complète la Génération de Second harmonique dans les verres borophosphates de sodium et niobium polarisés thermiquement et a clairement montré que cette composition vitreuse présente un certain potentiel pour des applications électro-optiques. Il a notamment corrélé les phénomènes liés à la création de propriétés optiques non linéaires à différentes modifications structurales observées après polarisation thermique[2, 3, 4].

L'objectif ici est d'étudier les conditions d'un traitement de polarisation qui combinerait une injection d'ions argent sous la surface du verre avec la création d'un champ électrique interne. Cette combinaison devrait permettre à ce matériau de présenter simultanément des variations d'indice de réfraction contrôlées par injection d'argent[5, 6] ainsi que des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux (production d'un signal GSH). L'objectif final est de réaliser en une seule étape un guide d'onde pour des applications opto-électroniques.

Pour cela un intérêt particulier sera porté, au cours de ce chapitre, sur la polarisation thermique d'un verre BPN42 sur lequel une couche d'argent est préalablement déposée du côté de l'anode. Celle-ci est alors supposée non bloquante si l'application d'une tension suffisante permet d'atteindre l'énergie d'ionisation de l'argent suivie de l'injection par migration des ions Ag^+ , formés au sein du verre, au cours de la polarisation thermique. L'étude traitera ainsi des différents mécanismes entrant en jeu durant le procédé de polarisation.

2 Synthèse des verres et leur structure

Un rappel préliminaire des conditions de synthèse du verre proprement dit, ainsi que de ses caractérisations structurales sera donné dans ce chapitre. Ce rappel permettra de mieux comprendre par la suite les modifications engendrées au sein du verre par le traitement de polarisation et l'apport d'ions Ag^+ .

2.1 Synthèse du verre

Les verres étudiés tout au long de ces travaux sont des borophosphates de sodium et niobium. La composition vitreuse, présentant 42% d'oxyde de niobium et appelée BPN42, est la suivante :



Le choix de cette composition vitreuse a été guidé par des études mettant en évidence l'influence de la teneur en oxyde de niobium pour l'optimisation du signal de génération de second harmonique induit par polarisation thermique du verre [1].

Les produits de départ NaPO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et Nb_2O_5 sont des composés commerciaux sélectionnés pour leur pureté. Un prétraitement thermique de déshydratation de chaque produit est nécessaire avant leur utilisation. Ce prétraitement d'une durée d'environ 12 heures se fait à différentes températures pour chaque poudre (NaPO_3 à 460 °C, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ à 530 °C et Nb_2O_5 à 600 °C).

Après avoir prélevé les poudres dans les quantités nécessaires à l'élaboration d'un verre d'une masse définie préalablement, celles-ci sont mélangées entre elles puis broyées. Le mélange est alors porté à fusion, durant une durée de 45 minutes à 1160 °C, dans un creuset en platine. Le liquide ainsi obtenu est coulé dans un moule en laiton à température ambiante. Cette étape de descente brutale en température, nécessaire à l'obtention d'un verre, est appelée la trempe (*cf* Chapitre 1 §1.3). Il est nécessaire de broyer le verre et de le reporter en fusion afin de procéder à sa coulée deux à trois fois pour éviter la présence d'inhomogénéités. Le verre ainsi obtenu est ensuite recuit dans le but d'éliminer les contraintes mécaniques internes. Ces contraintes proviennent des différences de vitesse de refroidissement entre le cœur et les surfaces extérieures du verre. Le recuit se fait sous air à une température de 620 °C (10 °C en dessous de la T_g) pendant une durée minimum de 24 heures.

Il convient alors de préparer les échantillons en les coupant aux dimensions souhaitées, c'est-à-dire des lamelles d'environ 1 cm² et d'une épaisseur variant entre 500 μm et 1 mm. Les échantillons sont alors polis afin d'obtenir des surfaces de qualité optique.

2.2 Structure des verres BPN42

La structure des verres borophosphates de sodium et niobium a été largement étudiée [1, 7, 8]. Afin de vérifier la structure locale de nos échantillons, des analyses de spectroscopie

vibrationnelle ont été réalisées. Ces résultats seront utilisés comme référence lors de l'étude des modifications structurales induites par le procédé de polarisation thermique.

Un récapitulatif bibliographique des différents modes de vibration des molécules ou entités présentes dans notre réseau vitreux est donné ci-dessous afin de faciliter l'interprétation des spectres obtenus.

2.2.1 Généralités sur la réponse vibrationnelle des réseaux phosphates et niobates

Réseau phosphate :

Dans les verres ou les cristaux, le « réseau phosphate » peut-être décrit comme étant constitués de tétraèdres $(\text{PO}_4)^{3-}$.

Dans le système vitreux NaPO_3 , les entités $(\text{PO}_4)^{3-}$ se connectent sous forme de chaînes linéaires d'une vingtaine d'entités élémentaires formant des chaînes phosphatées quasi infinies appelées métaphosphates (figure 3.1). Cependant, la composition d'un verre phosphate influe directement sur les entités formant le réseau. En effet l'ajout d'un oxyde modificateur induit une formation d'oxygènes non pontants créant des liaisons ioniques avec les cations issus du modificateur. Ceci influe directement sur la longueur des chaînes phosphatées. L'ajout d'un oxyde formateur engendre l'apparition d'unités structurales plus petites telles que les pyrophosphates voire les orthophosphates (figure 3.1).

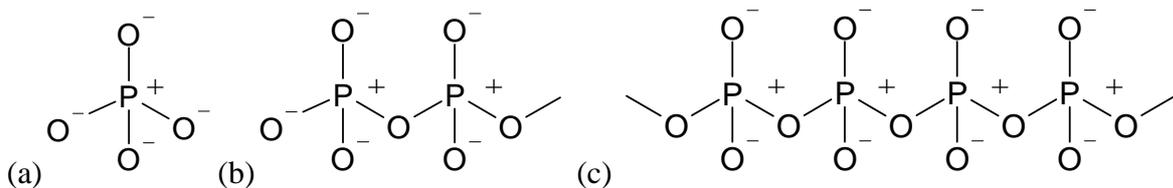


Figure 3.1 : Différents motifs dans les phosphates : a) Orthophosphate, b) Pyrophosphate et c) Métaphosphate

Dans le cas des verres BPN42, la présence de bore dans la composition vitreuse conduit à la rupture des chaînes phosphates[1]. De par leur géométrie tétraédrique, les entités borates vont connecter les chaînes phosphates autour d'elles, améliorant ainsi la stabilité du réseau vitreux[9]. Dans notre étude en spectroscopie vibrationnelle le bore n'est pas observable. Par souci de simplicité, nous considérerons donc un réseau phosphate pouvant être décrit comme un mélange d'entités métaphosphates, pyrophosphates et orthophosphates interconnectées par des groupements borates.

Les liaisons P-O présentes dans les verres phosphates peuvent ainsi être associées à deux types de groupements[10] :

- Groupements P-O_{nb} : correspondant aux liaisons P-O non-pontantes présentes dans les verres métaphosphates (entité en milieu de chaîne notée [PO₂]⁻), pyrophosphates ou chaîne métaphosphate (entité terminale notée [PO₃]²⁻) et dans les entités orthophosphates isolées [PO₄]³⁻.

- Groupements P-O_b : correspondant aux liaisons pontantes P-O-P entre deux tétraèdres [PO₄] dans les chaînes phosphates ou les pyrophosphates.

Le tableau 3.1 ci-dessous regroupe des différents modes d'élongation caractéristiques des différentes entités phosphates dans les verres et les cristaux[11].

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

Tableau 3.1 : modes de vibration observés dans les verres et cristaux phosphatés.

Réseau oxyde de niobium :

Dans les verres oxydes ou les oxydes cristallins, le niobium (V) est généralement en coordinence six. Il forme ainsi des octaèdres [NbO₆] avec six atomes d'oxygène. Ceux-ci présentent une géométrie plus ou moins régulière. Les octaèdres peuvent être isolés mais la mise en commun de sommets, d'arêtes ou de faces dans les cristaux engendre la formation de chaînes monodimensionnelles, bidimensionnelles voir de réseaux tridimensionnels. Ainsi l'arrangement des octaèdres peut évoluer dans les cristaux d'un réseau 1D (α-NbPO₅) jusqu'à un réseau tridimensionnel (NaBa₂Nb₅O₁₅, LiNbO₃). Dans certains verres il est possible de trouver du niobium de coordinence 4 formant des tétraèdres [NbO₄]. Cependant ceci n'a été observé que pour des compositions à faible teneur en oxyde niobium (x < 15 % molaire)[12, 13].

Dans notre cas la concentration molaire en niobium étant de 42 %, la présence de tétraèdres est peu probable.

Le tableau suivant rappelle les fréquences caractéristiques des différents modes d'élongation des entités niobates[14, 15, 16].

Unités structurales	Gamme de fréquence (cm ⁻¹)	
	Elongation asymétrique ν_{as}	Elongation symétrique ν_s
Nb – O courte	850 – 900	800
Nb – O longue	580 – 620	620 – 630

Tableau 3.2 : modes de vibration observés pour les entités niobates en sites octaédriques dans les cristaux

2.2.2 Caractérisation de la structure locale par spectroscopie Infrarouge

Le spectre de réflectance a été enregistré sur la surface d'un échantillon et pour une gamme de fréquence allant de 120 cm⁻¹ jusqu'à 6000 cm⁻¹. Après différentes corrections (cf Chapitre 2 §3.3.2) le spectre représentant la constante optique liée à l'absorption $k(\nu)$ d'un échantillon BPN42 est tracé sur la gamme de fréquence 500-1300 cm⁻¹ (figure 3.2).

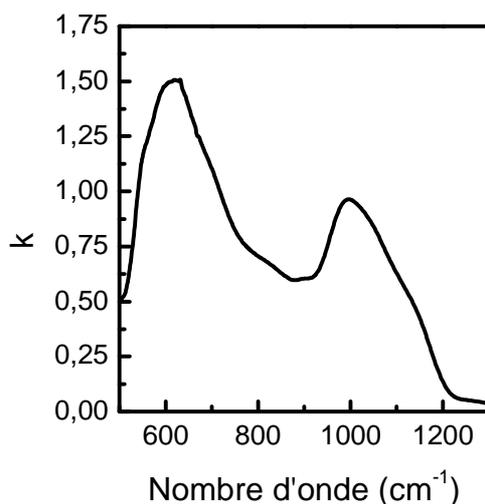


Figure 3.2 : Spectre infrarouge représentant la constante optique $k(\nu)$ d'un verre BPN42 référence

Deux enveloppes principales apparaissent sur ce spectre infrarouge. La première, attribuée au réseau phosphate[2], est comprise entre 900 et 1200 cm⁻¹ tandis que la deuxième, correspondant au réseau niobate, est localisée entre 550 et 850 cm⁻¹.

Réseau Phosphate (900 – 1200 cm⁻¹) :

Cette enveloppe comprend les élongations asymétriques des tétraèdres d'orthophosphates (PO₄³⁻) centrées à environ 1000 cm⁻¹ ainsi que deux autres modes de vibration correspondant aux élongations des entités pyrophosphates (P₂O₇⁴⁻) ou aux chaînes métaphosphates :

- Le premier se caractérise par une faible bande centrée autour de 900 cm^{-1} et correspond aux élongations asymétriques des liaisons pontantes P-O-P.
- Le second situé entre 1065 et 1100 cm^{-1} est attribué aux élongations asymétriques vibrant à basses fréquences des groupes de terminaison (PO_3^{2-}).
- Un autre mode associé aux vibrations hautes fréquences de ces mêmes groupes de terminaison (PO_3^{2-}) est observable entre 1135 et 1140 cm^{-1} .
- Enfin un quatrième mode de vibration situé entre 1080 et 1300 cm^{-1} correspondant aux élongations asymétriques des entités de milieu de chaîne des métaphosphates (PO_2^-). Cependant celui-ci n'est pas observable car dans le cas de ces systèmes vitreux son intensité est faible[11, 17]. Le réseau phosphate des verres BPN42 ne contient donc pas ou peu de longues chaînes.

Réseau niobate ($550 - 850\text{ cm}^{-1}$) :

Cette deuxième enveloppe est associée aux élongations asymétriques des liaisons niobium oxygène (Nb-O) où l'oxygène est pontant dans le réseau vitreux[18, 19].

- Une première contribution à 600 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison Nb-O des enchaînements pontants Nb-O-Nb au sein d'un réseau niobate tridimensionnel constitué d'octaèdres non distordus[7]. Ce type d'octaèdres, reliés entre eux par leurs sommets, est celui que l'on rencontre dans des cristaux comme LiNbO_3 ou NaNbO_3 [1].
- La deuxième contribution à 700 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison Nb-O pontant deux octaèdres distordus possédant des arêtes communes. Ce type de liaison est notamment présent dans la structure des oxydes de niobium H- Nb_2O_5 et (P,V) Nb_9O_{25} [1].
- Une troisième composante se situe entre 800 et 825 cm^{-1} . Celle-ci est associée à la vibration de liaisons Nb-O au sein d'octaèdres NbO_6 où l'oxygène forme une liaison pontante avec un phosphore du réseau vitreux. Les octaèdres de niobium et les tétraèdres de phosphate connectés forment des liaisons Nb-O-P. L'exemple le plus représentatif est le composé cristallisé a- NbPO_5 [1].

Afin de comparer les contributions des différents modes de vibration présents dans les deux enveloppes principales, une dessommation spectrale a été réalisée sur tout le spectre infrarouge (figure 3.3).

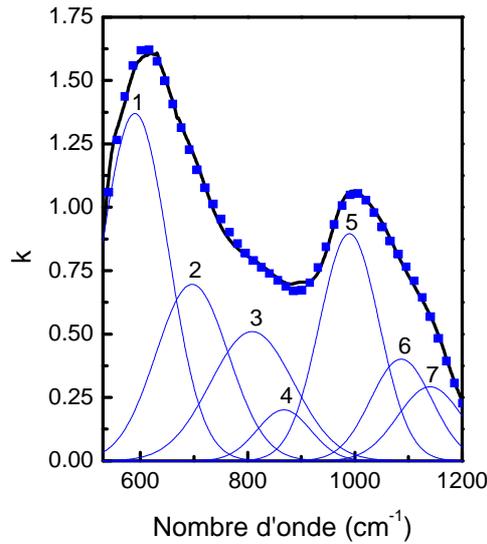


Figure 3.3 : Décomposition du spectre $k(\nu)$ réalisé sur un échantillon référence BPN42

Cette décomposition, effectuée à partir de fonctions gaussiennes, est bien adaptée à l'étude structurale des verres[20, 21]. Les fréquences centrales ainsi que les largeurs des gaussiennes ont été fixées conformément à la littérature[20, 21] tandis que les intensités des différentes composantes sont des paramètres ajustables. Sept gaussiennes permettent de modéliser convenablement le spectre obtenu dans la gamme de fréquence allant de 500 à 1230 cm^{-1} . Afin de comparer de façon relative leurs intensités, les fonctions gaussiennes sont intégrées et normalisées. La normalisation des intensités intégrées est effectuée en tenant compte de leur origine. Les intensités des bandes niobates (1, 2 et 3) sont normalisées par la somme des intensités intégrées des bandes 1, 2 et 3. Les intensités des bandes phosphates (4, 5, 6 et 7) sont normalisées par la somme des intensités intégrées des bandes 4, 5, 6 et 7.

Les assignations de ces bandes ainsi que leurs intensités intégrées et normalisées sont regroupées dans le tableau 3.3.

i	Fréquence (cm^{-1})	Attribution des modes de vibrations	A_i
1	580-620	Nb-O-Nb (3D)	0.50
2	680-700	Nb-O-Nb (NbO_6 distordus)	0.27
3	800-825	Nb-O-P	0.23
4	890-910	vas P-O-P	0.10
5	990-1010	vas PO_4^{3-} , orthophosphate	0.50
6	1065-1100	vas PO_3^{2-} , basses fréquences	0.23
7	1135-1140	vas PO_3^{2-} , hautes fréquences	0.17

Tableau 3.3 : Intensité intégrée et normalisée A_i des gaussiennes utilisées pour la dessommation du spectre infrarouge obtenu pour un échantillon BPN42 de référence

2.2.3 Caractérisation de la structure locale par spectroscopie Raman

La figure 3.4 montre le spectre Raman d'un échantillon de BPN42 utilisé comme verre de référence.

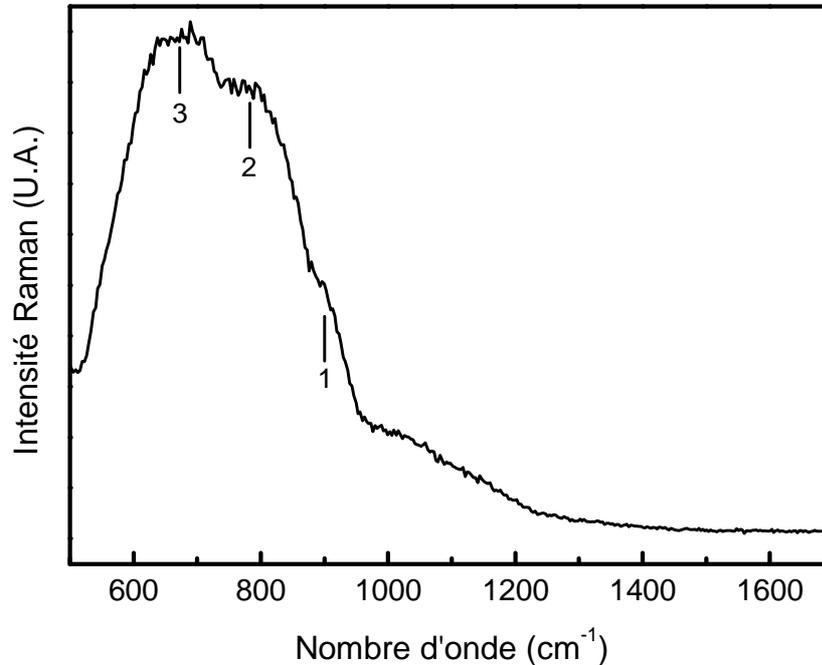


Figure 3.4 : Spectre Raman d'un échantillon de référence BPN42

La polarisabilité du phosphore est bien inférieure à celle du Niobium. Ainsi la section efficace Raman diffère pour ces deux éléments. Dans le cas des verres BPN42 les entités phosphates sont peu observables par spectroscopie Raman. En effet, les vibrations caractéristiques du réseau phosphore apparaissent, dans deux gammes de fréquences :

- 950 – 1200 cm^{-1} : élongations symétriques des tétraèdres de phosphate (intensités faibles)
- 650 – 750 cm^{-1} : élongations symétriques des liaisons pontantes P-O-P[22]

Hors ces bandes d'absorption sont masquées par des bandes beaucoup plus intenses qui sont associées au réseau niobate entre 500 et 950 cm^{-1} [7].

La spectroscopie Raman nous donne donc plutôt accès à la structure locale au sein du réseau niobate. Pour celui-ci, une première bande (bande 1) située à 900 cm^{-1} est attribuée à un mode de vibration des octaèdres NbO_6 présentant des oxygènes non pontants liés par des liaisons ioniques ($\text{Nb-O}^- \cdots \text{Na}^+$). Les modes de vibration associés aux liaisons pontantes du réseau phosphoniobate sont observables dans la gamme de fréquence comprise entre 500 et 850 cm^{-1} . Cela comprend tout d'abord les élongations à 750 – 850 cm^{-1} associées aux octaèdres NbO_6 présentant des liaisons pontantes avec d'autres atomes de niobium ou de

phosphore (bande 2). Entre 600 et 750 cm^{-1} la bande observée (bande 3) est associée aux élongations des liaisons Nb-O-Nb appartenant à un réseau niobate 3D. Les trois contributions sont clairement visibles dans le verre de référence (fig 3.4).

En conclusion, la combinaison des analyses Infrarouge et Raman permet de décrire, comme cela a été fait précédemment[4], la structure de ce verre très concentré en niobium.

Le réseau phosphate peut être décrit comme un mélange d'entités phosphates isolées, et de très courtes chaînes comme des groupements pyrophosphates.

Le réseau niobate est lui constitué d'une majorité de liaisons pontantes Nb-O-Nb formant des regroupements d'octaèdres 1D, 2D et 3D interconnectés par leurs sommets. Ces octaèdres sont majoritairement non distordus et forment un réseau en trois dimensions.

On peut donc parler d'un réseau phosphoniobate dans lequel les entités pyrophosphates et orthophosphates relient des blocs d'octaèdres NbO_6 (Figure 3.5)

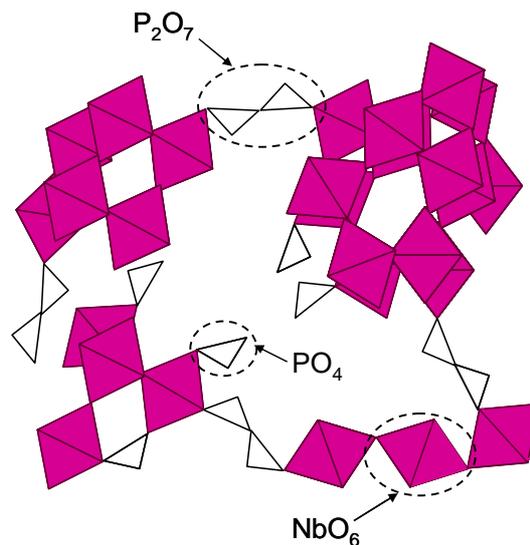


Figure 3.5 : représentation de la structure phosphoniobate dans les verres BPN42

3 Injection d'argent par polarisation thermique

L'objectif est de contrôler le profil de guides d'onde non linéaires dans les verres BPN42. Pour cela on souhaite réaliser l'injection par polarisation thermique d'une couche mince d'argent déposée au préalable en surface du verre.

Il convient donc d'étudier et de comprendre les mécanismes de polarisation thermique et d'injection d'argent simultanés. Pour cela différents paramètres tels que l'épaisseur de la couche d'argent et la tension appliquée vont être étudiés. Dussauze[1] a mis en évidence l'efficacité de la polarisation thermique sur les verres borophosphates de sodium et niobium et a notamment étudié l'influence de différents paramètres tels que la température de polarisation. Ses travaux ont ainsi permis de choisir une température idéale de 230 °C à appliquer durant la polarisation thermique de tous les échantillons. La température sera donc un paramètre fixe dans toute cette étude. La durée du traitement, également fixée dans tous les cas à 1h sera également un paramètre invariant.

3.1 Elaboration du dépôt d'argent et contrôle de son épaisseur

Une fine couche d'argent métallique est déposée sur une des surfaces des échantillons au moyen d'un appareil de pulvérisation sous vide (Balzers Union SCD040). La pulvérisation est une méthode de dépôt de couches minces par voie physique. Elle consiste à éjecter des particules d'une cible en bombardant celle-ci par des ions. Ces ions sont les atomes ionisés d'un gaz neutre présent dans la chambre de déposition, aussi appelé gaz plasmagène. Il est appelé ainsi car c'est par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes que l'on peut créer un plasma. Ces ions sont accélérés par le champ électrique, et projetés sur la cible ce qui provoque l'arrachement des atomes de la cible. Ce sont ces atomes qui vont se déposer sur la surface des échantillons.

Au début des dépôts par pulvérisation, une étape de pré-pulvérisation est réalisée afin de nettoyer la surface de la cible en argent. Un cache amovible permet de masquer les échantillons du plasma, et permet le décapage de la cible sans déposer les éventuelles pollutions de surface sur les verres.

Les paramètres utilisés durant les dépôts sont les suivants :

- Pression de gaz : 0,09 mbar
- Courant : 25 mA
- Distance cible-échantillon : 6 cm

En augmentant la durée de pulvérisation, l'épaisseur de la couche déposée augmente également. Un cache placé sur une partie des échantillons, puis enlevé après dépôt, permet d'obtenir une marche de hauteur qui renseigne sur les épaisseurs de couche. Comme le montre

la figure suivante (figure 3.6) ces épaisseurs sont contrôlées par profilométrie optique (Veeco WYKO NT1200).

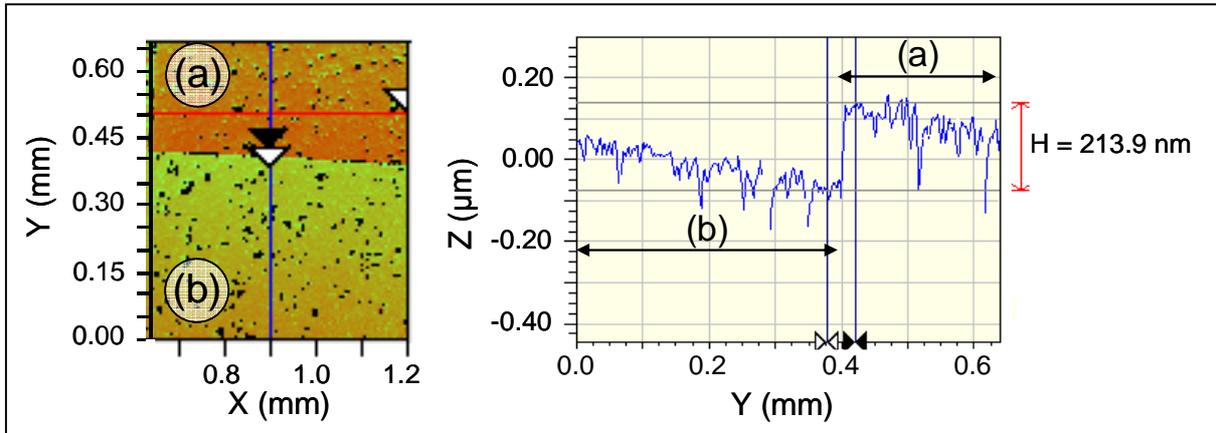


Figure 3.6 : Mesure par profilométrie optique de la hauteur de marche H entre la zone sans argent (b) et la zone avec argent (a) correspondant à l'épaisseur du dépôt d'argent

Les épaisseurs des couches d'argent déposées varient de 100 à 300 nm pour des temps de pulvérisation allant de 10 à 20 minutes.

3.2 Polarisation thermique

La génération de second harmonique par un traitement de polarisation thermique des verres, qui par anglicisme est plus couramment appelé « poling », a été découvert en 1991 par Myers[23, 24, 25]. Ce traitement consiste à appliquer un champ électrique par contact sur une lame de verre chauffée. Ce champ électrique de l'ordre de 10^6 à 10^7 V/m est appliqué pendant un temps donné et conservé pendant la descente en température (figure 3.7).

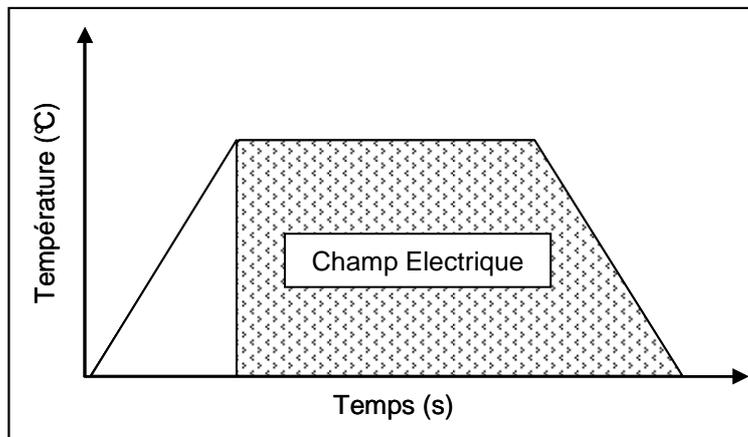


Figure 3.7 : Schéma de principe de la polarisation

Durant le procédé de polarisation l'échantillon est placé entre deux matériaux directement en contact avec les électrodes. Le premier matériau placé à l'anode est un wafer

de silicium dopé n. Le deuxième matériau placé entre l'échantillon et la cathode est une lame de borosilicate commercial. Ce verre, d'une épaisseur de 100 μm , a un double rôle. Tout d'abord il bloque les électrons provenant de la cathode métallique et évite ainsi la réduction du niobium dans l'échantillon. De plus cette lame augmente la résistivité globale du système ce qui permet d'appliquer une haute tension nécessaire au traitement de polarisation[1]. Il est à noter que la cathode se comporte comme une électrode non bloquante. Les cations mobiles peuvent donc quitter le milieu vitreux[8].

Deux séries d'échantillons ont été polarisées successivement au cours de ce travail de thèse puis placées sous faisceau laser pour tester qualitativement leur capacité à produire avec succès un signal GSH:

- Première série 1): on présente ici les résultats obtenus pour deux échantillons significatifs de cette série, où les verres ont été polarisés dans les mêmes conditions ($T = 230^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ h}$, $U \sim 1\text{ kV}$). Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques de ces échantillons.

	Echantillon n°	
	1	2
Epaisseur verre (μm) $\pm 10\ \mu\text{m}$	650	600
Epaisseur dépôt Ag (nm) $\pm 10\ \text{nm}$	170	220
GSH	Oui	Non

Tableau 3.4 : récapitulatif des caractéristiques de quelques échantillons de la première série et résultats des essais de détection de signal GSH

Après polarisation l'observation des échantillons montre clairement une zone dans laquelle la couche d'argent n'est plus présente sur la surface de l'échantillon 1 (figure 3.8). Cette zone correspond exactement avec celle sur laquelle le wafer de silicium, au contact de l'anode, était placé. Sur le reste de l'échantillon la couche d'argent est toujours présente et se retire facilement par simple frottement avec de la feutrine. A première vue la polarisation thermique semble donc être un moyen efficace d'injecter de l'argent dans ce type de verre.

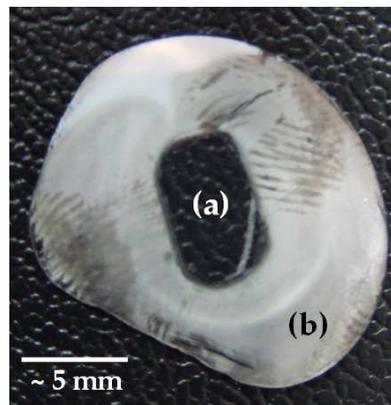


Figure 3.8: Photographie illustrant la pénétration de la couche d'argent sous l'anode (a) et l'argent toujours présent sur le reste de l'échantillon 1 (b)

Après avoir retiré totalement la couche d'argent résiduelle sur les échantillons, ceux-ci sont observés au moyen d'un microscope électronique à balayage. L'objectif est alors de contrôler de manière rapide les éléments présents sur la surface des échantillons.

On présente sur la figure suivante (figure 3.9) les résultats obtenus par analyse quantitative des éléments par EDS en microscopie électronique à balayage (cf Chapitre 2 §4)

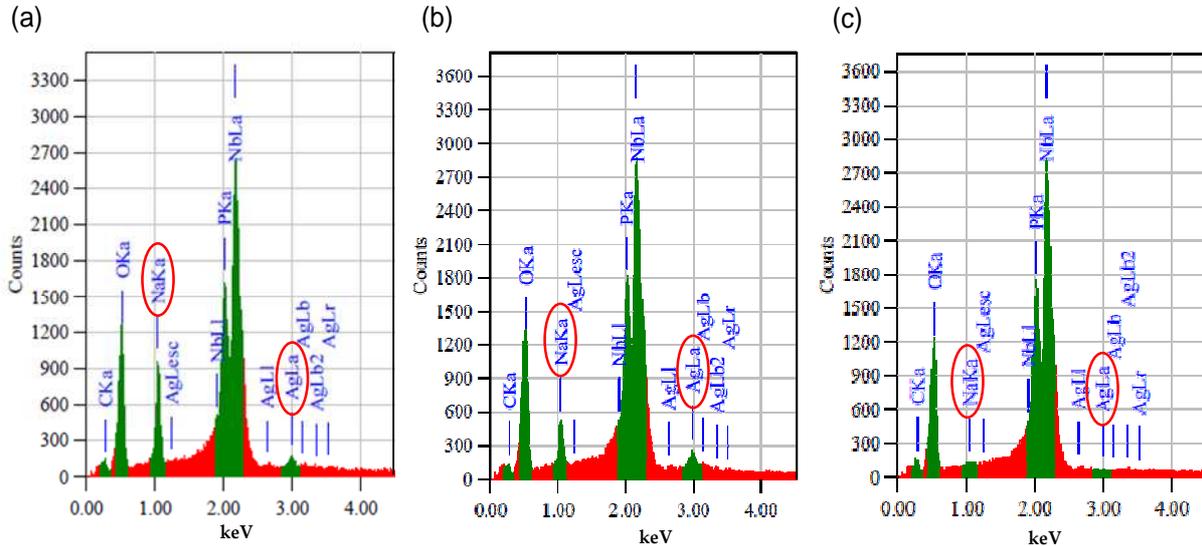


Figure 3.9 : Spectres d'émission obtenus par analyse quantitative (MEB) hors de la zone polarisée (a), dans une zone polarisée non efficacement (échantillon 2) (b) et dans une zone polarisée efficacement (échantillon 1)(c) de verres BPN42 + Ag

On peut observer pour l'échantillon 1 polarisé efficacement une disparition complète du sodium en surface de l'échantillon. Il est remarquable également de constater que la concentration d'argent est nulle dans l'épaisseur de matériau analysée (soit environ 1 μm). Cela implique qu'après avoir été injecté dans le verre sous champ, il s'est localisé plus profondément sous la surface.

Dans le cas de l'échantillon polarisé sans succès, on remarque que la quantité de sodium a globalement diminué en surface par rapport au verre non polarisé, et qu'un peu d'argent est également détecté en surface.

Il ressort en premier lieu de l'analyse de cette série préliminaire que l'épaisseur de la couche d'argent joue un rôle important sur l'efficacité du traitement de polarisation pour un temps donné du traitement.

Une deuxième série d'échantillons a donc été élaborée présentant une épaisseur constante du dépôt d'argent plus faible égale à 100 nm, et pour des tensions appliquées variables afin de tester l'hypothèse émise par certains auteurs de l'existence d'une tension de seuil pour une polarisation efficace[26].

- Deuxième série 2): Les échantillons présentent une épaisseur constante de 500 μm et la couche d'argent déposée est approximativement la même ($\sim 100 \text{ nm}$). Six échantillons sont polarisés à des tensions différentes (0,5 ; 0,75 ; 1,0 ; 1,25 ; 1,5 et 1,75) tout en conservant les autres conditions de polarisation identiques ($T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ et $t = 1 \text{ h}$). Il a été constaté que tous ces échantillons ont été polarisés efficacement et produisent un signal GSH.

Il est important de préciser que lors du déclenchement du courant électrique, la couche d'argent peut poser un problème pour appliquer au verre des tensions élevées. Ainsi afin d'obtenir les tensions de consigne, il est parfois nécessaire de travailler, au début du traitement, à intensité contrôlée ($I_{\text{max}} = 0.6 \text{ mA}$). Ceci peut être réalisé en augmentant la tension progressivement et en effectuant, si besoin, des paliers. En effet un courant trop intense engendre des risques de claquage.

Courant de polarisation thermique :

Les courbes de courant sont directement enregistrées durant les traitements de polarisation. Le courant transmis est représentatif du mouvement des charges dans le verre (figure 3.10).

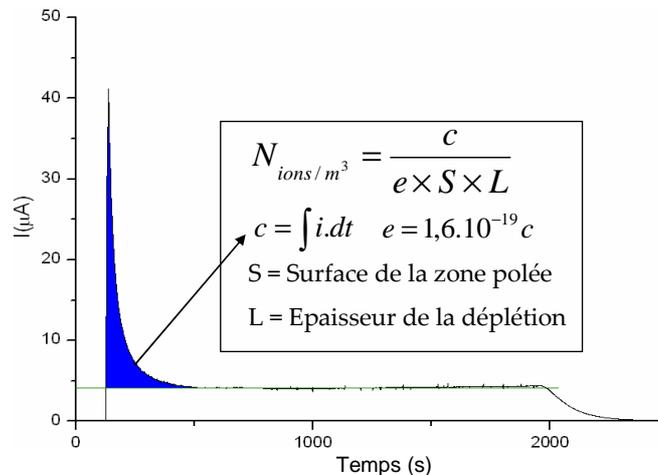


Figure 3.10 : Courbe de courant enregistrée durant la polarisation thermique d'un BPN42 et illustration du principe d'intégration des courbes de courant permettant d'obtenir le nombre d'ions N participant à la migration

Le courant chute rapidement dans les premières minutes du traitement puis tend vers un palier. La deuxième chute observée pour un courant tendant vers zéro correspond à la redescende en température. Une fois la température ambiante atteinte, le verre est parfaitement isolant. Le courant est alors négligeable.

Le palier observé correspond à un phénomène de conduction électrique ayant lieu dans toute l'épaisseur d'un verre chauffé[26, 27]. L'intégration des courbes de courant au dessus de ce courant de palier permet d'accéder au calcul de la quantité d'ions déplacés entre le début de la polarisation et le moment où une configuration pour lesquels le verre acquiert une composition ionique stable (figure 3.10).

La figure 3.11 présente les courbes de courant enregistrées lors de polarisation des échantillons de cette deuxième série.

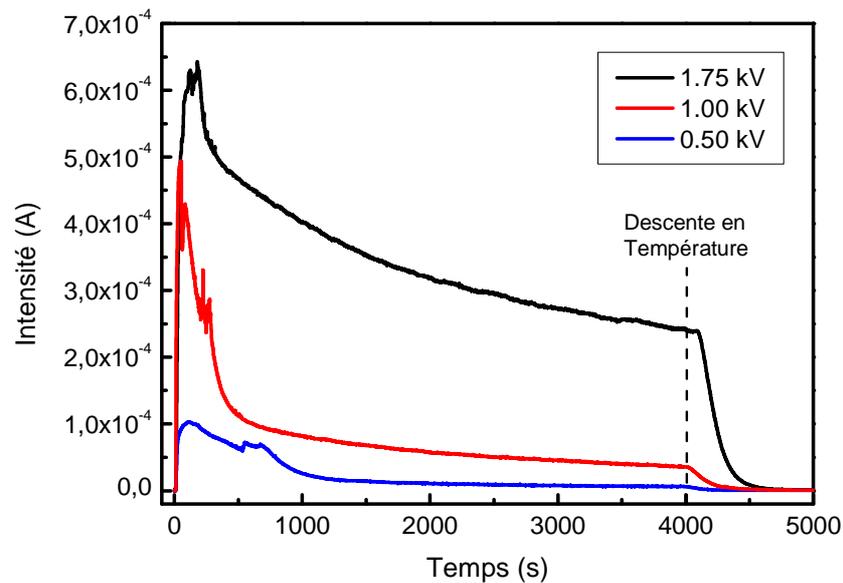


Figure 3.11 : Courbes de courant enregistrées durant les polarisations thermiques à différentes tensions

La comparaison des courbes de courant obtenues durant les polarisations thermiques pour différentes tensions met en évidence des différences dans les phénomènes de migration de charges mis en jeu. Tout d'abord, on peut constater que, les courbes de courant enregistrées ne présentent pas le plateau observé pour les BPN42. Ceci pourrait révéler une cinétique de polarisation différente lorsque de l'argent est injecté. Ces courbes montrent également que plus la tension de polarisation est élevée plus le courant mesuré est important. Ceci pourrait s'expliquer par la loi d'Ohm qui relie de manière linéaire l'intensité à la tension appliquée sur une résistance. Cependant ce modèle électrique simple n'est pas suffisant et Dussauze *et al.*[1, 28] durant des travaux portant sur la polarisation du verre BPN42 a utilisé un modèle développé par Volger en 1960[29]. Selon ce modèle, le schéma électrique représentatif du verre pendant sa polarisation est composé de deux circuits RC parallèle placés en série qui représentent deux couches de verres électriquement distinctes (figure 3.12).

Pour chaque couche (i) ce modèle fait ainsi intervenir des variables telles que la constante diélectrique (ϵ_i), la conductivité (σ_i) et l'épaisseur de la couche (d_i) (la couche la plus fine d'épaisseur d_1 étant la couche déplétive en cations qui se forme sous la surface, cf Chapitre 1 § 3.1).

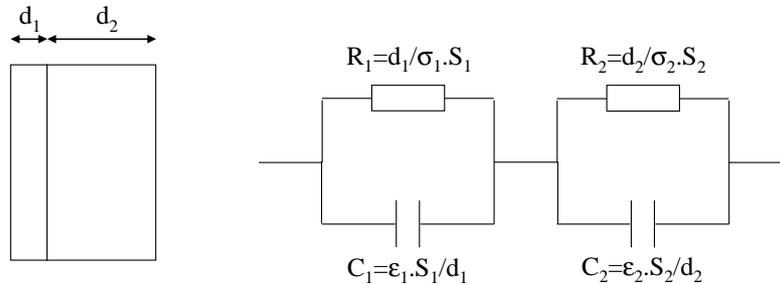


Figure 3.12 : Schéma du modèle composé de deux circuits RC parallèle en série

Ainsi pour $t=0$ on a $U=R_2.i$, et pour $t > 0$ on a $U=(R_1+R_2)i$

Or R_2 est à peu près constant tout au long du traitement, sa composition ne changeant pas, et son épaisseur étant peu variable. Par contre, il a été démontré que la conductivité de la zone déplétive est plus faible que celle du verre initial[1]. On peut donc supposer que tout au long du traitement qui engendre cette déplétion, la conductivité σ_1 diminue alors que l'épaisseur de la couche déplétive augmente. D'où R_1 est en constante augmentation, impliquant une diminution de i , et ceci jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche déplétive se stabilise dans le temps ainsi que la charge des condensateurs.

Cependant, dans notre cas, le phénomène d'injection d'argent vient compliquer le modèle jusque là adopté, et l'on peut seulement dire que jusqu'à la stabilisation du courant à son palier $i = i_{\text{depletion}} + i_{\text{injection}}$.

Des analyses systématiques par dosages quantitatifs des éléments en profondeur sous la surface, ainsi que des caractérisations des modifications structurales locales induites sous l'anode, après une polarisation thermique menée avec succès, seront donc effectuées afin d'approfondir la compréhension des mécanismes mis en jeu.

4 Analyses quantitatives

Afin d'obtenir des informations sur les déplacements ioniques ayant lieu durant la polarisation, des analyses de microsonde de Castaing ont été réalisées[30]. Cette méthode

consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser la réponse du matériau par l'intermédiaire du spectre des rayons X émis (*cf* Chapitre 2 §4). Le spectre est analysé par dispersion de longueur d'onde (WDS Wavelength Dispersive Spectroscopy).

Les analyses WDS sont réalisées sur la tranche des échantillons découpés au travers de la zone polarisée. Ainsi il est possible de réaliser des profils de concentration depuis la surface du verre à l'anode jusqu'au bulk (~20 μm sous l'anode) avec un pas de 0,5 μm (figure 3.13).

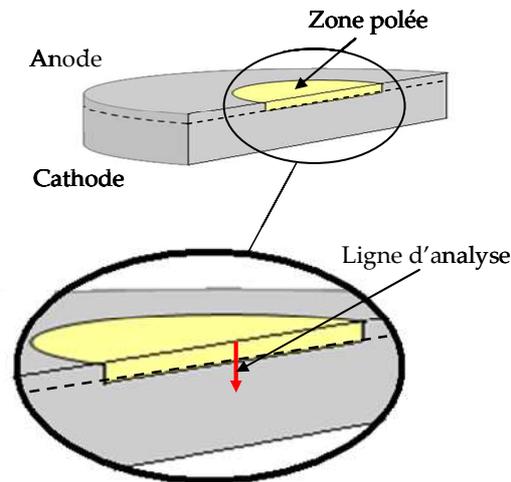


Figure 3.13 : Schéma représentant la zone d'analyse par microsonde de Castaing

L'analyse de tous les échantillons dont la polarisation a conduit à la production d'un signal GSH donne des profils de concentration en sodium et argent d'allures similaires, alors que l'échantillon 2 de la première série de verres polarisés qui ne présente pas de signal GSH montre des profils de concentration différents (figure 3.14 et 3.15). De manière générale, l'observation de ces profils permet dans un premier temps d'effectuer une vérification de la stoechiométrie du verre et ainsi de contrôler la composition vitreuse dans une zone ne présentant aucune non linéarité du verre massif en vérifiant le rapport de concentration atomique P/Nb et Na/Nb.

4.1 Traitement de polarisation non actif en GSH

Les analyses microsonde nous ont permis de tracer les profils de concentration en ions argent et sodium du verre N°2 de la première série (figure 3.14).

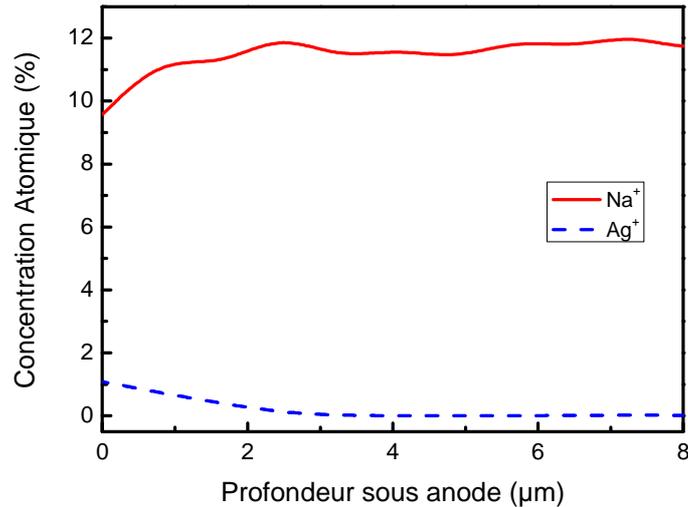


Figure 3.14 : Profils de concentration des ions Ag^+ et Na^+ depuis l'anode vers le bulk sur la tranche d'un échantillon polarisé (1 kV) ne présentant pas de signal SH

Dans ce cas on peut observer une légère déplétion en sodium depuis la surface de l'anode jusqu'à une profondeur de 2 à 3 microns. Cette déplétion s'accompagne d'une injection d'argent sur cette même zone. Cependant, La quantité d'ions sodium déplétés est compensée par la quantité d'ions argent ayant été introduits dans le matériau. La présence de sodium en surface, ainsi que d'une petite quantité d'argent est en accord avec ce qui avait été observé précédemment par analyse EDS (fig 3.9).

Ces profils de concentration des cations ressemblent à ceux que l'on peut observer dans le cas d'échanges ioniques produit par diffusion thermique entre les ions sodium présents dans la composition vitreuse et des ions argent provenant d'une solution dans laquelle le verre est placé [31].

Dans notre cas, l'argent est initialement présent à l'extérieur du verre, et sous forme métallique. Nous supposons donc que le fait de le placer à l'anode et de lui appliquer une tension suffisante a permis son ionisation puis sa pénétration dans le verre selon les deux processus possibles : soit par migration sous champ, soit par diffusion thermique. Lipovskii et Zhurikina[32] donnent l'allure des profils de concentrations en ions injectés selon les deux mécanismes possibles.

La concentration volumique en argent de la couche déposée sur la surface du verre est très supérieure à la concentration des ions Na^+ dans le verre. Pour les deux mécanismes de pénétration ionique proposés, les ions Ag^+ prennent la place du sodium. Cet échange du sodium par l'argent est alors total à l'interface et ce tant qu'il reste de l'argent en surface du verre[32]. Or la figure 3.14 montre que ce n'est pas le cas. Enfin l'allure des profils obtenus

s'apparente effectivement à ceux d'un échange ionique sous champ combiné au phénomène de diffusion thermique. Les profils ne présentent ainsi aucune déplétion.

4.2 Traitement de polarisation actif en GSH

La figure 3.15 regroupe les profils de concentration en ions argent et sodium de la deuxième série de verres polarisés à différentes tensions et produisant tous un signal SHG.

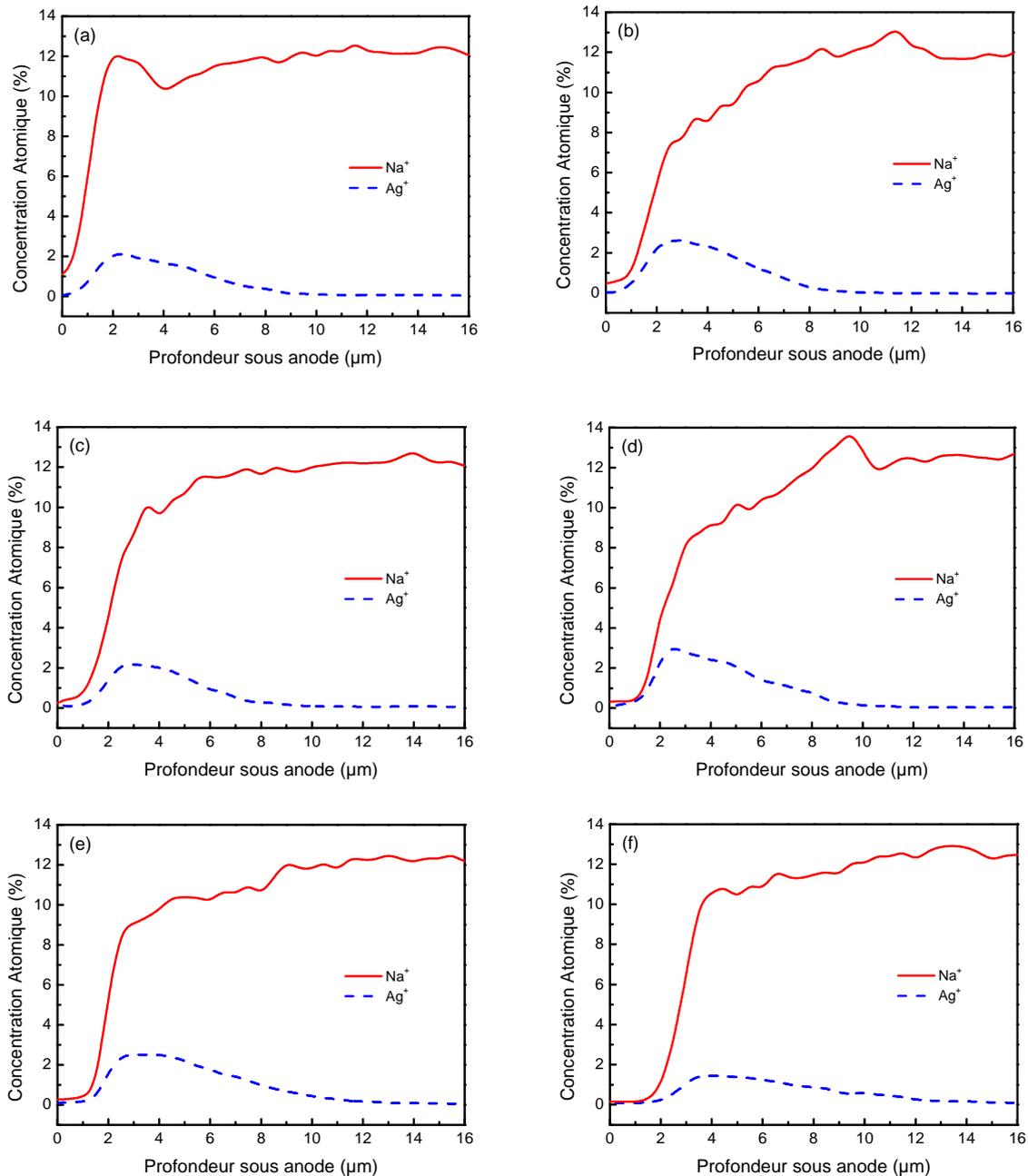


Figure 3.15 : Profils de concentration des ions Ag^+ et Na^+ depuis l'anode vers le bulk sur la tranche des échantillons polarisés à 0,5 kV (a) ; 0,75 kV (b) ; 1 kV (c) ; 1,25 kV (d) ; 1,5 kV (e) et 1,75 kV (f)

Une déplétion des ions sodium quasi-totale pour $U < 1\text{kV}$ et totale pour $U \geq 1\text{kV}$ est observée à la surface du verre. La profondeur de cette zone de déplétion croît avec la tension pour atteindre une valeur de $2\ \mu\text{m}$ pour la plus forte tension ($1,75\ \text{kV}$). Puis la concentration en sodium augmente en profondeur jusqu'à retrouver sa valeur initiale dans le verre massif, et ceci en deux temps. Tout d'abord, elle augmente rapidement. On observe ensuite une rupture de pente sur la courbe de concentration à partir de laquelle celle-ci croît beaucoup plus lentement jusqu'à atteindre la valeur correspondant à la concentration en sodium du verre massif.

Les profils ioniques montrent également que les ions argent sont localisés juste après la déplétion en sodium sur une zone dont la taille augmente en fonction de la tension. La quantité d'ions argent injectés par échange ionique assisté par champ électrique peut être calculée par intégration de sa courbe de profil de concentration ramenée à la composition vitreuse dosée par WDS (le bore n'est pas dosé par cette technique). Les résultats obtenus dans tous les cas sont de l'ordre de grandeur de ce que l'on peut calculer pour une couche d'argent métallique de $100\ \text{nm}$ d'épaisseur. On peut donc confirmer l'hypothèse selon laquelle tout l'argent a été injecté dans le verre, et à une profondeur de plus de $1\ \mu\text{m}$ (figure 3.9) lorsque la polarisation a permis d'obtenir un signal GSH.

Les différents profils de concentration ionique montrent clairement une dépendance de la forme des profils de concentration en fonction de la tension appliquée lors du procédé de polarisation thermique. Le tableau 3.5 regroupe les différentes caractéristiques que l'on peut relever sur les courbes.

Tension (kV)	Profondeur déplétion totale (μm)	Profondeur critique (μm)	Profondeur totale échange (μm)
	Zone sans sodium ni argent	Changement pente $\text{Na}^+ / [\text{Ag}]_{\text{max}}$	Déplétion Na^+ / Injection Ag^+
0,5	0	0 / 2	2 / 8
0,75	0,5	2,5 / 2,5	7 / 9
1	1	3 / 3	8 / 9,5
1,25	1,5	3,5 / 2,5	9 / 10,5
1,5	1,5	3 / 3,5	11 / 12,5
1,75	2	4 / 4	12 / 12

Tableau 3.5 : Récapitulatif des observations faites au moyen des analyses microsonde sur les échantillons polarisés à différentes tensions

En ce qui concerne les profils de concentration en sodium, on note une augmentation progressive de la zone de déplétion totale avec la tension. La valeur maximale obtenue pour $1,75\ \text{kV}$ reste légèrement inférieure à celle obtenue dans les mêmes conditions de polarisation thermique du verre nu (environ $3,3\ \mu\text{m}$)[1, 8]. On remarque également que la largeur de la

zone où la concentration en sodium augmente doucement s'élargit avec la tension. Il est important de constater que la profondeur à laquelle on observe le début de cette zone, repérée par le changement de pente de la courbe de concentration correspond exactement à la profondeur à laquelle la concentration en argent est maximale. La figure suivante (figure 3.16) montre clairement l'influence de la tension sur la largeur des deux zones observées.

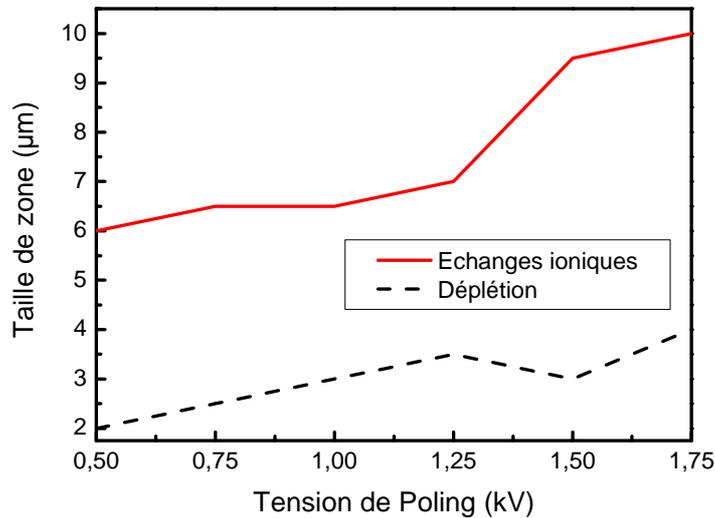


Figure 3.16 : Augmentation des tailles des zones de déplétion (---) ainsi que des zones de substitution ionique (—) en fonction de la tension

Ces différentes observations permettent de distinguer deux zones différentes dans l'ensemble des profils (figure 3.17). La première zone située entre la surface de l'anode et la profondeur de concentration maximale en Ag^+ correspond à une déplétion cumulée des ions Na^+ et Ag^+ . On peut penser, par similitude avec les résultats obtenus pour la polarisation du verre sans injection d'argent, que c'est à l'intérieur d'une telle zone déplétée en cations que sera mis en place un champ interne perpendiculaire à la surface du verre conférant ainsi des propriétés optiques non linéaires d'ordre 2, dont la GSH, au verre (*cf* Chapitre 1). A l'intérieur de la seconde zone, située après la profondeur où la concentration est maximale en ions Ag^+ et s'étendant jusqu'à une profondeur pour laquelle on retrouve la composition initiale du verre, on constate que les ions Ag^+ injectés se substituent quasiment intégralement aux ions sodium déplétés (figure 3.17 pour le cas de $U = 1,5$ kV). Cette zone ne devrait donc à priori pas être le siège d'un champ interne aussi intense que dans la première zone, mais on devrait observer une augmentation non négligeable de son indice de réfraction, Ag^+ étant plus polarisable que Na^+ [6], et une diminution de sa conductivité, Ag^+ étant moins mobile que Na^+ [33].

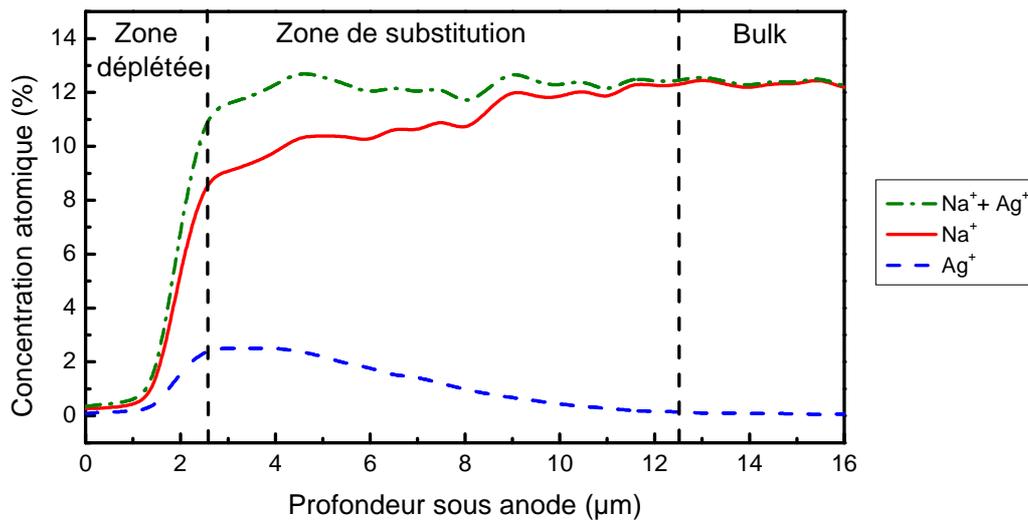


Figure 3.17 : Illustration de la création de deux zones distinctes par injection d'argent durant la polarisation (données expérimentales de l'échantillon polarisé à 1,5 kV)

5 Observation du signal de second harmonique et modifications structurales : μ GSH / μ Raman et IR

Afin de mieux caractériser les mécanismes à l'origine de la génération de second harmonique, il convient tout d'abord de quantifier le signal GSH mais également de le corréler avec les modifications structurales observées dans les verres polarisés avec succès.

5.1 Caractérisations de la zone de déplétion

5.1.1 μ GSH : étude du signal GSH en profondeur sous l'anode

Les analyses de μ GSH sont réalisées sur la tranche des échantillons en utilisant des polarisations incidente et d'analyse orientées selon l'axe z (perpendiculairement à la surface des échantillons). Dans cette configuration on sonde la composante $\chi_{zzz}^{(2)}$ du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux. Ainsi les échantillons sont découpés au travers de la zone polarisée afin de réaliser un profil en coupe du signal de second harmonique en

profondeur. Les analyses ont été réalisées sur la deuxième série d'échantillons présentant une épaisseur de 500 μm et polarisés à différentes tensions. La figure 3.18 regroupe les résultats obtenus pour les deux échantillons polarisés respectivement à des tensions de 1 kV et 1.5 kV.

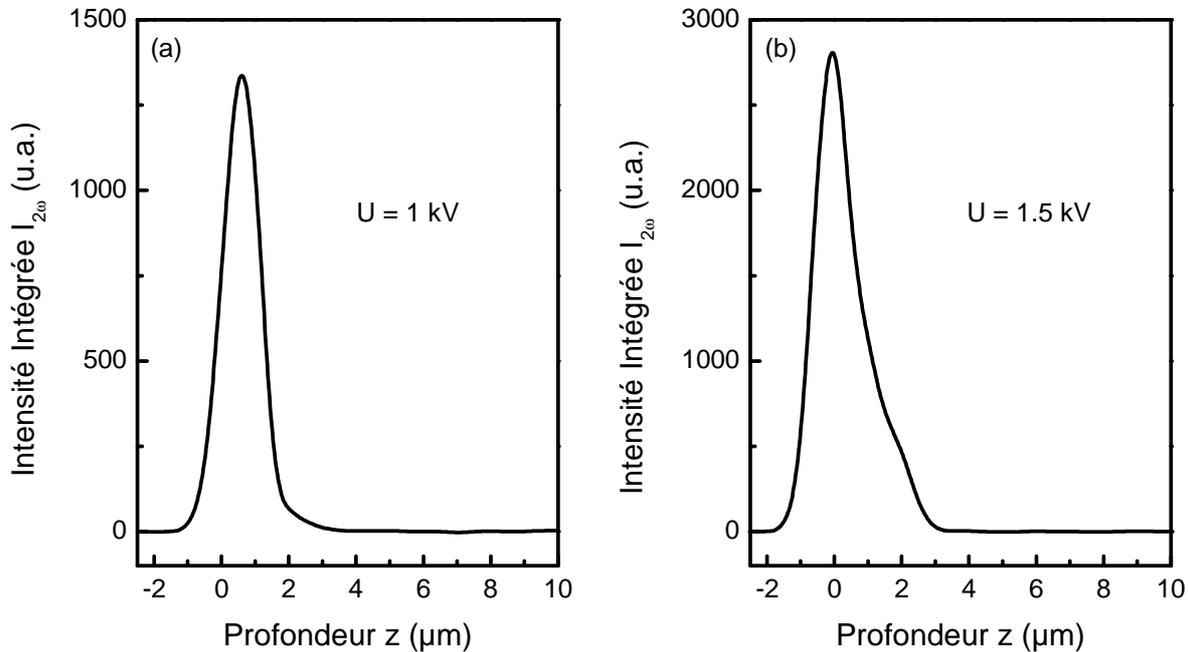


Figure 3.18 : Profil du signal de second harmonique obtenu par analyse μGSH sur la tranche des échantillons depuis la surface du verre ($z=0$) vers le bulk sur des échantillons polarisés à différentes tensions (a) 1 kV (b) 1,5 kV

Pour les six échantillons un signal est observé du côté de l'anode. Celui-ci est présent dans une zone dont l'épaisseur augmente en fonction de la tension appliquée lors du procédé de polarisation. En effet ce signal est détecté depuis la surface du verre jusqu'à une profondeur d'environ 2 μm pour les tensions les plus faibles (0,5 kV et 0,75 kV) jusqu'à près de 3 μm pour les tensions les plus élevées (1,5 kV et 1,75 kV).

Ces analyses, qualitatives, ne permettent pas d'obtenir une valeur du $\chi_{zzz}^{(2)}$. Cependant la puissance du laser utilisée lors des analyses est fixe et il est possible d'affirmer, par une simple comparaison des intensités intégrées maximales, que le signal de second harmonique obtenu est plus intense lorsque la tension de polarisation est élevée. La déplétion en cations Na^+ et Ag^+ engendre la présence d'une charge d'espace qui induit un champ interne orienté selon l'axe z . C'est ce champ interne combiné à la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 qui conduit à la présence d'un $\chi_{eff}^{(2)}$. Ces analyses en profondeur montrent une répartition du signal GSH en concordance avec la largeur de la zone déplétée observée précédemment en microsonde.

5.1.2 Caractérisation structurale par spectroscopie IR

Les échantillons ont été étudiés par spectroscopie IR en réflectance dans la zone polarisée située sous l'anode. Les constantes optiques liées à l'absorption k ont été obtenues après traitements de Kramers Kronig des spectres de réflectance enregistrés sur la surface (cf Chapitre 2 §3.3.2). L'objectif de ces analyses est d'observer d'éventuelles modifications structurales induites par le procédé de polarisation thermique ainsi que de déterminer l'influence de la tension appliquée. La profondeur de pénétration de ce type d'analyse est d'environ 1 μm . Cette zone correspond bien à celle dans laquelle la déplétion ionique a été observée. La figure 3.19 regroupe les résultats obtenus sur trois échantillons polarisés à des tensions de 0,5 kV, 1 kV et 1,5 kV ainsi que le spectre du verre de référence non polarisé.

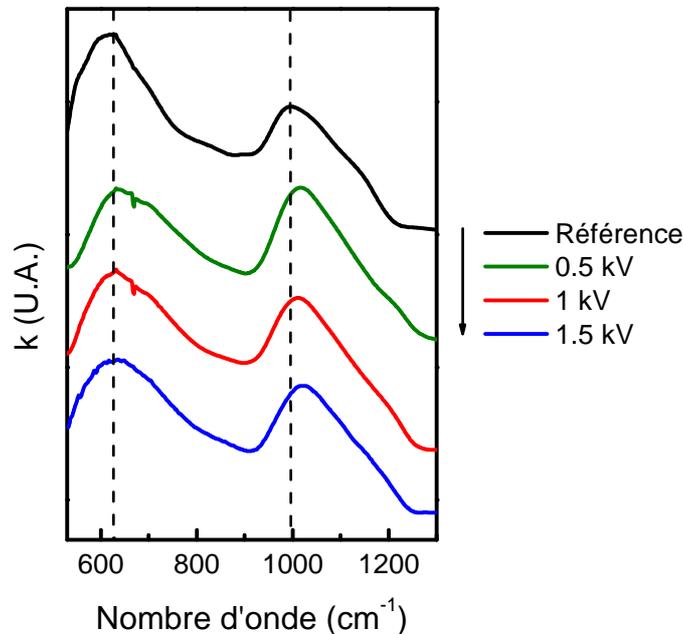


Figure 3.19 : Comparaison de la constante optique $k(\nu)$ pour des BPN42 + Ag polarisés à différentes tensions

Afin de comparer les contributions des différents modes de vibration présents dans les deux enveloppes principales, une dessommation spectrale a été réalisée sur tous les spectres infrarouges. Cette décomposition, a été décrite précédemment lors de l'étude de la structure du verre référence (cf §2.2.2).

La figure 3.20 regroupe les spectres expérimentaux et calculés ainsi que leurs décompositions obtenus pour trois échantillons (verre de référence et verres polarisés à 0,75 kV et 1,5 kV).

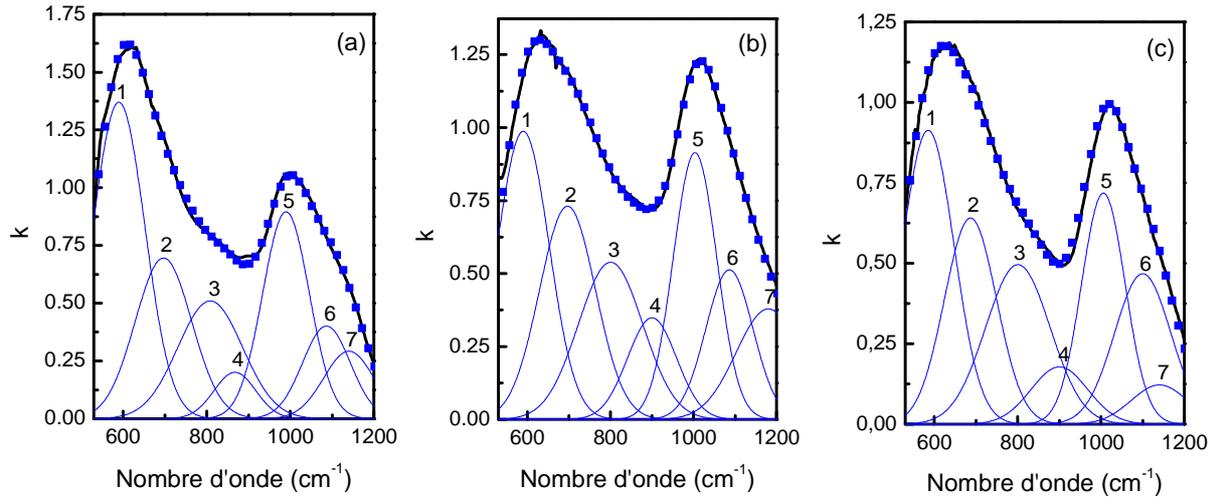


Figure 3.20 : Décompositions des spectres $k(\nu)$ réalisées sur un échantillon référence (a) et sur l'anode d'échantillons polarisés à 0,75 kV (b) et 1,5 kV (c)

Les assignations des différentes bandes observées dans les échantillons polarisés à différentes tensions ainsi que leurs intensités intégrées et normalisées sont regroupées dans le tableau 3.6.

i	Fréquence (cm ⁻¹)	Attribution des modes de vibrations	ref	Tension de Polarisation (kV)					
				0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75
1	580-620	Nb-O-Nb (3D)	0.50	0.38	0.40	0.41	0.42	0.42	0.42
2	680-700	Nb-O-Nb (NbO ₆ distordus)	0.27	0.34	0.32	0.32	0.29	0.30	0.31
3	800-825	Nb-O-P	0.23	0.28	0.27	0.26	0.30	0.28	0.28
4	890-910	vas P-O-P	0.10	0.14	0.16	0.18	0.16	0.14	0.17
5	990-1010	vas PO ₄ ³⁻ , orthophosphate	0.50	0.38	0.38	0.39	0.43	0.42	0.42
6	1065-1100	vas PO ₃ ²⁻ , basses fréquences	0.23	0.23	0.23	0.26	0.22	0.35	0.32
7	1135-1140	vas PO ₃ ²⁻ , hautes fréquences	0.17	0.25	0.23	0.17	0.19	0.09	0.09

Tableau 3.6 : Intensités intégrées et normalisées A_i des gaussiennes i de dessommation des spectres infrarouges réalisés sur les échantillons polarisés à différentes tensions

Les intensités intégrées et normalisées sont tracées (figure 3.21) en fonction de la tension appliquée aux bornes des échantillons lors du procédé de polarisation thermique. Ces courbes permettent la compréhension de l'évolution de la structure des verres en fonction de la tension appliquée.

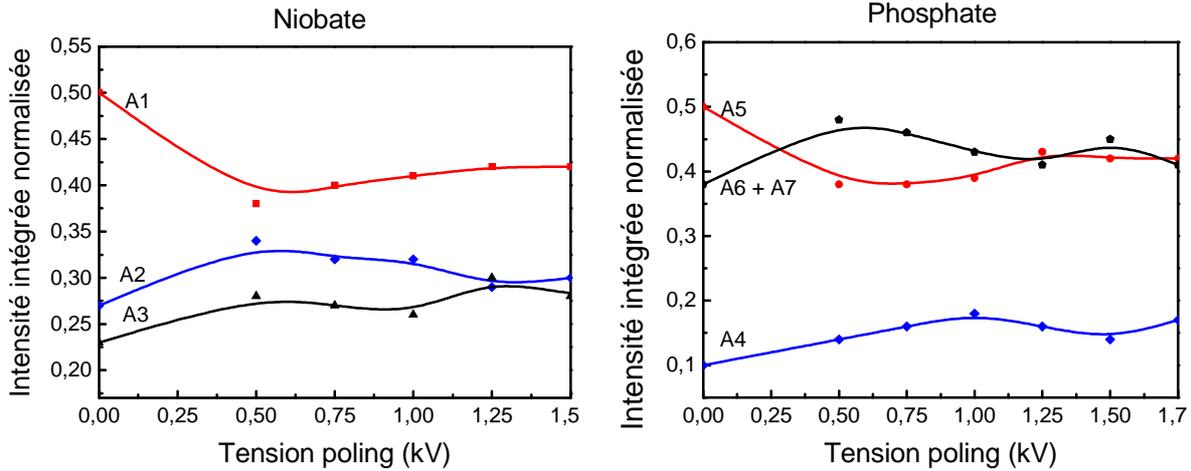


Figure 3.21 : Evolution des intensités intégrées normalisées A_i des gaussiennes i en fonction de la tension de polarisation thermique pour les deux groupes de vibrations observés

La comparaison entre le spectre infrarouge du verre non polarisé et ceux des verres polarisés révèle plusieurs modifications structurales intervenant durant la polarisation thermique. Tout d'abord, une importante diminution de l'intensité de l'enveloppe attribuée au réseau niobate, située entre 550 cm^{-1} et 850 cm^{-1} , est observée ainsi qu'un décalage de cette enveloppe vers des fréquences plus élevées. L'enveloppe située entre 900 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} associée aux unités phosphates est elle aussi modifiée. En effet la forme générale de cette bande est élargie aux plus hautes fréquences et un décalage général de l'enveloppe vers les fréquences plus élevées est constaté. Ces modifications structurales ont déjà été observées sur des verres BPN42 polarisés sans ajout de couche d'argent[4]. Elles sont directement liées au procédé de polarisation thermique et l'interprétation précédente des résultats de dessommation va permettre d'affiner ici les comparaisons.

Si l'on s'intéresse au réseau niobate, la figure 3.21 montre clairement que la polarisation thermique induit une diminution de l'intensité de la bande 1 associée aux liaisons Nb-O-Nb présentes dans un réseau 3D d'octaèdres réguliers NbO_6 . Cette diminution est associée à l'augmentation de l'intensité de la bande 2 caractéristique des liaisons Nb-O-Nb des octaèdres NbO_6 distordus. De plus une légère augmentation de la bande 3, attribuée aux liaisons Nb-O-P, est constatée. Ces modifications du réseau niobate sont observables pour tous les voltages étudiés, depuis les plus faibles tensions jusqu'au plus élevées.

L'observation de l'évolution des bandes correspondantes au réseau phosphate révèle tout d'abord que le procédé de polarisation thermique induit une diminution de la bande 5 associée aux élongations asymétriques des entités orthophosphates isolées PO_4^{3-} . Dans un même temps, après polarisation, une augmentation de la somme des intensités des bandes 6 et

7 est observée. Cette augmentation révèle une augmentation de la quantité d'entités terminales PO_3^{2-} de chaînes plus ou moins longues présentes dans les pyrophosphates ainsi que dans les métaphosphates. Cette augmentation peut être associée avec celle de la bande 4. Celle-ci est attribuée aux élongations asymétriques des liaisons P-O-P des chaînes phosphatées. La polarisation thermique induit donc un regroupement partiel des entités isolées orthophosphates engendrant ainsi la création de chaînes plus ou moins longues. Il est à noter que les modifications structurales ne dépendent visiblement pas de la tension appliquée.

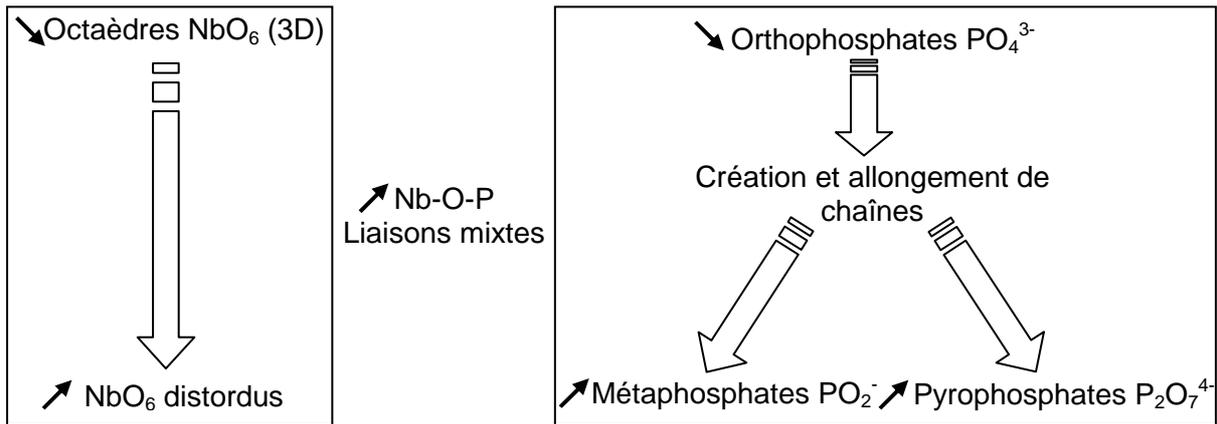


Figure 3.22 : Modifications structurales induites par la polarisation sur des verres BPN42 sur lesquels un dépôt d'argent a préalablement été réalisé

Ces modifications structurales engendrées par le procédé de polarisation thermique sont similaires à celle constatées par Dussauze *et al.*[2, 4] dans des verres borophosphates de sodium et niobium sans argent. L'introduction d'argent n'aurait donc pas d'influence sur la structure du matériau en surface.

5.1.3 Caractérisation structurale par spectroscopie μ Raman

Afin d'observer l'évolution de la structure des verres depuis l'anode jusqu'au bulk, les échantillons ont été découpés au travers de la zone polarisée. Les analyses ont ainsi été réalisées sur la tranche des échantillons en utilisant une polarisation de la source ainsi qu'une polarisation de l'analyseur perpendiculaires à la face anode de l'échantillon. La structure du verre est alors analysée depuis l'anode jusqu'au bulk avec un pas régulier de 0,5 μm (figure 3.13).

5.1.3.1 Comparaison des spectres à profondeur identique

La figure 3.23 regroupe les spectres μ Raman normalisés pour une profondeur identique de 1 μm sous l'anode pour l'ensemble des verres polarisés à différentes tensions (de

0.5 kV à 1.75 kV). Un échantillon de BPN42 non polarisé est utilisé comme verre de référence.

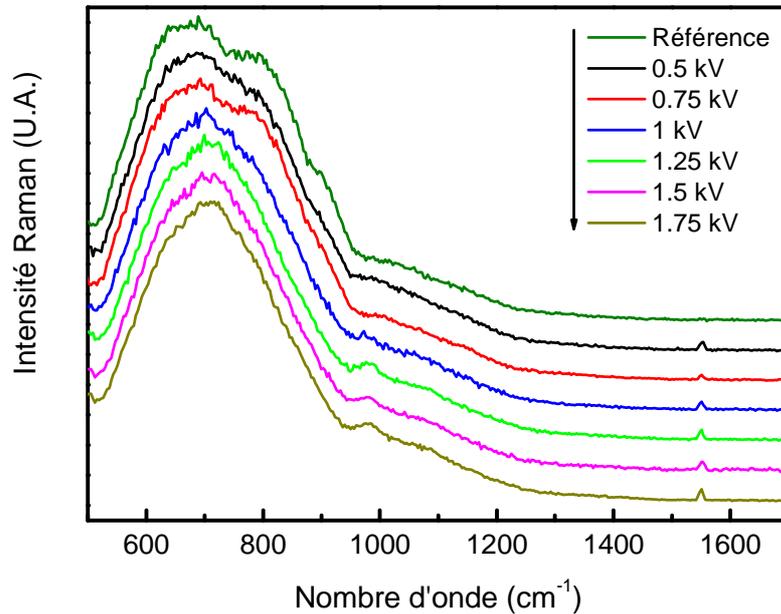


Figure 3.23 : Spectres Raman réalisés sur la tranche et dans la zone non linéaire d'échantillons BPN42 + Ag polarisés à différentes tensions

Les spectres de différences des échantillons polarisés par rapport au verre brut de référence sont tracés dans la figure 3.24 afin de bien mettre en évidence les modifications structurales induites par le procédé de polarisation.

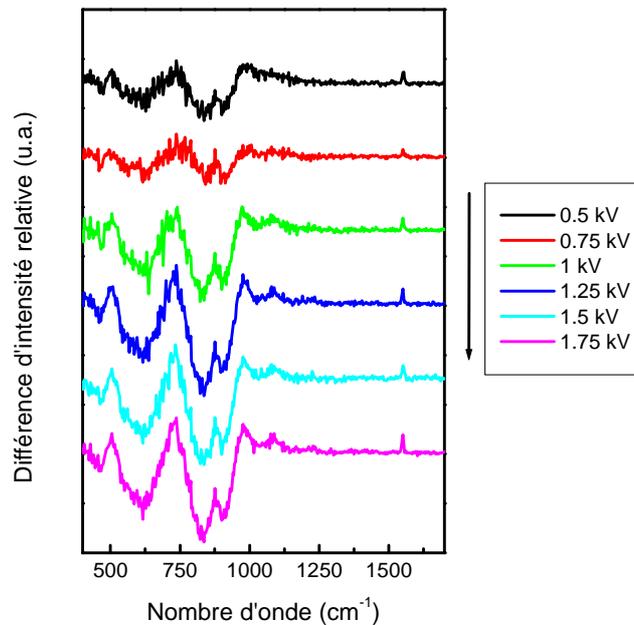


Figure 3.24 : Spectres de différence des verres polarisés à différentes tensions par rapport au spectre du verre référence non polarisé à 1 μm de profondeur

De manière générale, l'observation de ces spectres révèle une évolution progressive de la restructuration du réseau niobate dans la zone déplétée non linéaire, croissante avec la tension appliquée lors de la polarisation. Ainsi, les effets de restructuration sont plus marqués lorsque la tension de polarisation est maximale.

En Raman, les entités phosphate dans les verres sont observables dans deux gammes de fréquence. La première entre 950 et 1200 cm^{-1} est attribuée aux élongations asymétriques dans les tétraèdres de phosphate. Dans cette enveloppe, à partir d'une tension de polarisation thermique de 1 kV, une petite bande centrée à 980 cm^{-1} est observable. Celle-ci peut être attribuée aux élongations asymétriques des liaisons P-O-P présentes dans les chaînes phosphatées (pyrophosphates et métaphosphates)[17]. La seconde enveloppe est située entre 650 et 750 cm^{-1} , elle est moins intense. Elle correspond aux élongations symétriques des liaisons pontantes P-O-P. Cette seconde enveloppe n'est pas observable dans notre cas. En effet elle est masquée par la présence de bandes beaucoup plus intenses associées au réseau niobate entre 500 et 950 cm^{-1} [7]. Cette enveloppe correspondant aux niobates est composée de plusieurs bandes. Une bande, très intéressante dans notre cas, située à 900 cm^{-1} est attribuée aux octaèdres NbO_6 présentant des oxygènes non pontants liés par des liaisons ioniques ($\text{Nb-O}^- \cdots \text{Na}^+$). Les modes de vibration associés aux liaisons pontantes du réseau phosphoniobate sont observables dans la gamme de fréquence comprise entre 500 et 850 cm^{-1} . Cela comprend tout d'abord les élongations à 750 – 850 cm^{-1} associées aux octaèdres NbO_6 présentant des liaisons pontantes avec d'autres atomes de niobium ou de phosphore. Entre 600 et 750 cm^{-1} ce sont les élongations des liaisons Nb-O-Nb appartenant à un réseau niobate 3D. Ces deux contributions sont clairement visibles dans le verre de référence.

Si l'on s'intéresse à l'effet de la polarisation thermique. Tout d'abord on constate la disparition progressive de l'épaule centrée à 900 cm^{-1} et correspondant aux octaèdres NbO_6 possédant une liaison ionique $\text{Nb-O}^- \cdots \text{Na}^+$. Cette diminution est directement liée à l'augmentation de la tension appliquée. Ceci est en accord avec les profils de déplétion en sodium observés par microsonde dans cette zone.

Afin de comprendre les effets de la polarisation sur les bandes observées à 720 et 820 cm^{-1} , il convient de considérer un matériau composé de niobate cristallin. La phase cristalline NbPO_5 est formée de chaînes d'octaèdres NbO_6 partageant leurs sommets et de tétraèdres PO_4 jouant le rôle de chaînes de liaisons transversales. Ceci induit une distorsion des octaèdres NbO_6 présentant quatre liaisons Nb-O coplanaires et identiques (1,97 Å) ainsi que deux autres liaisons Nb-O de longueurs inégales (1,78 et 2,32 Å) et perpendiculaires au plan formé par les quatre autres liaisons. Dans ce cas, les élongations symétriques des octaèdres NbO_6 sont

observables aux alentours de 800 cm^{-1} [15]. Dans les oxydes de niobate présentant des octaèdres distordus, des bandes apparaissent également entre 650 et 750 cm^{-1} . Par exemple, dans les phases cristallines $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ et (P ou V) Nb_9O_{25} , la mise en commun de sommets d'octaèdres NbO_6 , légèrement distordus et présentant des liaisons Nb-O d'une longueur de $1,9$ à 2 \AA , empêche leur élongation symétrique entre 600 et 650 cm^{-1} . Ceci est à mettre en comparaison avec des octaèdres partageant leurs arêtes (fortement distordus et présentant des liaisons Nb-O d'une longueur comprise entre $1,7$ et $2,3\text{ \AA}$). Ces derniers présentent un mode d'élongation symétrique dans une gamme de fréquence comprise entre 650 et 750 cm^{-1} [18].

Si l'on se base sur les considérations précédentes, les modifications spectrales observées dans la zone non linéaire, c'est-à-dire une diminution de l'intensité de la bande à 820 cm^{-1} et une augmentation de celle centrée à 720 cm^{-1} , pourraient être attribuées à de complexes réorganisations structurales de la matrice phosphoniobate du verre. Aucune conclusion ne peut être tirée pour le moment. Cependant l'observation des spectres suggère une distorsion des octaèdres NbO_6 induite par polarisation thermique. Un tel réarrangement spatial, déclenché par la migration des ions sodium, compenserait un excès de charges négatives dans la zone non linéaire sans pour autant détruire le réseau vitreux mis sous contrainte par le champ électrique interne très élevé.

Il est à noter que pour tous les échantillons étudiés, à l'exception de l'échantillon de référence non polarisé, un petit pic centré à 1550 cm^{-1} apparaît. Celui-ci est attribué aux liaisons O-O de l'oxygène moléculaire. Cette observation nous ramène au modèle de migration ionique de Carlson[34] postulant la libération d'ions O^- qui migrent vers l'anode et se recombinent à l'interface verre – électrode pour former du dioxygène. Il semblerait donc que la formation de dioxygène se fasse d'ores et déjà au sein du verre dans la zone déplétée en cations.

5.1.3.2 Comparaison des spectres en profondeur

Les mesures locales réalisées sur la tranche des échantillons directement sous la surface de l'anode des échantillons polarisés ont révélé des modifications similaires de la structure du verre sous l'effet de la polarisation thermique. Cependant l'importance des modifications structurales est directement liée à la tension de polarisation. Un intérêt particulier est maintenant porté sur la profondeur atteinte par les modifications structurales. Pour cela des spectres Raman sont enregistrés sur la tranche des échantillons depuis la surface de l'anode jusqu'à quelques microns de profondeur dans le bulk pour la tension de polarisation intermédiaire de 1 kV . Les spectres sont réalisés dans des zones espacées d'un

intervalle régulier de 0,5 μm . Les figures 3.25 et 3.26 regroupent différents spectres enregistrés sur deux échantillons polarisés respectivement à deux tensions différentes (1 kV et 1,5 kV)

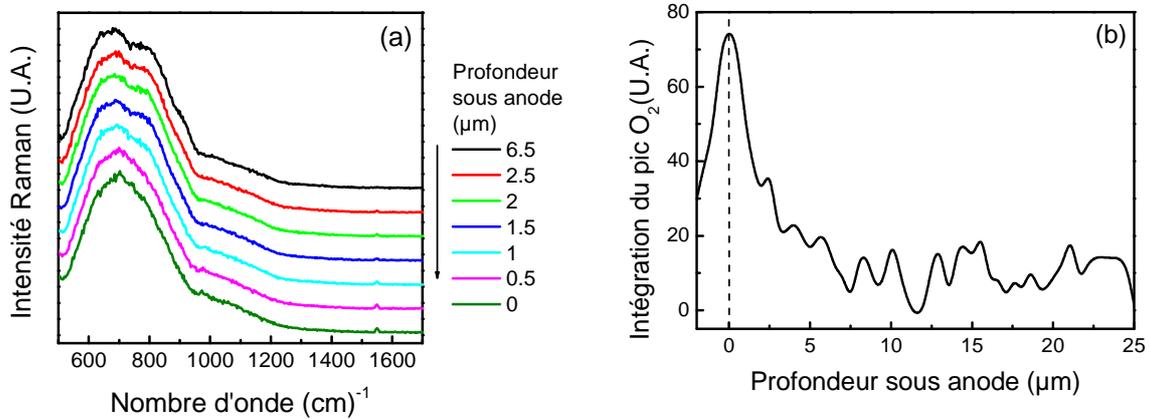


Figure 3.25 : (a) Spectres Raman réalisés à différentes profondeurs sur la tranche d'un échantillon BPN42 + Ag polarisé à 1 kV (b) profil en profondeur de la surface du pic de l'oxygène moléculaire

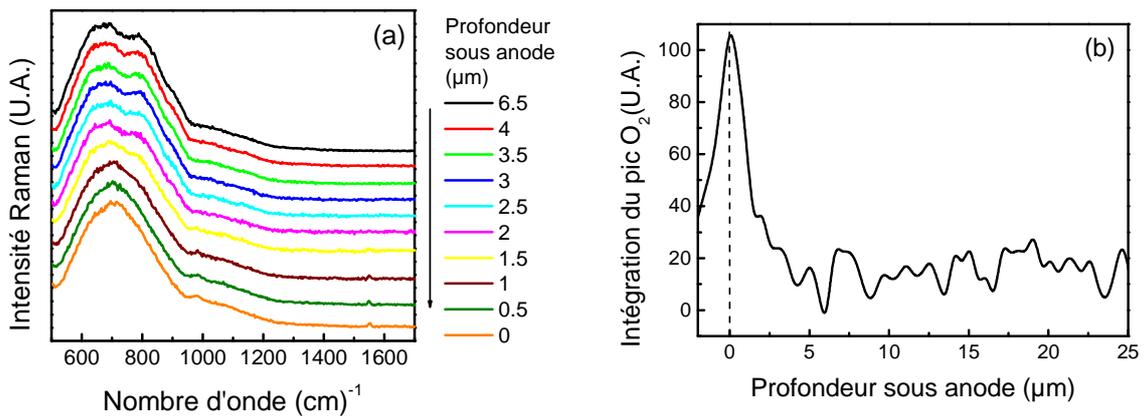


Figure 3.26 : (a) Spectres Raman réalisés à différentes profondeurs sur la tranche d'un échantillon BPN42 + Ag polarisé à 1,5 kV (b) profil en profondeur de la surface du pic de l'oxygène moléculaire

L'observation des spectres Raman révèle la présence de modifications structurales sur une zone allant de la surface de l'échantillon jusqu'à quelques micromètres en profondeur. Cependant la largeur de la zone ayant subi des modifications varie en fonction de la tension appliquée lors de la polarisation. En effet la dimension de celle-ci est de 1 μm d'épaisseur pour l'échantillon polarisé avec une tension de 1 kV et de 1,5 μm d'épaisseur pour l'échantillon polarisé à 1,5 kV. Pour chacun des deux échantillons ces dimensions correspondent exactement à la dimension des zones de déplétion totale observées par microsonde de Castaing (cf § 4.2). La zone dans laquelle l'oxygène moléculaire est observé

correspond également à celle présentant des modifications structurales. Ainsi il est possible d'affirmer qu'entre la zone dite de dissociation et la surface du verre des migrations d'oxygène interviennent bien dans les mécanismes de mouvements ioniques. La figure 3.27 représente le profil en profondeur de l'intégration du pic attribué à l'oxygène moléculaire ainsi que le profil du signal de génération de second harmonique dans la même zone sur la tranche de l'échantillon polarisé à une tension de 1,5 kV.

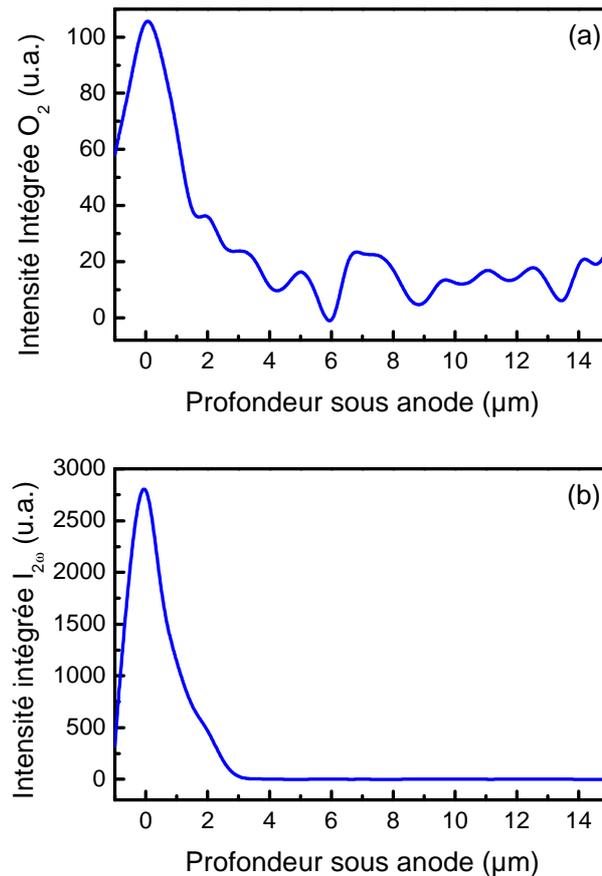


Figure 3.27 : Correspondance pour une même zone d'un échantillon polarisé à 1,5 kV du profil en profondeur de l'intensité du pic intégrée de l'oxygène moléculaire (a) et du profil du signal GSH (b)

Ces résultats montrent clairement que la zone présentant des modifications structurales correspond exactement à celle présentant un signal de génération de second harmonique.

Afin d'observer de manière plus précise l'évolution de la structure en fonction de la profondeur sous anode, des spectres de différence d'intensité relative ont été tracés. Ceux-ci représentent les spectres normalisés à différentes profondeurs auxquels a été soustrait un

spectre normalisé enregistré au niveau du bulk. Ces spectres sont regroupés dans la figure 3.28.

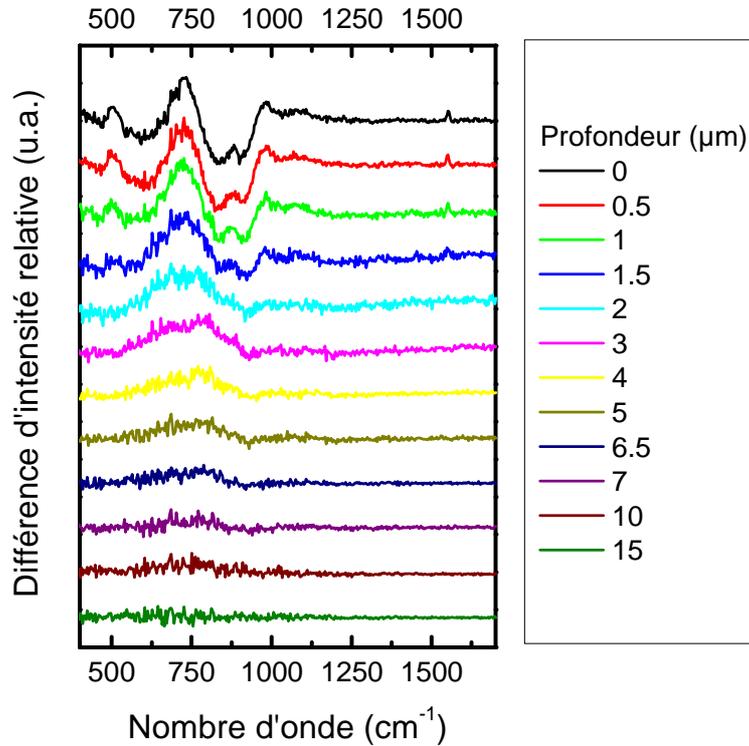


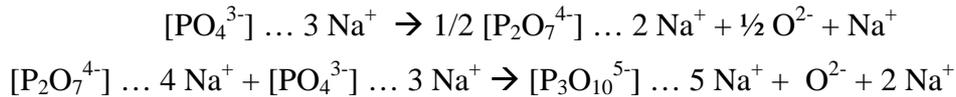
Figure 3.28 : Spectres de différences Raman sur un échantillon polarisé à 1.5 kV

Comme constaté précédemment ces spectres révèlent des modifications structurales variant en intensité en fonction de la profondeur d'analyse. Ainsi une zone de fortes modifications structurales située entre la surface de l'échantillon et jusqu'à une profondeur de 1,5 μm est constatée. Au sein de cette zone, les modifications constatées sont notamment une diminution de l'intensité de la bande à 820 cm^{-1} et une augmentation de celle centrée à 720 cm^{-1} , pouvant être attribuées à de complexes réorganisations structurales de la matrice phosphoniobate du verre. Cette zone correspond à la zone de déplétion ionique totale observée en microsonde et présente des propriétés optiques non linéaires.

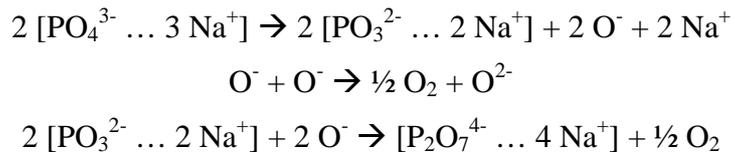
5.1.3.3 Mécanisme proposé

Dans la zone non linéaire, la migration des ions sodium et argent durant le procédé de polarisation thermique induit des modifications structurales, concernant aussi bien le réseau phosphate que le réseau niobate, similaires à ce qui avait été observé pour le verre BPN42[3]. Un mécanisme identique de réorganisation de structure peut donc être proposé lié aux migrations des ions argent, sodium et oxygène.

Si l'on s'intéresse tout d'abord au réseau phosphate les analyses de spectroscopie vibrationnelle ont mis en évidence une formation de chaînes phosphatées. Les entités isolées d'orthophosphates (PO_4^{3-}) ainsi que les pyrophosphates ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) tendent à se combiner pour former soit des pyrophosphates voire des chaînes plus longues métaphosphates. En effet, la déplétion en cations s'accompagne d'une libération d'ions oxygène. L'équation chimique suivante représente deux exemples de réactions de recombinaison du réseau phosphate que l'on a observée par spectroscopie Raman et infrarouge dans la couche de dissociation[4].



Ici par souci de simplicité les anions sont identifiés en tant que O^{2-} . Certains auteurs impliquent plutôt des anions O^- en tant qu'ions mobiles dans le verre[35, 34, 36]. D'autre part des observations d'oxygène moléculaire O_2 dans la zone polarisée ont été faites par spectroscopie Raman[37, 38]. Un mécanisme en deux étapes pourrait expliquer la présence de tous ces différents états d'oxydation de l'oxygène. La première étape serait une dissociation, sous l'effet du champ fort, des liaisons P – O sont rompues de façon homolytique ce qui engendre la formation de radicaux et permet la libération des espèces mobiles Na^+ et O^- . La seconde étape est une réaction de dismutation lors de laquelle les ions oxygène O^- sont soit réduits soit oxydés et forment ainsi respectivement des ions O^{2-} ainsi que de l'oxygène moléculaire O_2 . La troisième étape correspond au regroupement et donc à l'allongement de chaînes par réactions des ions O^{2-} avec les atomes P présentant un radical libre. Ce mécanisme en trois temps est décrit par le système d'équations chimiques suivant et la figure 3.29.



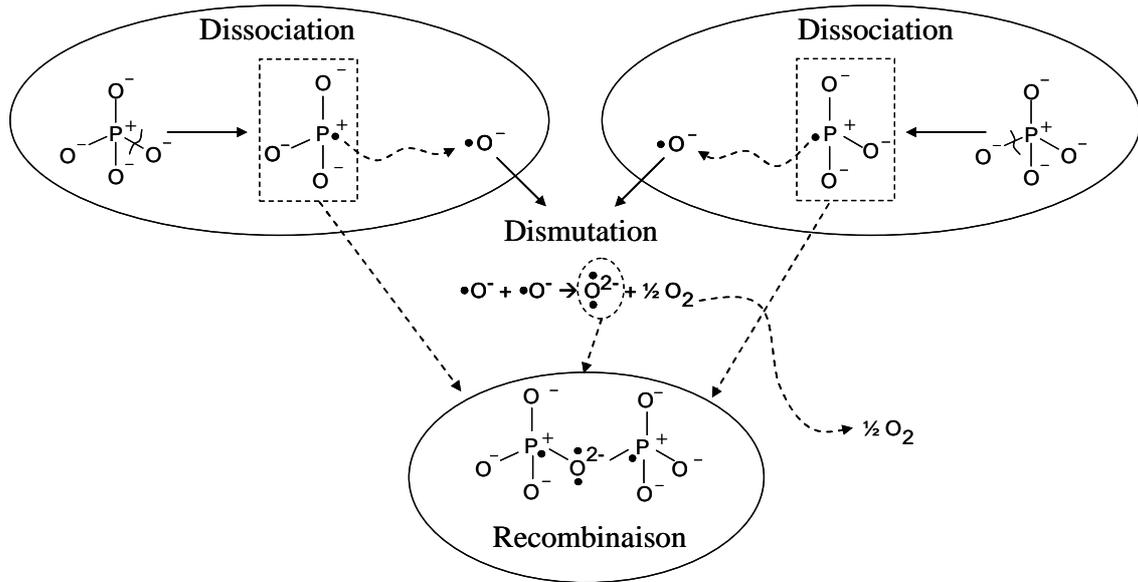


Figure 3.29 : Schéma illustrant les différentes étapes permettant les migrations ioniques

Il convient de rappeler la structure des verres BPN42 vierges est composée d'un réseau niobate tridimensionnelle (3D, 2D et 1D) dans lequel sont insérées des chaînes courtes phosphatées comprenant au maximum trois atomes de phosphore (*cf* §2.2). Les résultats de spectroscopie vibrationnelle mettent en évidence une modification du réseau niobate et plus précisément une distorsion partielle du réseau 3D. Ceci peut s'expliquer par une reconstruction structurale des chaînes d'octaèdres NbO_6 suite au départ des ions Na^+ . Dans les réseaux réguliers 3D d'octaèdres, ces derniers sont reliés par leur sommet. Une réorganisation partielle dans laquelle les octaèdres partageraient leurs arêtes expliquerait les modifications observées en spectroscopie vibrationnelle. L'expression bilan suivante illustre cette hypothèse[4].



En effet un réseau niobate présentant une composition proche de la phase cristalline Nb_2O_5 induirait la mise en commun d'arêtes d'octaèdres NbO_6 [18]. L'existence de ce type de réseau dans des verres de composition semblable a d'ailleurs été mise en évidence par des études RMN[39]. Cette hypothèse de réorganisation structurale conduirait également à la libération des ions oxygène et sodium participant aux migrations ioniques induites par la polarisation. Il est à noter que la distorsion des octaèdres permet également la compensation des contraintes mécaniques engendrées par le départ des ions.

5.2 Zone d'échange ionique

Les analyses réalisées précédemment ont permis de mettre en évidence la présence de signal de second harmonique ainsi que de modifications structurales dans la zone de déplétion ionique située directement sous l'anode et sur une profondeur allant de 1,5 μm , pour les tensions de polarisation les plus faibles, à près de 3 μm pour les tensions les plus élevées. Ces analyses ont été réalisées sous forme de profils en profondeur. Ainsi, à partir des résultats obtenus, il est possible d'obtenir des informations sur les mécanismes ayant lieu dans la zone d'échanges ioniques constatée lors des analyses microsonde.

5.2.1 GSH – Franges de Maker

On rappelle que des mesures du signal de génération de second harmonique ont été réalisées par la méthode des franges de Maker sur le verre de la série 1 dont le profil microsonde ne montre qu'une zone d'échange ionique. Les mesures ont confirmé l'absence de signal de second harmonique.

Dans le cas des verres pour lesquels une déplétion ionique est observée en microsonde sous la surface, les analyses de profil μGSH en profondeur ont révélé que dans la zone correspondant à la zone de substitution aucun signal de second harmonique n'est détecté (figure 3.18).

La substitution des ions Na^+ par des ions Ag^+ n'engendre pas la création d'un champ interne puisque la concentration en charges positives reste inchangée. Il est donc logique qu'aucun signal de second harmonique ne soit décelé dans la zone d'échanges cationiques. Cela vient confirmer que le modèle de déplétion ionique explique la génération de second harmonique par polarisation thermique.

5.2.2 μRaman : spectres de différence

Les spectres ci-dessous révèlent les modifications structurales en fonction de la profondeur d'analyse (figure 3.30). Ainsi de fortes modifications structurales ont été observées jusqu'à une profondeur de 1,5 μm (cf §5.1.3.2). Cependant les spectres mettent également en évidence des modifications plus en profondeur.

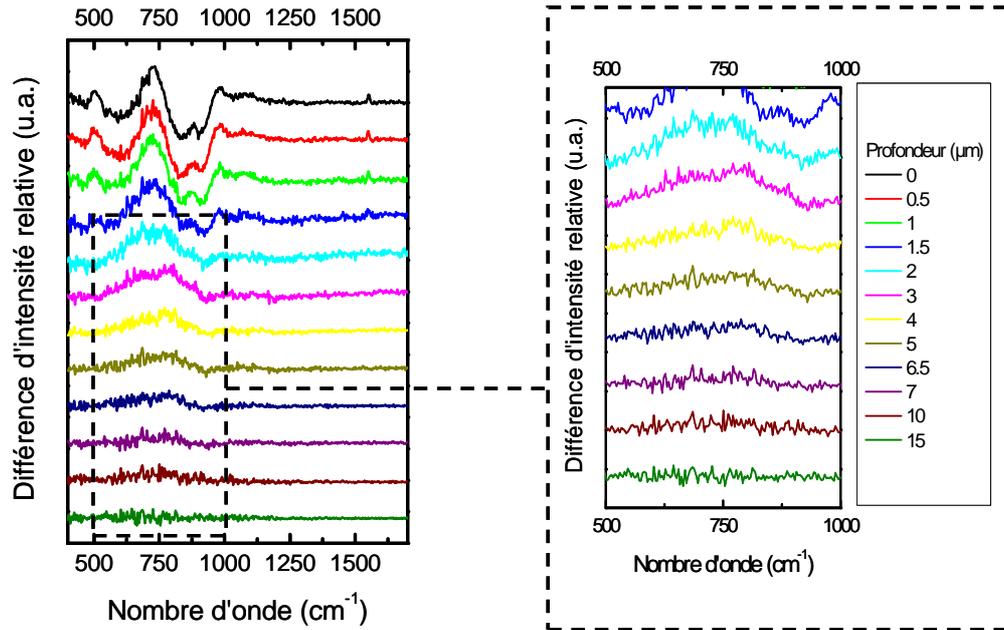


Figure 3.30 : Spectres de différence μ Raman en profondeur sur la tranche d'un échantillon polarisé (1,5 kV) et mise en évidence des modifications spectrales dans la zone de substitution

En effet au-delà de 2 μm les spectres de différence μ Raman montrent la présence d'une large bande centrée aux alentours de 780 cm^{-1} pour une profondeur sous anode comprise entre 2,5 μm et 7 μm (figure 3.30). Cette bande recoupe la gamme spectrale pour laquelle, dans le cas des verres borophosphates de sodium et niobium, l'intensité des spectres Raman est la plus élevée ($\sim 600 - 900 \text{ cm}^{-1}$ ensemble des bandes dues aux vibrations Nb–O).

Cette bande est relativement intense pour une profondeur sous anode de 3 μm et son intensité diminue progressivement jusqu'à son extinction totale à des profondeurs supérieures à 7 μm . Dans cette zone, que les résultats de microsonde nous ont amenés à qualifier de zone de substitution cationique, les ions Ag^+ viennent remplacer les ions Na^+ . Le dopage par l'argent de compositions vitreuses engendre une augmentation de l'indice de réfraction du matériau[6]. Ceci influe de manière directe sur le phénomène de réflexion des ondes lumineuses. Ainsi, une augmentation de l'indice de réfraction engendre une modification du coefficient de réflexion conduisant à une amplification de l'intensité de l'onde réfléchie. Cependant les spectres étant normalisés, la variation d'indice ne peut expliquer ces modifications spectrales. Celles-ci reflètent donc la présence de modifications structurales mineures liées à la substitution d'ions sodium par les ions argent. Il est d'ailleurs important de constater que plus la quantité d'ions substitués est élevée et plus les modifications spectrales engendrées sont prononcées. Cependant ces modifications ne sont pas clairement identifiées.

5.3 Discussion

La corrélation des résultats de microsonde avec les mesures GSH et μ GSH montre que la concentration cationique dans la zone de substitution est sensiblement la même que dans le bulk. En effet, dans cette zone, la somme des concentrations en ions argent et sodium est égale à la concentration initiale du verre en sodium et aucun champ interne n'est constaté.

$$C_{Ag^+} + C_{Na^+} = C_{Na^+}^0$$

Cette zone d'échange est également observée dans le cas d'une simple injection d'argent sous champ électrique inférieur au champ engendrant la dissociation ionique. Cependant dans le cas où la tension appliquée est suffisante à la création d'une zone de déplétion, la zone de substitution est translatée depuis la surface du verre vers une zone située juste après la couche de dissociation. La profondeur à laquelle se trouve la zone de substitution est donc directement reliée à la tension appliquée durant le procédé de polarisation thermique. L'épaisseur de cette couche peut varier du fait de la diffusion thermique mais aussi sous l'effet de la présence d'un champ électrique même très faible dans cette zone. Pour une même température de polarisation thermique, cette zone d'échange ionique est donc plus grande lorsque la tension appliquée est plus élevée.

La structure du matériau semble légèrement modifiée dans la zone d'échanges ioniques. En effet, l'argent remplace partiellement le sodium ce qui pourrait avoir une légère influence sur les réseaux phosphates et niobates. Ces modifications structurales ne sont cependant pas clairement identifiées.

6 Modélisation des mécanismes induits par la polarisation thermique

6.1 Initialisation des phénomènes

Le calcul du champ électrique de surface générée au début de la polarisation thermique peut être estimée en utilisant l'équation de Gauss [35, 37].

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \frac{(n_+ - n_-).e}{\epsilon} \quad (\text{eq 3.1})$$

Où E correspond au champ électrique, V à la tension de polarisation, n_+ et n_- sont respectivement la concentration volumique en cations et anions au sein du verre, e la charge élémentaire et ϵ la permittivité du verre.

Si l'on fait l'hypothèse simplificatrice que lors de cette initialisation, tous les porteurs de charges positives (soit les ions Na^+) ont migré depuis la surface, créant ainsi une zone de déplétion de profondeur d et donc dans laquelle $n_+=0$, et que dans ce premier temps les anions sont immobiles[34] :

$$\int_0^z \frac{\partial E}{\partial z} = E(z) - E(0) = -\frac{n_-.e}{\epsilon} z$$

$$E(z) = E(0) - \frac{n_-.e}{\epsilon} z$$

Si on se place à la profondeur d, le champ électrique est nul ($E(d)=0$), on a donc :

$$E(0) = \frac{n_-.e}{\epsilon} d \quad (\text{eq 3.2})$$

En intégrant à nouveau, il est alors possible d'exprimer la variation de tension en fonction du champ électrique à la surface et de la taille de la zone de déplétion :

$$\int_0^d \frac{\partial V}{\partial z} = -\int_0^d E(z)$$

$$\int_0^d \frac{\partial V}{\partial z} = -\int_0^d (E(0) - \frac{n_-.e}{\epsilon} z).dz = V(d) - V(0) = -\Delta V$$

$$U = \Delta V = E(0).d - \frac{n_-.e}{2\epsilon} d^2$$

En remplaçant E(0) par l'expression obtenue ci-dessus on obtient une expression simplifiée du champ à la surface du verre[35] :

$$U = \Delta V = \frac{n_-.e}{2\epsilon} d^2 = \frac{E(0).d}{2} \quad (\text{eqs 3.3})$$

$$E(0) = \frac{2\Delta V}{d}$$

Afin de permettre l'introduction d'argent dans le verre par échange ionique, une étape d'initiation d'une couche ultramince de dissociation est primordiale. La taille de cette couche s'exprime de la manière suivante d'après les équations 3.3 :

$$d = \sqrt{\frac{2\varepsilon \cdot \Delta V}{n_{-} \cdot e}} \quad (\text{eq 3.4})$$

Une déplétion totale en sodium engendre une concentration en anions équivalente à la concentration initiale du verre en ions sodium ($7,7 \cdot 10^{27}$ ions/m³), la permittivité du verre est environ 45 fois supérieure à celle du vide et la tension appliquée est de 1 kV[1]. Ceci permet d'estimer l'épaisseur de la couche déplétée lors de cette initialisation à 25 nm.

Il est ainsi possible d'estimer à $E(0)=8 \cdot 10^{10}$ V/m le champ électrique présent à la surface du verre coté anode. Ce champ est donc largement suffisant pour engendrer :

- soit la rupture des liaisons dans lesquelles sont engagés les oxygènes non pontants formant initialement des liaisons ioniques avec les ions sodium et permettre la mobilité d'ions O⁻ comme le suggère Carlson[34].
- soit l'ionisation de l'argent métallique qui peut alors migrer au sein du verre pour prendre la place du sodium déplété.

6.2 Modélisation de l'échange ionique assisté par un champ électrique

Supposons que seule l'ionisation de l'argent se produise. Il y a alors injection d'ions Ag⁺ par migration ionique au sein du verre, suite au départ des ions Na⁺. Cette technique est parfaitement maîtrisée pour la fabrication de guides optiques planaires[5]. Lipovskii *et al.*[32] démontrent qu'un tel profil adopte une forme abrupte comme une marche d'escalier. En accord avec cette observation, Prieto *et al.*[5] puis Dussauze *et al.*[37], proposent une résolution simplifiée conduisant au calcul de l'épaisseur de la zone d'échanges ioniques, $d_1(t)$, en fonction du temps peut se faire à partir des équations suivantes.

$$\mu_{Ag} C_{Ag} E_1 + \mu_{Na} C_{Na} E_1 = \mu_{Na} C_{Na}^o E_2$$

$$d_1 E_1 + d_2 E_2 = V$$

$$\frac{\partial d_1}{\partial t} = \mu_{Ag} E_1$$

$$d_1 + d_2 = a$$

μ_{Ag} et μ_{Na} représentent les mobilités ioniques respectives des ions sodium ou argent, C_{Ag} et C_{Na} correspondent à leurs concentrations, E_1 et E_2 sont les champs associés aux différentes zones 1 et 2 de taille d_1 et d_2 présentes dans le modèle de migration représenté dans la figure 3.31[5].

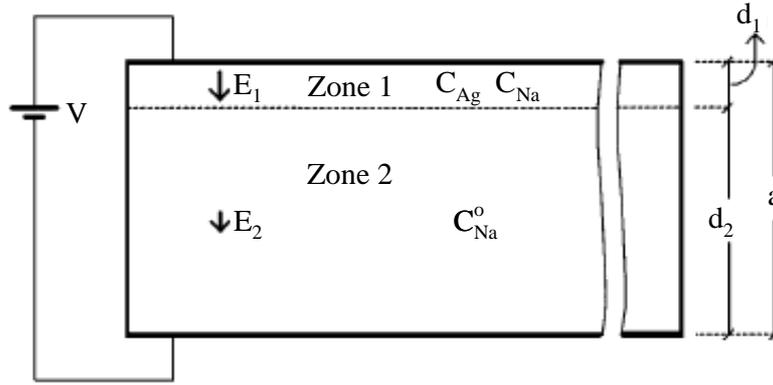


Figure 3.31 : Schéma du modèle de diffusion ionique sous champ électrique

En posant :

$$N = \frac{C_{Ag}}{C_{Na}^o}, \quad \alpha = 1 - \frac{\mu_A}{\mu_B} \quad \text{et} \quad \gamma = 1 - \alpha.N$$

Alors

$$d_1(t) = \frac{\gamma}{1-\gamma} \left[\sqrt{\underbrace{\frac{2(1-\gamma)}{\gamma^2} \mu_{Ag} \cdot V \cdot t}_A + a^2} - a \right]$$

Cette relation peut être simplifiée par développement limité ($A \ll a^2$). On obtient ainsi la relation suivante :

$$d_1(t) = \frac{\mu_{Ag} \cdot V \cdot t}{\gamma \cdot a}$$

A partir de la quantité d'argent déposée sur la surface du verre ainsi que de la tension appliquée aux surfaces des échantillons il est possible d'estimer le temps t_1 nécessaire à l'injection totale de la couche d'argent :

$$t_1 = \frac{d_1(t_1) \cdot \gamma \cdot a}{\mu_{Ag} \cdot V} \quad (\text{eq 3.5})$$

L'étude de l'échange thermique d'ions argent avec les ions sodium dans un verre BPN42 a permis d'estimer le rapport entre les coefficients de diffusion ionique des ions sodium et argent dans ce type de verre, et donc des mobilités ioniques :

$$\frac{\mu_{Ag}}{\mu_{Na}} \approx 0.1$$

Des mesures diélectriques réalisées sur ces mêmes verres ont permis de déterminer la conductivité des échantillons à la température de polarisation thermique (230 °C). Cette

conductivité σ_{dc} à été évaluée à $2.10^{-5} \Omega^{-1}.m^{-1}$ [1]. La relation suivante permet de déduire la mobilité ionique des ions sodium, dont on déduit celle des ions argent :

$$\begin{aligned}\sigma_{dc} &= F.\mu_{Na}.C_{Na} \\ \mu_{Na} &= 1,7.10^{-14} m^2.V^{-1}.s^{-1} \\ \mu_{Ag} &\approx 1,7.10^{-15} m^2.V^{-1}.s^{-1}\end{aligned}$$

Si l'on considère l'exemple de l'échantillon 2 de la première série de verres polarisés pour lequel la couche d'argent a une épaisseur de 200 nm, et en supposant selon Lipovskii *et al.*[32] que tout le sodium est remplacé par l'argent dans la zone d'échange, on calcule alors $d_1(t_1)$ qui est alors d'environ 1,5 μm (d'après l'équation 3.5).

Enfin, l'épaisseur totale du verre étant de 500 μm et la tension appliquée est de 1 kV, on évalue alors le temps t_1 nécessaire à la création de cette zone d'échange qui est de moins de 45 s.

Pour l'échantillon de la série 2 polarisé à 1 kV, de même épaisseur mais ayant une couche d'argent de seulement 100 nm, ce temps est encore deux fois plus faible. Cette étape est donc relativement rapide par rapport à la durée totale de la polarisation thermique.

Ce résultat nous permet d'avancer une hypothèse expliquant le fait que l'échantillon N°2 de la série 1) présente des profils de concentration en ions sodium et argent particuliers. On peut supposer qu'après injection d'une quarantaine de nanomètres de la couche d'argent, le contact électrique a été rompu et que le traitement de polarisation s'est poursuivi dans des conditions de « corona poling », l'entrée des ions argent étant alors considérablement amoindrie et ralentie, et la création d'une zone non linéaire rendue impossible. La quantité d'ions argent ayant pénétré dans le verre, que l'on peut en effet calculer par intégration de la courbe de profil donnée dans la figure 3.14, est effectivement bien inférieure à la quantité déposée dans le film.

On n'a plus alors au sein du verre qu'un phénomène de diffusion thermique des ions argent et sodium qui tend à équilibrer les concentrations de chacun dans tout le volume. La zone d'échange s'étale donc progressivement, avec un retour des ions sodium vers la surface, et une pénétration plus importante des ions argent. On a représenté sur la figure 3.32 de façon schématique les profils de concentration théoriques attendus d'un tel processus en deux étapes que l'on peut reconstituer d'après Lipovskii *et al.*[32].

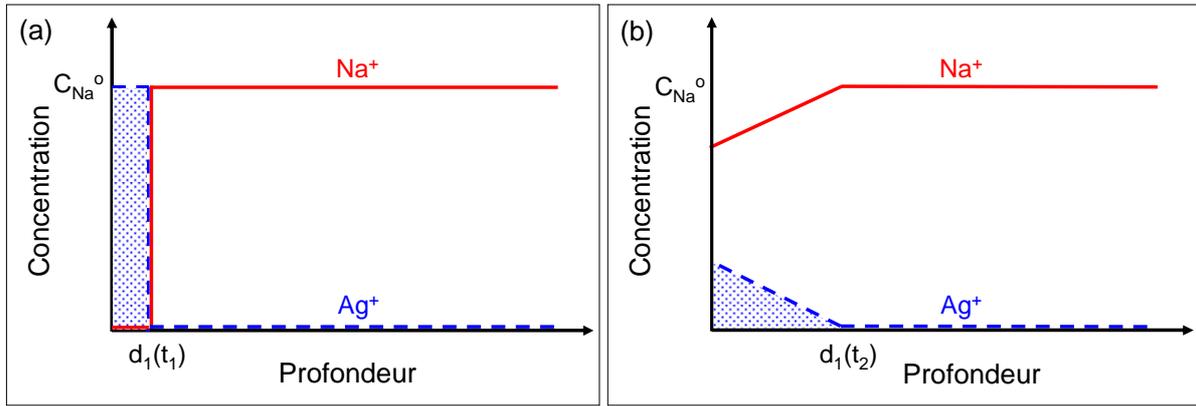


Figure 3.32 : Profil théorique des ions sodium et argent lors d'un échange ionique assisté par champ électrique (a) pénétration de l'argent par migration dans un premier temps t_1 (b) profil obtenu dans un deuxième temps t_2 après diffusion thermique des ions

Le profil théorique donné dans la figure 3.32 (b) reproduit effectivement très bien le profil obtenu en microsonde X (figure 3.14) pour l'échantillon N°2 de la série 1) qui ne produit pas de GSH. On peut en conclure qu'il est judicieux de travailler avec des couches d'argent moins épaisses si l'on veut installer une couche de déplétion cationique non linéaire sous la surface après injection rapide de l'argent.

6.3 Mise en place du mécanisme de déplétion ionique et implantation de la non linéarité

On supposera pour simplifier les mécanismes à l'extrême, que compte tenu de la rapidité de pénétration de l'argent par migration (moins d'une minute quelle que soit la tension appliquée aux échantillons de la deuxième série), la formation de la zone de déplétion ionique ne se produit que dans un deuxième temps pour les échantillons polarisés avec succès. On peut alors reprendre le principe du modèle proposé par Carlson[34] pour expliquer la formation de cette zone de déplétion ionique au sein du verre où ions argent et ions sodium ont été échangés, même si les phénomènes se compliquent avec l'évolution par diffusion thermique des concentrations des ions et les changements de propriétés diélectriques qui en découlent. D'après ce mécanisme, il y a tout d'abord initialisation (cf §6.1.) d'un champ électrique extrêmement fort et suffisant pour briser des liaisons chimiques et libérer des ions oxygènes qui vont se mouvoir vers l'anode. La zone d'une épaisseur de quelques nanomètres totalement déplétée en cations dans laquelle ce champ très intense libère les ions oxygène constitue donc une zone dite de dissociation (figure 3.33). Une fois que les anions ont migré vers l'anode ou bien ont été oxydés alors une nouvelle zone de dissociation se crée selon le

même processus, plus profondément dans le matériau. Ainsi tout au long de la polarisation thermique, on doit observer une zone de dissociation qui pénètre de plus en plus profondément depuis l'anode vers l'intérieur du matériau, à l'arrière d'une couche présentant à la fois des déplétions cationiques et anioniques (O^-)(figure 3.33)[34].

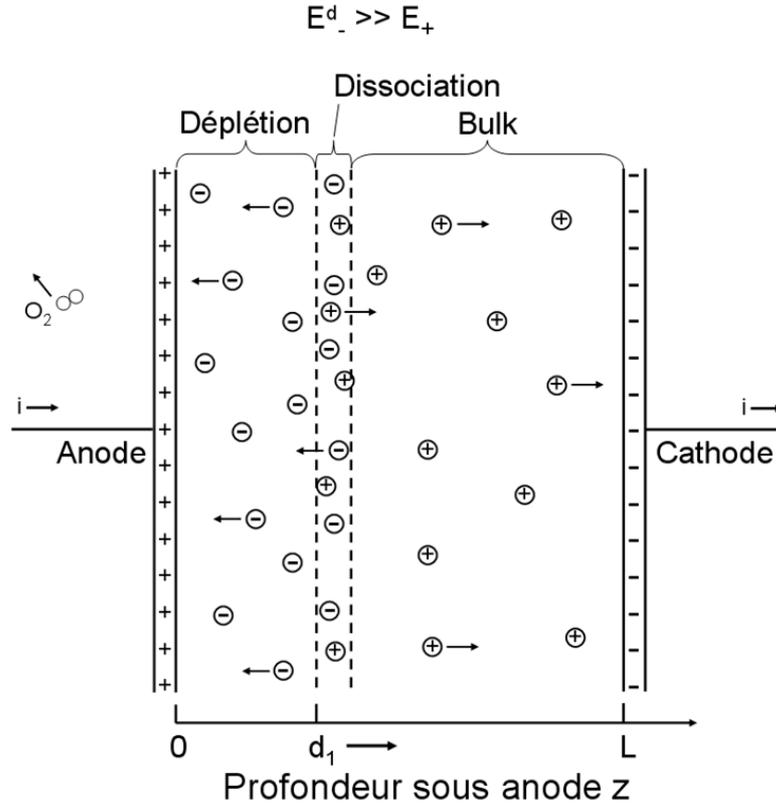


Figure 3.33 : Représentation des migrations ioniques à partir d'une zone de dissociation d_2

A l'approche de l'anode les ions O^- perdent un électron et se combinent pour former une molécule de dioxygène O_2 [34].

Dans ce modèle, le courant ainsi que la vitesse de progression de la zone de dissociation, soit la vitesse d'avancement de d_1 , sont gérés par la vitesse de migration des ions oxygène dans la zone déplétée (car ce sont les ions les moins mobiles).

Les équations de Fick ainsi que l'équation de Gauss correspondant au modèle de migration ont d'ores et déjà été posées [40, 26, 27, 37]. Dans ces expressions on ne considère que la diffusion des espèces selon l'axe de migration des ions z :

$$\frac{\partial C_{Na}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\mu_{Na} \cdot C_{Na} \cdot E) = D \frac{\partial^2 C_{Na}}{\partial z^2}$$

$$\frac{\partial C_{Ag}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\mu_{Ag} \cdot C_{Ag} \cdot E) = D \frac{\partial^2 C_{Ag}}{\partial z^2}$$

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{e}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0} (C_{Na} + C_{Ag} - C_O)$$

Où E est soit le champ E_1 dans la zone de déplétion, soit le champ E_2 régnant dans la zone dite de « bulk », ce qui conduit à 3 équations par zone accompagnées des conditions de continuité.

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\underbrace{\mu_o(E_1)}_{\text{fonction } \sinh(E_1)} \cdot C_o \cdot E_1 \right) = D \frac{\partial^2 C_o}{\partial z^2}$$

En considérant que seule la zone de déplétion voit migrer et diffuser les anions.

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$C_{Ag}(t=0) + C_{Na}(t=0) = C_0^0 \quad \forall z \in [0, L]$$

$$E_{t=0} = \frac{U}{L} \quad \forall z \in [0, L]$$

Ainsi qu'une condition supplémentaire concernant le champ électrique :

$$\int_0^L E(z, t) \cdot dz = U \quad \forall t \in [0, +\infty[$$

D'autre-part, on postule avec Dussauze *et al.*[37] et Carlson[34] que :

$$\mu_{Na}, \mu_{Ag} \gg \mu_o, \text{ et } \mu_o(E_1) = B \frac{\sinh(AE_1)}{E_1} \text{ dans la zone déplétée où } E_1 \text{ est grand}$$

Le rapport μ_{Na}/μ_o influe peu sur l'épaisseur limite de la couche déplétée[37]. Ceci est en accord avec la théorie de Carlson[34] qui suppose que les ions oxygène sont beaucoup moins mobiles et gèrent le mécanisme de formation de la couche déplétée.

L'expression du courant dans la zone de déplétion s'écrit :

$$j = C_o \cdot B \cdot \sinh(A \cdot E_1)$$

D'après Carlson[34] on obtient une zone de déplétion quasi stationnaire dont la profondeur dépend de la distance entre deux sites entre lesquels l'oxygène peut migrer au sein du verre, de la température, et de la concentration en anions mobiles à la surface en contact avec l'anode.

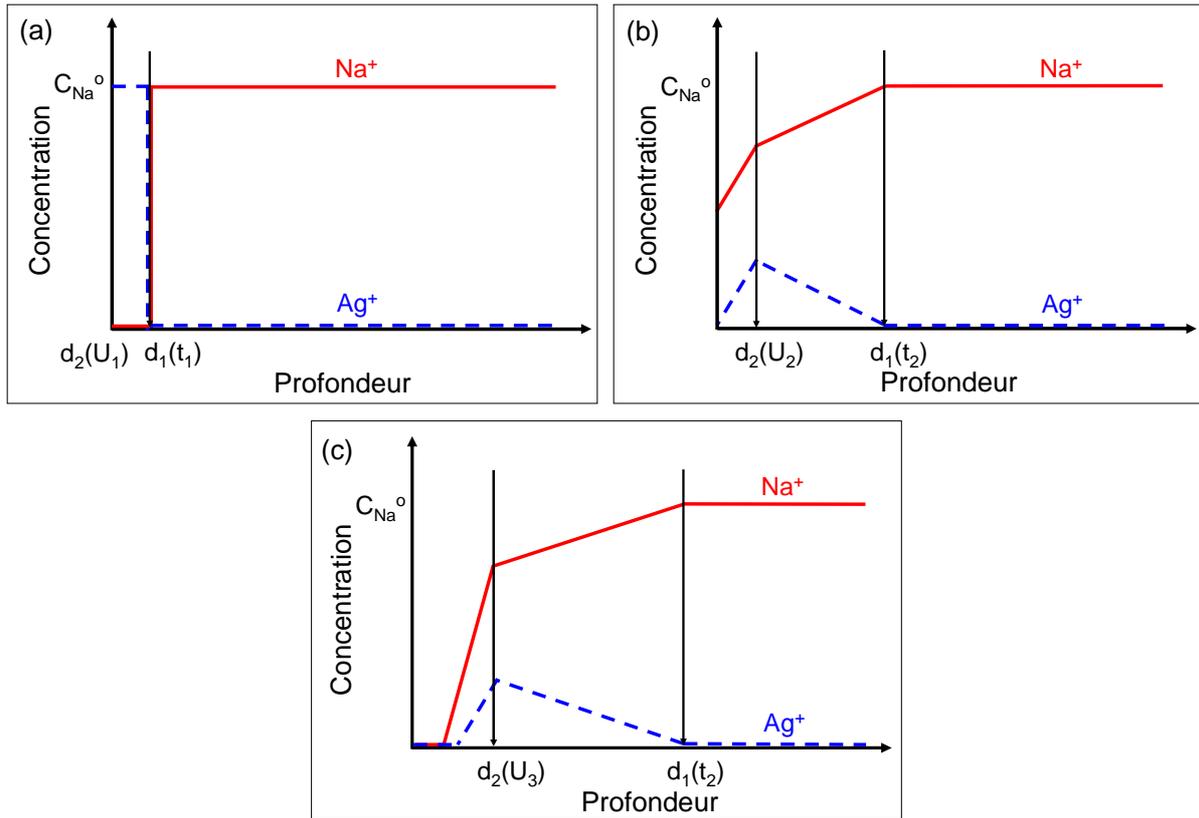


Figure 3.34 : Schéma représentant l'évolution des profondeurs des zones de dissociation (d_2) et d'échange ionique (d_1) en fonction de la tension de polarisation U (a) $U_1 < U_d$ (b) $U_2 > U_d$ (c) $U_3 > U_2$

Ceci est en accord avec les résultats obtenus par microsonde sur les échantillons polarisés à différentes tensions. En effet l'épaisseur de la zone déplétée augmente bien en fonction de la tension (figures 3.15 et 3.16). Ceci peut sembler en désaccord avec ce qui a été observé précédemment par Malakho[8] où la largeur de la zone de déplétion est constante quelle que soit la tension appliquée à un verre BPN42 nu, pendant une durée de 30 mns. A ce niveau là, on doit considérer l'influence, dans la composition, des ions argent beaucoup moins mobiles que les ions sodium. D'après Carlson[34], il faut alors introduire dans le raisonnement la chute de potentiel dans la région de dissociation des ions argent moins mobiles en supplément de la différence de potentiel observée dans la zone de déplétion. Celui-ci peut être appréciable et fortement ralentir la cinétique de formation de la couche déplétée.

La figure 3.16 révèle également une augmentation de la taille de la zone d'échange des cations en fonction de la tension appliquée lors de la polarisation thermique. L'existence de cette zone, en moyenne beaucoup plus large que le zone de substitution créée dans la phase initiale, peut être expliquée par la diffusion thermique qui se produit pendant tout le temps de

la polarisation. Cette diffusion thermique peut également expliquer pourquoi on trouve un peu de sodium à la surface des échantillons polarisés à faible tension $U < 1\text{kV}$. L'augmentation de la taille de cette zone avec la tension U appliquée, peut s'expliquer par la migration des deux cations assistée par le champ dans la zone de bulk, bien que ce champ soit très faible.

7 Propriétés Optiques

7.1 Optique linéaire

Il a été constaté que la polarisation thermique entraîne une diminution non négligeable de l'indice de réfraction dans la zone non linéaire d'un verre borophosphate de sodium et niobium[41]. Le dopage d'un verre par de l'argent est lui un moyen reconnu permettant d'augmenter l'indice de réfraction[6]. Ainsi un intérêt particulier est porté sur l'évolution de l'indice de réfraction. En effet la combinaison de la polarisation thermique et de l'injection d'argent engendre certainement des variations d'indice complexes. Ces profils d'indice sont de plus nécessaires lors de l'interprétation des mesures de signal de second harmonique. Trois méthodes ont été utilisées afin d'estimer le plus efficacement possible les indices de réfraction dans les différentes zones des échantillons.

7.1.1 Méthode de l'angle de Brewster

Les indices de réfraction des verres de la série 2 polarisés à différentes tensions ont été mesurés par la méthode de l'angle de Brewster (*cf* Chapitre 2 §1.2.1). Les mesures ont été réalisées sur la surface du verre coté anode dans la zone polarisée. Un verre non polarisé est pris comme référence. La simulation des résultats est réalisée en prenant comme modèle un matériau composé de deux zones. La première zone correspond au bulk son indice de réfraction est homogène et est estimé à partir des mesures réalisées sur l'échantillon de référence. La deuxième zone représente la zone non linéaire. Les simulations permettent d'obtenir l'indice de réfraction moyen de cette zone ainsi que d'estimer son épaisseur. Les résultats obtenus pour les deux longueurs d'onde utilisées sont reportés dans le tableau suivant.

Tension appliquée	$n_{935} \pm 0.01$	$n_{532} \pm 0.01$	Epaisseur (μm)
0 V (référence)	1.87	1.90	\emptyset
0.5 kV	1.86	1.81	2.17
0.75 kV	1.79	1.75	1.64
1 kV	1.69	1.68	2.50
1.25 kV	1.51	1.59	2.91
1.5 kV	1.64	1.70	3.27
1.75 kV	1.68	1.63	3.29

Tableau 3.7 : Résultats des simulations des mesures d'indice et d'épaisseur de zone par la méthode de l'angle de Brewster

Les résultats obtenus présentent certaines aberrations telles que des dispersions anormales entre l'indice n_{935} et n_{532} . En effet dans le cas des verres BPN42 l'indice mesuré à une longueur d'onde de 935 nm doit être inférieur à celui mesuré à 532 nm. Pour la plupart de nos échantillons cette dispersion n'est pas respectée. Ceci nous amène à considérer ces résultats avec beaucoup de précautions quant à la fiabilité des valeurs obtenues. Cependant il est tout de même possible de constater certaines tendances. Tout d'abord, le traitement de polarisation thermique engendre une diminution de l'indice dans la zone non linéaire d'une épaisseur allant d'environ 1,6 à 3,3 μm . De plus la tension de polarisation influe sur les résultats obtenus. Plus la tension appliquée est élevée plus l'épaisseur de la zone non linéaire augmente et plus l'indice de réfraction moyen de cette zone tend à diminuer.

7.1.2 Ellipsométrie à une longueur d'onde

Afin de compléter les résultats obtenus précédemment des mesures par ellipsométrie ont été réalisées. Trois méthodes d'observation ont été utilisées. La première vise à isoler l'indice de réfraction à la surface du verre coté anode par une mesure locale. La deuxième et la troisième méthode sont réalisées sur la tranche de l'échantillon. La deuxième permet d'obtenir un profil de l'indice depuis l'anode jusqu'à quelques microns en profondeur. La troisième consiste à réaliser une cartographie de l'indice de réfraction.

7.1.2.1 Mesures locales en surface

Les mesures, effectuées à une incidence de 45° , ont été réalisées localement dans une zone permettant d'isoler la réflexion provenant de la surface polarisée des échantillons (*cf* Chapitre 1 §1.2.2.2). Les résultats obtenus à deux longueurs d'onde différentes (533.2 et

969.7 nm) sur la série d'échantillons polarisés à différentes tensions ainsi que pour un verre de référence sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tension appliquée	$n_{969,7} \pm 0.01$	$n_{533,2} \pm 0.01$
0 V (référence)	1,85	1,90
0,5 kV	1,84	1,82
0,75 kV	1,69	1,79
1 kV	1,65	1,70
1,25 kV	1,58	1,64
1,5 kV	1,58	1,63
1,75 kV	1,60	1,61

Tableau 3.8 : Résultats des analyses ellipsométriques sur les échantillons polarisés à différentes tensions

Contrairement aux mesures de Brewster qui permettent d'obtenir un indice moyenné sur toute l'épaisseur de la zone non linéaire, les résultats obtenus par ellipsométrie correspondent à l'indice de la surface du verre dans la zone polarisée. En ce qui concerne la tendance d'évolution des indices en fonction de la tension appliquée, les résultats obtenus semblent en accord avec ceux obtenus par la technique de Brewster. L'indice de la surface polarisée diminue lors de la polarisation thermique et ce phénomène est plus prononcé lorsque la tension est élevée. La dispersion des indices en fonction des longueurs d'onde semble cohérente ainsi les résultats sont certainement plus fiables.

7.1.2.2 Profil en profondeur

Des profils d'indices ont été réalisés en profondeur sur la tranche des échantillons. Ces analyses nécessitent une source présentant une puissance élevée afin de permettre les mesures. Ainsi les analyses sont réalisées au moyen de la source laser opérant à une longueur d'onde de 658 nm et à un angle d'incidence de 58 °. La méthode consiste à découper la surface à analyser en zones rectangulaires successives ($1.5 \times 10 \mu\text{m}^2$) depuis la surface de l'échantillon jusqu'à une profondeur de 16 μm . Les résultats obtenus pour un échantillon polarisé à une tension de 1 kV sont représentés graphiquement dans la figure 3.35.

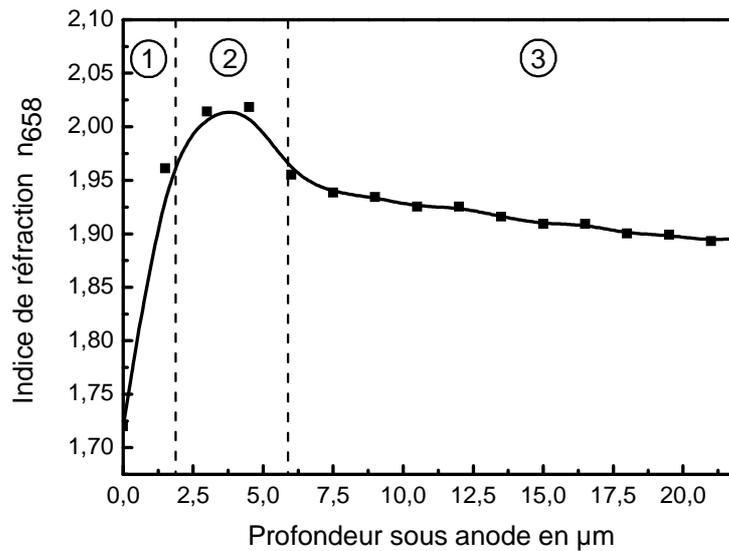


Figure 3.35 : Profil en profondeur de l'indice de réfraction d'un verre BPN42 + Ag polarisé à une tension de 1 kV mesuré par ellipsométrie à une longueur d'onde $\lambda = 658 \text{ nm}$

Ces résultats montrent clairement que le profil d'indice est complexe. En effet, on peut constater que l'indice de réfraction à la surface de l'échantillon est effectivement inférieur à celui mesuré dans le bulk sur une zone d'une épaisseur d'environ $1,5 \mu\text{m}$ (zone 1 figure 3.35). Cependant l'indice augmente ensuite fortement jusqu'à une valeur proche de 2 pour une profondeur comprise entre $\sim 2 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$ (zone 2 figure 3.35). Cette valeur d'indice concorde avec celle obtenue pour un verre borophosphate de sodium et niobium dopé à l'argent[6]. La valeur de l'indice diminue ensuite doucement jusqu'à atteindre la celle du bulk pour une profondeur d'environ $10 \mu\text{m}$ (zone 3 figure 3.35).

Les résultats de microsonde X permettent d'affirmer que la zone présentant un fort indice (entre $2 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$) correspond à celle où l'argent est en plus grande quantité.

7.1.2.3 Cartographies d'indices

Afin de visualiser de manière différente l'évolution de l'indice de réfraction dans le verre des cartographies sont réalisées. Les analyses sont effectuées sur la tranche des échantillons dans une zone comprenant la zone non linéaire ainsi qu'une grande partie du bulk. Afin d'effectuer cette analyse les lames de verre sont découpées, coulées dans de la résine puis polies. Ce polissage engendre une dégradation des échantillons à l'interface résine/verre. Ainsi, le bord des échantillons n'est pas parfaitement net, les premiers microns sont légèrement rognés de manière irrégulière. La figure 3.36 montre les résultats obtenus sur les échantillons polarisés à une tension de 1 kV et 1,75 kV.

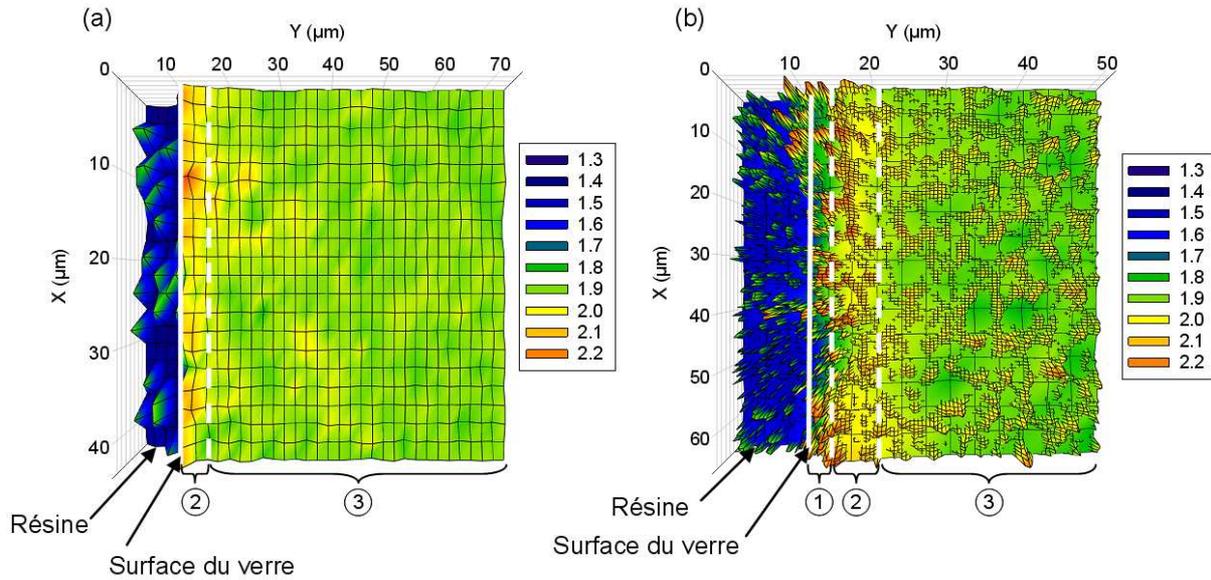


Figure 3.36 : Cartographies d'indice obtenues par ellipsométrie sur la tranche des échantillons polarisés à 1 kV (a) et 1,75 kV (b)

La résolution des cartographies n'est pas suffisante pour observer correctement et avec précision la diminution de l'indice dans la zone non linéaire des verres polarisés à faible tension. Cependant lorsque cette zone est suffisamment grande cette diminution est observable (zone 1 figure 3.36 (b)). Ces résultats confirment bien les observations faites à partir des profils en profondeur. L'indice de réfraction est lié à la composition locale du verre. Ainsi dans la zone de déplétion on constate une légère diminution de l'indice (zone 1) et contrairement dans la zone de substitution une augmentation de l'indice est constatable (zone 2). La taille de la zone d'augmentation d'indice augmente d'ailleurs en fonction de la tension appliquée.

7.1.3 Micro-infrarouge

Les spectres de réflectance sont enregistrés dans la zone polarisée des échantillons. Afin de modéliser les multi-réflexions liées à la présence de plusieurs couches dans notre matériau un modèle présentant trois couches est choisi (cf Chapitre 2 §1.2.3). Les résultats de microsonde ainsi que ceux d'ellipsométrie permettent d'obtenir des premières estimations des paramètres de simulation, c'est-à-dire la taille ainsi qu'une estimation de l'indice de réfraction des différentes couches. Ces différents paramètres sont alors ajustés durant les simulations afin de coller au mieux possible avec les données expérimentales.

La figure suivante (figure 3.37) représente le spectre de réflectance obtenu pour un échantillon BPN42 + Ag polarisé thermiquement avec une tension de 1 kV ainsi que le spectre simulé.

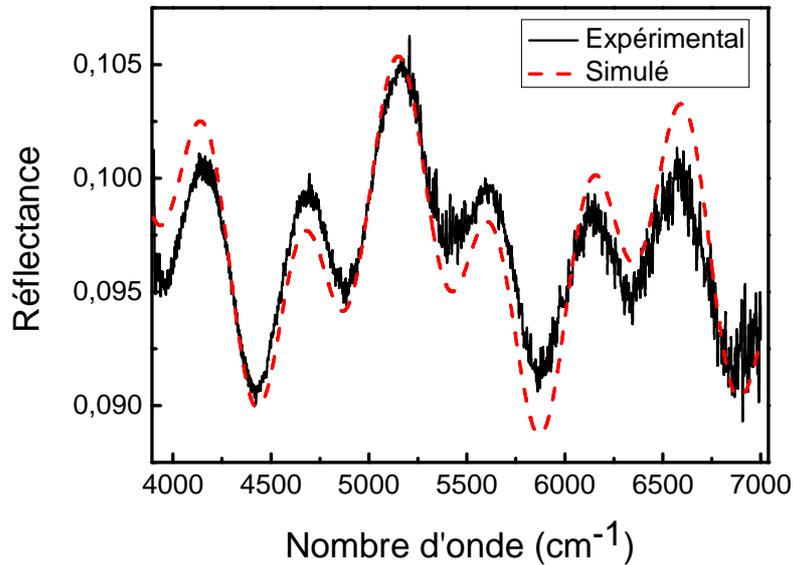


Figure 3.37 : Spectre de réflectance micro-IR d'un BPN42+ Ag polarisé à 1 kV et spectre simulé

Les paramètres de simulation influent fortement sur les intensités des oscillations ainsi que sur leur fréquence. Il n'est donc pas évident de trouver les paramètres idéaux. Le modèle finalement choisi propose un spectre corrélant relativement bien avec le spectre expérimental. De plus les paramètres sont en adéquation avec les résultats des analyses précédentes (microsonde et ellipsométrie). Ainsi les paramètres choisis correspondent à un modèle composé de quatre zones. La première couche permet de donner la forme générale du spectre simulé, elle présente une épaisseur de 107 nm dans laquelle l'indice de réfraction diminue ($n_{658} \approx 1,89$). La deuxième d'environ 2 μm présente un indice proche de celui du bulk ($n_{658} \approx 1,916$) et la troisième couche comprise entre 2 et 5,3 μm en profondeur a un indice moyen plus élevé ($n_{658} \approx 1,95$). Ces deux couches permettent d'obtenir la période ainsi que l'intensité des oscillations. Enfin la quatrième couche correspond au bulk. L'indice de réfraction du bulk est lui fixé au moyen des analyses précédentes à $n_{658} \approx 1,92$.

Ces résultats permettent ainsi de tracer le profil de l'indice de réfraction en profondeur depuis la surface du verre coté anode jusqu'au bulk pour une longueur d'onde de 658 nm (figure 3.38).

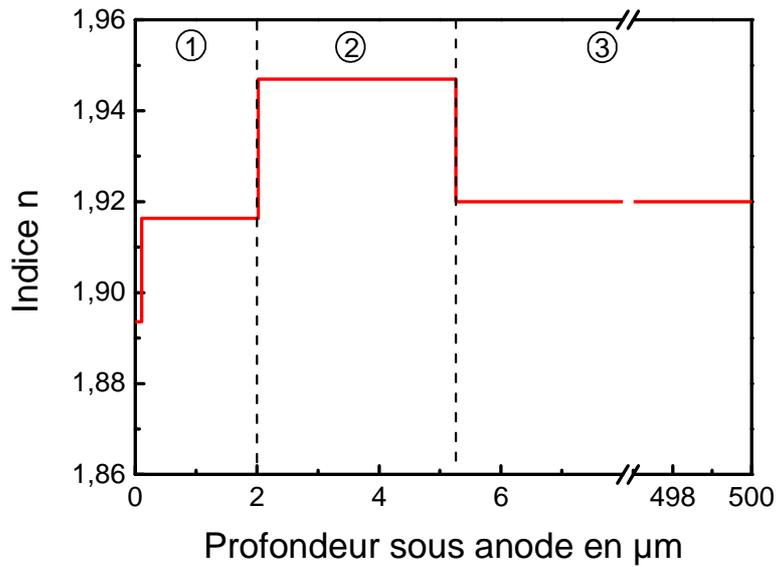


Figure 3.38 : Profil de l'indice de réfraction, n_{658} , du verre polarisé à 1 kV depuis l'anode jusqu'au bulk par simulation des résultats μIR

Le profil d'indice obtenu par cette simulation est similaire à celui mesuré par ellipsométrie (figure 3.35). Les valeurs d'indice correspondent à des moyennes sur chaque zone cependant la valeur obtenue sur la zone 1 ne coïncide pas parfaitement.

7.1.4 Discussion

Les différentes techniques destinées à mesurer l'indice de réfraction montrent que celui-ci présente un profil en profondeur qui n'est pas simple dans le cas de verres BPN42 + Ag polarisés thermiquement.

Les mesures effectuées par Brewster et par ellipsométrie sur la surface des échantillons confirment cependant une diminution progressive de l'indice dans la zone polarisée en surface. Cette diminution semble s'accroître avec la tension de polarisation appliquée. Ainsi plus la tension appliquée lors du procédé de polarisation thermique est élevée et plus l'indice mesuré est bas. De plus une dispersion de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ est constatée entre les indices mesurés à 969 nm et 533 nm en ellipsométrie.

Les analyses réalisées en ellipsométrie sur la tranche des échantillons montrent clairement un profil d'indice plus complexe que dans le cas de verres BPN42 polarisés thermiquement. En effet dans notre cas l'injection d'argent engendre une augmentation de

l'indice de réfraction comme cela avait été suggéré lors de l'interprétation des spectres de différences μ Raman dans la zone de substitution (cf §5.2.2). Ainsi les profils en profondeur ainsi que les cartographies réalisées mettent en évidence un profil complexe présentant une première zone de diminution d'indice suivie d'une zone dans laquelle l'indice est plus élevé que dans le reste du verre. Cependant la résolution spatiale de ce type d'analyse n'est pas assez bonne pour caractériser et surtout localiser efficacement ces variations.

La corrélation des résultats obtenus par ellipsométrie et par microsonde permet de créer un modèle de base afin de simuler le phénomène de multi-réflexions observé en micro-infrarouge.

Après affinement de ce modèle les résultats simulés correspondent relativement bien avec les spectres obtenus expérimentalement. Le profil d'indice ainsi obtenu est en adéquation avec le profil d'indice observé par ellipsométrie sur la tranche des échantillons.

Les différents échantillons présentent ainsi trois zones distinctes :

- La première zone est située directement sous l'anode et présente une diminution d'indice. La taille de cette zone augmente en fonction de la tension de polarisation thermique. En effet, cette diminution est directement liée à la création d'une zone de déplétion. Dans cette zone le départ en ions sodium conduit à une diminution de la densité du matériau engendrant la diminution d'indice.

- La deuxième zone présente un indice de réfraction plus élevé que celui du bulk. La taille de cette zone est également liée à la tension de polarisation thermique. Cette zone correspond à celle dans laquelle les ions argent substituent partiellement les ions sodium. L'argent étant plus polarisable que le sodium, l'indice de réfraction augmente donc de manière non négligeable dans cette zone.

- La troisième zone correspond au bulk du verre. Au sein de cette zone, le matériau n'a subi aucune modification. L'indice de réfraction y est donc constant.

Ce modèle sera ainsi retenu pour les simulations des franges de Maker sur l'échantillon polarisé avec une tension de 1 kV.

7.2 Optique non linéaire : Méthode des franges de Maker

Les mesures ont été réalisées en transmission dans la zone située sous l'anode sur la surface des échantillons polarisés à différentes tensions.

7.2.1 Méthode semi quantitative

Afin d'observer l'effet de la tension sur la génération du signal de second harmonique l'intensité du signal $I_{2\omega}$ enregistré en polarisation PP a été normalisée. Les courbes $I_{2\omega}/I_{\omega}^2$ ont été tracées en fonction de l'angle du faisceau incident pour tous les échantillons (figure 3.39). En effet, l'intensité du signal de second harmonique généré $I_{2\omega}$ est proportionnel à I_{ω}^2 comme le décrit la relation suivante (équation 1.12).

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2}{8\epsilon_0 c^3} \cdot \frac{|\chi_{eff}^{(2)}|^2}{n_{\omega}^2 \cdot n_{2\omega}} \cdot I_{\omega}^2 \cdot L^2 \cdot \sin^2(\Delta k \cdot L / 2)$$

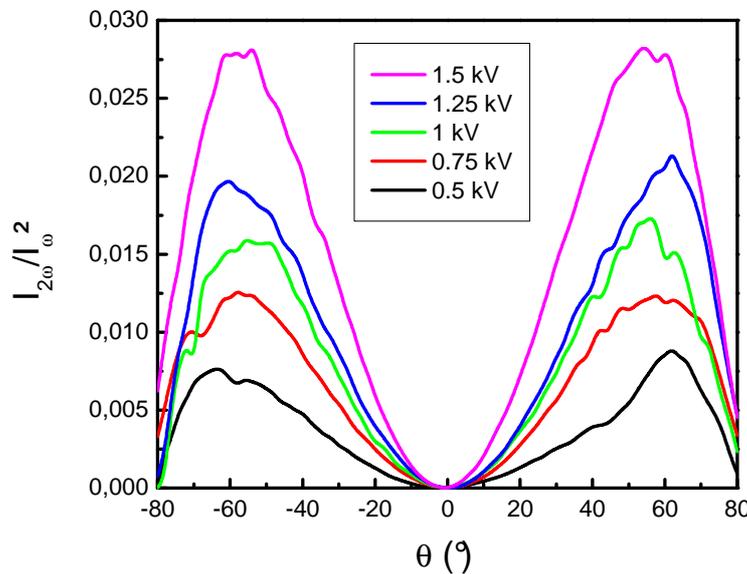


Figure 3.39 : Comparaison de l'intensité du signal de second harmonique en franges de Maker enregistrée en polarisation PP et normalisée ($I_{2\omega}/I_{\omega}^2$) pour les verres polarisés à différentes tensions

L'observation de la figure ci-dessus montre tout d'abord que pour chaque échantillon le signal de second harmonique généré atteint une intensité maximale pour un angle proche de 60° . Cependant la tension de polarisation a une influence évidente sur l'intensité du signal. En effet plus la tension est élevée et plus le signal de second harmonique généré est intense. Afin d'améliorer la quantité d'informations acquises par les mesures, le signal de second harmonique est enregistré en configuration dite Ψ -P (figure 3.40). La position de l'échantillon est ainsi fixée à un angle présentant un signal GSH maximum et c'est la polarisation du faisceau incident qui varie d'un angle Ψ (de 0 à 180°).

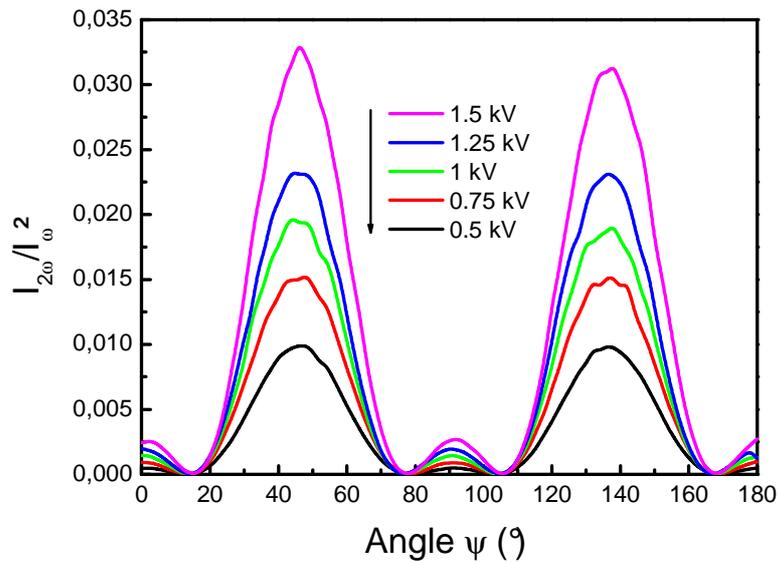


Figure 3.40 : Comparaison de l'intensité du signal de second harmonique enregistrée en polarisation ΨP et pour les verres polarisés à différentes tensions

Pour chaque échantillon les intensités normalisées maximales sont reportées en fonction de la tension de polarisation dans la figure 3.41.

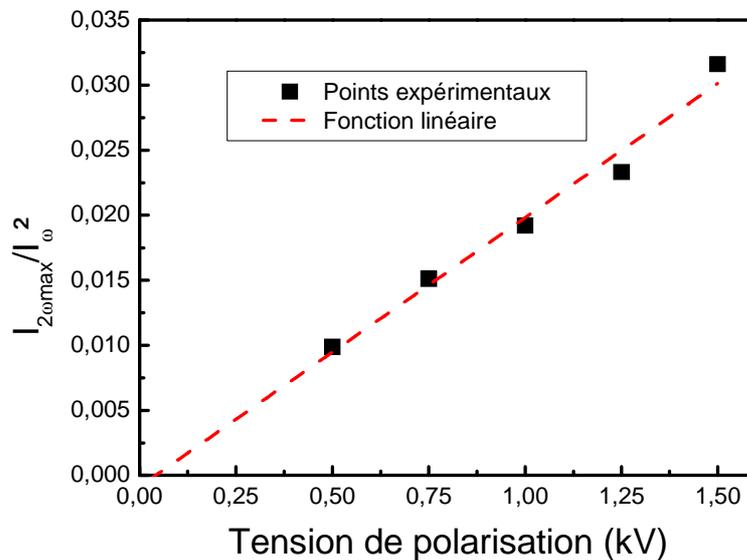


Figure 3.41 : Intensité du signal de second harmonique maximale normalisée ($I_{2\omega}/I_{\omega}^2$) en fonction de la tension de polarisation

Pour les différentes tensions de polarisation étudiées, on peut constater que l'intensité du signal de second harmonique normalisée augmente de manière linéaire en fonction de la tension appliquée lors de la polarisation.

$$I_{2\omega} \propto (\chi^{(2)})^2 \text{ et } \chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E \text{ avec } E = \sqrt{\frac{2C_o eV}{\epsilon}}$$

$$\text{D'où } I_{2\omega} \propto V$$

Les résultats obtenus sont bien en accord avec la théorie pour laquelle l'intensité du signal de second harmonique est bien reliée de manière linéaire à la tension appliquée lors du procédé de polarisation thermique.

Cette constatation concorde avec des études antérieures qui démontraient une évolution similaire du signal généré en fonction de la tension[42, 26].

Cependant ces travaux mettaient également en évidence l'existence d'une tension seuil, d'environ 1 kV pour des échantillons de 1 mm d'épaisseur, à partir de laquelle la polarisation est initiée. Un plus grand nombre d'expériences, notamment à des tensions plus faibles, aurait permis d'identifier ou non l'existence de cette tension seuil. Dans cette étude, les échantillons font 500 μm d'épaisseur et l'existence d'une tension seuil n'est pas nettement observée même si la droite des moindres carrés ne passe pas exactement par zéro.

Cependant l'épaisseur L des échantillons est un paramètre qui influe sur la dynamique de formation de non linéarité[43]. En effet lorsque L diminue, le champ électrique E existant dans l'échantillon au début du processus de polarisation (à $t = 0$) augmente. Ainsi l'épaisseur influencerait directement sur le temps nécessaire à la formation de la charge d'espace.

$$E(t=0) = \frac{V}{L}$$

Le champ appliqué lors de la polarisation joue un rôle prépondérant dans l'initiation des mouvements ioniques. La mobilité μ_0 des porteurs de charges négatives (ions oxygène) est dépendante du champ appliqué pendant le procédé de polarisation thermique. En effet, le champ appliqué doit permettre d'atteindre une énergie de l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation des ions négatifs afin d'initialiser les mouvements ioniques[37].

$$\mu_o(E_1) = \mu_o^0 \frac{\sinh(AE_1)}{E_1} \text{ (cf §6.1)}$$

μ_o^0 : Mobilité des ions oxygène sous faible champ

Si le champ $E(t=0)$ est faible et que l'énergie obtenue n'est pas comparable à l'énergie d'activation, cela implique une mobilité μ_0 trop basse pour amorcer le processus de départ en oxygène. Ceci pourrait également expliquer les résultats obtenus sur certains échantillons de la première série. La mobilité ionique de l'oxygène n'était pas suffisante. Une légère injection d'ions Ag^+ venant substituer des ions Na^+ était seulement observable.

7.2.2 Méthode quantitative

Dans le cas des BPN42 la dispersion d'indice induit une longueur de cohérence de l'ordre de $5,22 \mu\text{m}$. Cette longueur de cohérence est supérieure à l'épaisseur de la zone de déplétion ($\sim 2 \mu\text{m}$) présentant un signal de second harmonique observé par μGSH . Les courbes obtenues en faisant varier l'angle d'incidence θ (PP et SP) ne présentent en réalité qu'une partie d'une frange d'interférence et ne permettent pas d'évaluer l'épaisseur de la zone non linéaire. Les courbes présentent cependant un maximum d'intensité $I_{2\omega}$ pour un angle proche de 60° suivi d'une descente d'intensité aux grands angles. Cette forme de courbe est liée à l'atténuation aux grands angles de l'intensité du faisceau fondamental transmis. En effet l'intensité de l'onde transmise présente une dépendance angulaire du coefficient de transmission en lumière polarisée.

Les données ci-dessous (figure 3.42) regroupent des analyses réalisées en faisant varier l'angle incident (figure 3.42(a) et 3.42(b)) ainsi que des analyses à angle fixe en faisant varier la polarisation incidente (figure 3.42(c) et 3.42(d)). L'ensemble de ces données est simultanément pris en compte lors de la simulation de ces résultats. Cette simulation se fait au moyen d'un modèle optique développé par Vincent Rodriguez permettant de traiter des données d'ellipsométrie généralisée[44].

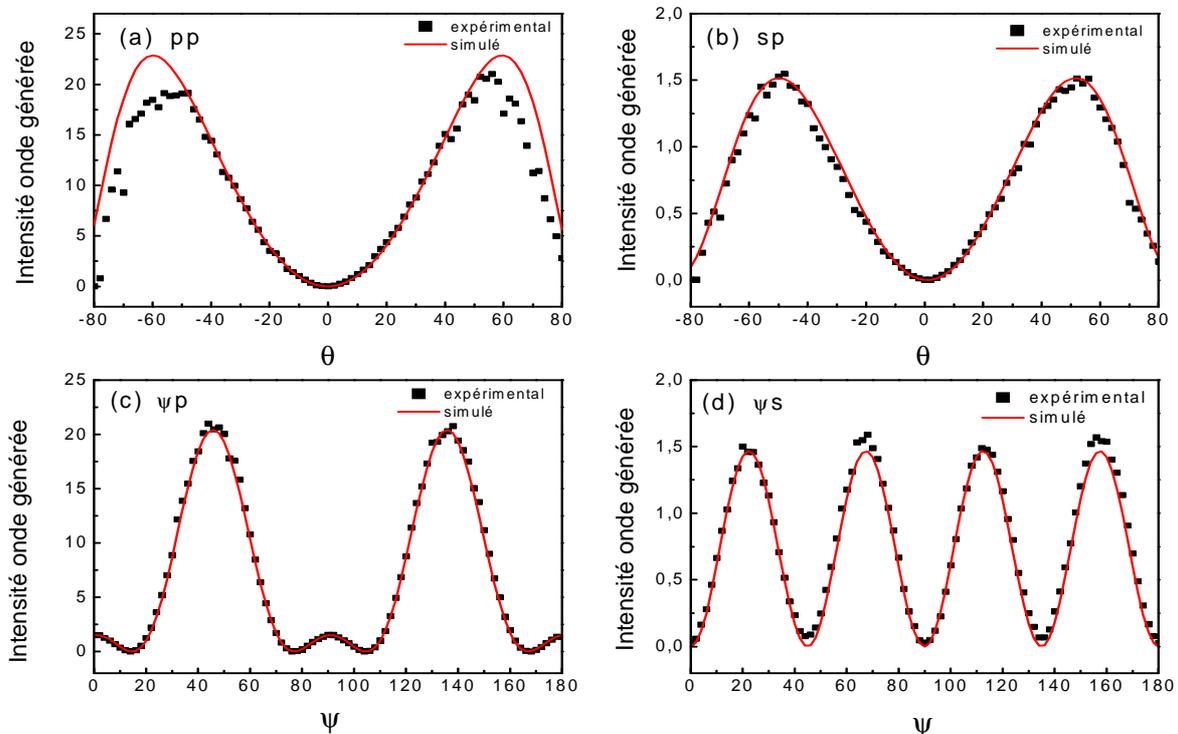


Figure 3.42 : Simulations des franges de Maker d'un verre BPN42 + Ag polarisé à une tension de 1 kV par un modèle présentant deux couches d'indice constant

Différents modèles sont testés pour l'échantillon polarisé à une tension de 1 kV en se basant sur les résultats obtenus lors des mesures des indices de réfraction, de la localisation du signal de second harmonique par μ GSH ainsi que des analyses quantitatives par microsonde.

- Le premier modèle inspiré de celui utilisé dans le cas des verres BPN42 polarisés thermiquement est un modèle à deux couches composé du bulk et d'une couche présentant des propriétés optiques non linéaires[1]. Ces deux zones présentent les mêmes indices de réfraction ainsi que la même dispersion ($n_{935} = 1.90$, $n_{532} = 1.85$). La valeur du $\chi^{(2)}$ obtenue est de $2,4 \pm 0,2$ pm/V sur une zone de $2,2 \pm 0,5$ μ m dans le cas du verre polarisé avec une tension de 1 kV. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus sur des verres BPN42 polarisés thermiquement[1].

- Afin de rapprocher notre modèle optique de la réalité, une couche d'environ 3 μ m et présentant une augmentation d'indice ($n_{935} = 2,0$ et $n_{532} = 1,95$) est ajoutée juste après la couche non linéaire de 2,2 μ m. Cette couche correspond à la zone de substitution et ne présente donc aucun signal de second harmonique. Les résultats obtenus sont alors similaires à ceux obtenus précédemment.

- Un troisième modèle a été testé en modélisant, comme les analyses μ IR et ellipsométrique le suggèrent, une diminution de l'indice de réfraction dans la zone non linéaire. Deux couches sont alors représentées. La première couche dans laquelle les indices de réfraction sont $n_{935} = 1,70$ et $n_{532} = 1,65$ présente des propriétés optiques non linéaires. La seconde est elle attribuée au bulk et présente les mêmes indices que précédemment ($n_{935} = 1,90$, $n_{532} = 1,85$). Ce modèle n'améliore pas la qualité des simulations. La taille de la zone non linéaire obtenue est de $2,2 \pm 0,5$ μ m cependant la valeur du $\chi^{(2)}$ obtenue est plus faible ($1,6 \pm 0,2$ pm/V).

Les résultats obtenus par ces différents modèles sont du même ordre de grandeur. Cependant on peut constater que l'indice de réfraction de la première couche joue un rôle important sur la valeur du $\chi^{(2)}$. Le troisième modèle tenant compte de la diminution d'indice dans la zone présentant des propriétés non linéaires représente plus fidèlement l'influence du procédé de polarisation thermique sur les propriétés du matériau analysé. La valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux ainsi que l'épaisseur de la zone associée semblent donc plus fiables.

8 Conclusion

L'injection d'argent par polarisation thermique a été étudiée dans des verres borophosphates de sodium et niobium (BPN42). Ces verres sur lesquels le traitement de polarisation avait déjà été étudié dans le cadre d'une thèse offrent la possibilité d'injecter des ions argent à partir d'une couche métallique déposée sur la surface du verre coté anode.

Durant ces travaux un intérêt a tout d'abord été porté sur les migrations ioniques ayant lieu au sein du matériau durant le procédé de polarisation.

Dans le cas des verres BPN42 + Ag, ces mouvements se font en plusieurs étapes. Tout d'abord la couche d'argent métallique est ionisée sous l'effet du champ électrique fort. Ce dernier engendre la pénétration des ions argent dans le matériau qui viennent alors substituer les ions sodium. L'échange ionique se produit dans une zone située dans les tout premiers microns sous la surface du verre coté anode. Ce mécanisme très rapide se produit dès l'initiation du procédé de polarisation. Le procédé de polarisation se faisant à une température permettant la mobilité ionique, les ions argent peuvent alors diffuser thermiquement sur une zone plus large. Ensuite si la tension appliquée aux bornes du matériau est suffisante, une zone de dissociation est créée en surface et se propage vers l'intérieur jusqu'à stabilisation à une profondeur de 2 à 3 μm suivant la tension. Cette zone est le berceau d'une libération des ions mobiles O^- et Na^+ et initie donc leur migration sous l'effet du champ électrique. Les cations (Na^+ et Ag^+) se déplacent ainsi vers la cathode tandis que les anions (O^-) se dirigent vers l'anode.

Ces mécanismes de migrations ioniques conduisent à la formation de deux zones distinctes observées en microsonde. La première située directement sous l'anode est une zone de déplétion cationique pouvant atteindre une profondeur allant jusqu'à 3 μm . La seconde est une zone de substitution dans laquelle l'argent remplace partiellement le sodium. Elle est située juste après la zone de déplétion jusqu'à une profondeur pouvant dépasser les 10 μm .

Des analyses réalisées en spectroscopie vibrationnelle ont permis de montrer que les migrations ioniques conduisent à des modifications structurales localisées dans la zone de déplétion cationique. En effet pour libérer les ions Na^+ et O^- participant aux migrations le réseau vitreux se réorganise. La distorsion des octaèdres NbO_6 du réseau niobate 3D, l'allongement des chaînes phosphatées mais également la présence d'oxygène moléculaire ont notamment été constatés. Ces modifications structurales sont similaires à celles observées dans le cas des verres BPN42 pur. Il a également été constaté que la substitution des ions

sodium par des ions argent semble avoir une légère influence sur la structure locale du matériau. Cependant ces modifications structurales n'ont pas clairement été identifiées.

Les analyses μ GSH ont permis d'observer mais également de localiser la présence de signal de second harmonique. La combinaison des analyses μ Raman/ μ GSH, réalisées dans la même zone, montre de manière indiscutable que la couche dans laquelle des modifications structurales sont constatées correspond à celle présentant un signal de second harmonique. Cette zone correspond donc à celle dans laquelle on peut observer la déplétion cationique. Le signal de second harmonique généré provient donc bien d'un champ électrique interne qui engendre un $\chi_{eff}^{(2)}$.

L'injection d'argent n'apporte donc pas de différences significatives dans les mécanismes mis en jeu lors de la polarisation thermique cependant sa présence dans le verre conduit à des profils d'indice exotiques. Dans le cas des verres BPN42 polarisés une simple diminution d'indice est constatée dans la zone non linéaire. Dans notre cas l'injection d'argent engendre une augmentation de l'indice notamment dans la zone de substitution présentant une forte concentration en argent. Ces variations d'indice pourraient éventuellement être optimisées et contrôlées de manière plus précise afin de réaliser des guides d'onde.

Il est important de constater que l'injection d'argent durant le procédé de polarisation thermique n'influe pas sur l'efficacité de la génération de second harmonique. En effet pour un échantillon polarisé avec une tension de 1 kV la méthode des franges de Makers permet d'estimer le $\chi^{(2)}$ à une valeur de 2,2 pm/V ce qui est proche des résultats obtenus sur les BPN42 bruts.

Enfin, durant cette étude une attention particulière a été portée sur l'influence de la tension appliquée durant le procédé de polarisation thermique de verres BPN42 + Ag. Ainsi des traitements de polarisations ont été réalisés à différentes tensions (0,5 kV ; 0,75 kV ; 1 kV, 1,25 kV et 1,75 kV). Ce paramètre joue un rôle important dans les mécanismes de migration ionique. Plus la tension appliquée est élevée et plus les tailles des zones de déplétion cationique ainsi que de substitution sont grandes. Cette constatation est en désaccord avec les résultats obtenus par Malakho lors de son étude des paramètres de polarisation de verres BPN43[8]. L'introduction d'argent pourrait ainsi avoir un rôle sur la cinétique de migration. L'intensité du signal de second harmonique généré est également liée de manière linéaire à la tension appliquée lors du procédé de polarisation. Dans notre cas et contrairement à certains travaux de la littérature aucune tension seuil permettant d'assurer

l'efficacité de procédé de polarisation n'a été mise en évidence. Dans notre cas il semble seulement nécessaire d'appliquer une tension supérieure à l'énergie de dissociation.

L'injection d'argent par polarisation thermique pourrait donc présenter des intérêts en ce qui concerne la conception de guides d'onde mais elle offre également la possibilité de réaliser des polarisations avec anode structurée en contrôlant l'architecture du dépôt d'argent métallique.

- [1] M. Dussauze, *Génération de second harmonique dans des verres borophosphate de sodium et niobium par polarisation thermique*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2005.
- [2] M. Dussauze, E. Fargin, A. Malakho, V. Rodriguez, T. Buffeteau, and F. Adamietz, "Correlation of large shg responses with structural characterization in borophosphate niobium glasses," *Optical Materials*, vol. 28, pp. 1417–1422, Sept. 2006.
- [3] M. Dussauze, E. Fargin, V. Rodriguez, A. Malakho, and E. Kamitsos, "Enhanced raman scattering in thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, pp. 083532–5, Apr. 2007.
- [4] M. Dussauze, E. I. Kamitsos, E. Fargin, and V. Rodriguez, "Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium and niobium borophosphate glasses," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 14560–14566, Oct. 2007.
- [5] X. Prieto and J. Liñares, "Increasing resistivity effects in field-assisted ion exchange for planar optical waveguide fabrication," *Opt. Lett.*, vol. 21, pp. 1363–1365, Sept. 1996.
- [6] E. Fargin, J. Soulie, T. Cardinal, M. Lahaye, V. Rodriguez, M. Couzi, and F. Adamietz, "Second-harmonic generation of thermally poled silver doped sodoborophosphate glasses," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, pp. 023105–6, Jan. 2009.
- [7] T. Cardinal, *Propriétés optiques non linéaires des verres borophosphates de titane ou de niobium*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 1997.
- [8] A. Malakho, *Second order optical nonlinearity in the crystals, glasses and glass-ceramic oxides containing vanadium and niobium*. PhD thesis, University of Bordeaux 1 and Moscow State University, 2006.
- [9] J. F. Duceil, J. J. Videau, D. Gonbeau, and G. Pflister-Guillouzo, "X-ray photoelectron spectra of sodium borophosphate glasses," *Physics and chemistry of glasses*, vol. 36, no. 6, pp. 247–252, 1995.
- [10] A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois-Duyckaerts, and Tarte *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 28, p. 207–219, 1991.
- [11] A. M. Efimov, "IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the $2\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ join (Me being Na and Li)," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 209, pp. 209–226, Feb. 1997.
- [12] G. Rachkovskaya and N. Bobkova, "Semiconducting niobate-phosphate glasses. structure and properties," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 90, pp. 617–620, Feb. 1987.
- [13] H. Gao, Z. Wang, and S. Wang *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 112, p. 332, 1989.
- [14] B. Mihailova, I. Savatinova, I. Savova, and L. Konstantinov, "Modeling of raman spectra of H:LiNbO_3 ," *Solid State Communications*, vol. 116, pp. 11–15, Aug. 2000.
- [15] G. T. Stranford and R. A. Condrate, "The vibrational spectra of $\alpha\text{-MoPO}_5$ and $\alpha\text{-NbPO}_5$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 52, pp. 248–253, May 1984.
- [16] G. T. Stranford and R. A. Condrate, "The infrared and raman spectra of $\beta\text{-TaPO}_5$ and $\beta\text{-NbPO}_5$," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 3, pp. 303–306, Apr. 1984.
- [17] A. M. Efimov, "Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 253, pp. 95–118, Aug. 1999.
- [18] A. A. McConnell, J. S. Aderson, and C. N. R. Rao, "Raman spectra of niobium oxides," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 32, no. 5, pp. 1067–1076, 1976.
- [19] E. Husson and Y. Repelin, "Etude par spectroscopie vibrationnelle des niobates de sodium et d'argent de structure perovskite," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 40, no. 3, pp. 315–321, 1984.
- [20] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, M. A. Karakassides, G. D. Chryssikos, and H. Jain, "Raman and infrared structural investigation of $x\text{Rb}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{GeO}_2$ glasses," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, pp. 11755–11765, Jan. 1996.

- [21] E. I. Kamitsos, Y. D. Yiannopoulos, H. Jain, and W. C. Huang, "Far-infrared spectra of alkali germanate glasses and correlation with electrical conductivity," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 9775–, Oct. 1996.
- [22] V. Nazabal, *Génération de Second Harmonique dans des verres oxydes polarisés thermiquement*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 1999.
- [23] R. A. Myers, N. Mukherjee, and S. R. J. Brueck, "Large second-order nonlinearity in poled fused silica," *Opt. Lett.*, vol. 16, pp. 1732–1734, Nov. 1991.
- [24] X.-C. Long, R. A. Myers, and S. R. J. Brueck, "Measurement of the linear electro-optic coefficient in poled amorphous silica," *Opt. Lett.*, vol. 19, pp. 1819–1821, Nov. 1994.
- [25] N. Mukherjee, R. A. Myers, and S. R. J. Brueck, "Dynamics of second-harmonic generation in fused silica," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 11, pp. 665–668, Apr. 1994.
- [26] Y. Quiquempois, N. Godbout, and S. Lacroix, "Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity," *Phys. Rev. A*, vol. 65, pp. 043816, P. 1–14, Apr. 2002.
- [27] N. Godbout and S. Lacroix, "Characterization of thermal poling in silica glasses by current measurements," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 316, pp. 338–348, Feb. 2003.
- [28] M. Dussauze, O. Bidault, E. Fargin, M. Maglione, and V. Rodriguez, "Dielectric relaxation induced by a space charge in poled glasses for nonlinear optics," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, pp. 034905–7, Aug. 2006.
- [29] J. Volger *Prog. Semicond.*, vol. 4, p. 209, 1960.
- [30] A. Malakho, E. Fargin, A. Delestre, C. Andre, T. Cardinal, M. Lahaye, V. Rodriguez, M. Couzi, F. Adamietz, L. Canioni, and A. Royon, "Second-harmonic generation in sodium and niobium borophosphate glasses after poling under field-assisted silver ions anodic injection," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, pp. 053114–4, Sept. 2008.
- [31] M. Martin, J. J. Videau, L. Canioni, F. Adamietz, L. Sarger, and G. Le Flem, "Planar waveguides formed by $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ ion exchange in nonlinear optical glasses: Diffusion and optical properties," *Appl. Opt.*, vol. 39, pp. 435–440, Jan. 2000.
- [32] A. Lipovskii and V. Zhurikhina, "Is it possible to use ion exchange in glasses for producing effective diffraction gratings?," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, pp. 3784–3788, Dec. 2005.
- [33] T. M. Proctor and P. M. Sutton, "Static space-charge distributions with a single mobile charge carrier," *J. Chem. Phys.*, vol. 30, pp. 212–220, Jan. 1959.
- [34] D. E. Carlson, "Ion depletion of glass at a blocking anode I-II," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, pp. 291–300, 1974.
- [35] D. E. Carlson, K. W. Hang, and G. F. Stockdale, "Electrode "polarization" in alkali containing glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, pp. 337–341, 1972.
- [36] D. E. Carlson, "Anodic proton injection in glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 57, pp. 461–466, 1974.
- [37] M. Dussauze, V. Rodriguez, A. Lipovskii, M. Petrov, C. Smith, K. Richardson, T. Cardinal, E. Fargin, and E. I. Kamitsos, "How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass?," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 12754–12759, July 2010.
- [38] G. Guimbretière, M. Dussauze, V. Rodriguez, and E. I. Kamitsos, "Correlation between second-order optical response and structure in thermally poled sodium niobium-germanate glass," *Appl. Phys. Lett.*, accepted.
- [39] A. Flambard, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, J.-P. Amoureux, and J.-J. Videau, "Solid-state NMR study of mixed network sodium-niobium phosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 345-346, pp. 75–79, Oct. 2004.

- [40] A. Le Calvez, *Etude par les méthodes d'optique non linéaires de milieux semi-organisés (cristaux liquides et films Langmuir Blodgett) et amorphes (verres polés)*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 1997.
- [41] M. Dussauze, E. Kamitsos, E. Fargin, and V. Rodriguez, "Refractive index distribution in the non-linear optical layer of thermally poled oxide glasses," *Chemical Physics Letters*, vol. 470, pp. 63–66, Feb. 2009.
- [42] J. Xu, X. Lu, H. Chen, L. Liu, W. Wang, C. Zhu, and F. Gan, "Second harmonic generation investigation on electric poling effects in fused silica," *Optical Materials*, vol. 8, pp. 243–247, Nov. 1997.
- [43] A. Kudlinski, *Etude des non-linéarités d'ordre deux créées dans les verres de silice par poling thermique*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.
- [44] V. Rodriguez and C. Sourisseau, "General maker-fringe ellipsometric analyses in multilayer nonlinear and linear anisotropic optical media," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, pp. 2650–2664, Nov. 2002.

IV. Structuration du signal de second harmonique

IV. Structuration du signal de second harmonique.....	153
1 Introduction	156
2 Structuration du dépôt d'argent par ablation laser.....	157
2.1 Ablation laser	157
2.1.1 Principe de base.....	157
2.1.2 Conditions expérimentales	158
2.2 Combinaison de la méthode d'ablation et de la polarisation thermique	160
3 Mesure du signal de Second Harmonique.....	161
3.1 Profil du signal de Second Harmonique en surface	161
3.2 Profil du signal de Second Harmonique en profondeur	163
3.3 Etude du signal de second harmonique pour différentes polarisations	164
3.3.1 Analyses en polarisation sur la surface de l'échantillon	165
3.3.2 Analyses en polarisation sur la tranche de l'échantillon	166
4 Analyses de composition atomique	169
5 Discussion et perspectives	171
6 Conclusion.....	175

1 Introduction

Il est connu que l'efficacité de la conversion de la puissance lumineuse en génération de second harmonique peut être améliorée lorsque les conditions de quasi accord de phase sont respectées. Ceci conduit à des applications potentielles telles que des dispositifs de mélange de fréquences notamment utilisés dans les lasers[1]. Des techniques variées ont été mises en œuvre afin de structurer la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, dans le but d'obtenir des conditions de quasi accord de phase. Parmi ces techniques on trouve l'utilisation d'électrodes périodiques[2], l'effacement par irradiation UV[3] ou l'irradiation d'un laser femtoseconde avant[4] ou après[5] polarisation thermique. Les sources laser femtosecondes sont également utilisées afin d'inscrire des microstructures sur des couches minces d'argent par ablation métallique[6, 7].

L'injection d'argent dans des verres borophosphates de sodium et niobium est réalisable par polarisation thermique. Cette injection est compatible avec la génération de second harmonique. Une injection contrôlée d'argent pourrait donc permettre de réaliser des matériaux à la surface desquels les propriétés chimiques et optiques non linéaires seraient ajustées et structurées à l'échelle micrométrique.

Ainsi, une couche d'argent déposée sur la surface d'un verre et microstructurée au moyen d'un laser femtoseconde permettrait d'obtenir une anode périodique lors du traitement de polarisation thermique. L'utilisation d'une anode structurée durant le procédé de polarisation[8] pourrait être une méthode intéressante permettant d'obtenir un signal de second harmonique présentant des modulations locales de la valeur du $\chi^{(2)}$.

Ce chapitre traite de la mise en application d'une méthode d'ablation d'argent au moyen d'un laser combinée au procédé de polarisation thermique sur des verres borophosphates de sodium et niobium, sur lesquels est déposée une fine couche d'argent, afin de structurer le signal de second harmonique.

2 Structuration du dépôt d'argent par ablation laser

2.1 Ablation laser

2.1.1 Principe de base

Le principe d'ablation laser d'une couche métallique consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel sur une cible afin d'éjecter une certaine quantité de matière. Pour cela la fluence de la source laser doit être supérieure au seuil d'ablation. En effet, l'énergie fournie doit permettre l'ionisation du matériau irradié et donc la création d'un plasma. Dans notre cas la cible est remplacée par un échantillon sur lequel est déposée une couche d'argent que l'on souhaite ablater (figure 4.1). Il a été montré que la qualité des ablations réalisées au moyen d'un laser femtoseconde est bien meilleure que celle des ablations réalisées avec des lasers nanoseconde ou picoseconde[9, 10, 11, 12]. En effet, des durées d'impulsion trop longues (typiquement supérieures à 1-10 picosecondes) engendrent des phénomènes de diffusion thermique responsables de dégradations locales[13, 14]. L'utilisation de ce type de source permet ainsi de créer des structures avec une précision de l'ordre du micron sur des surfaces métalliques[15, 16].

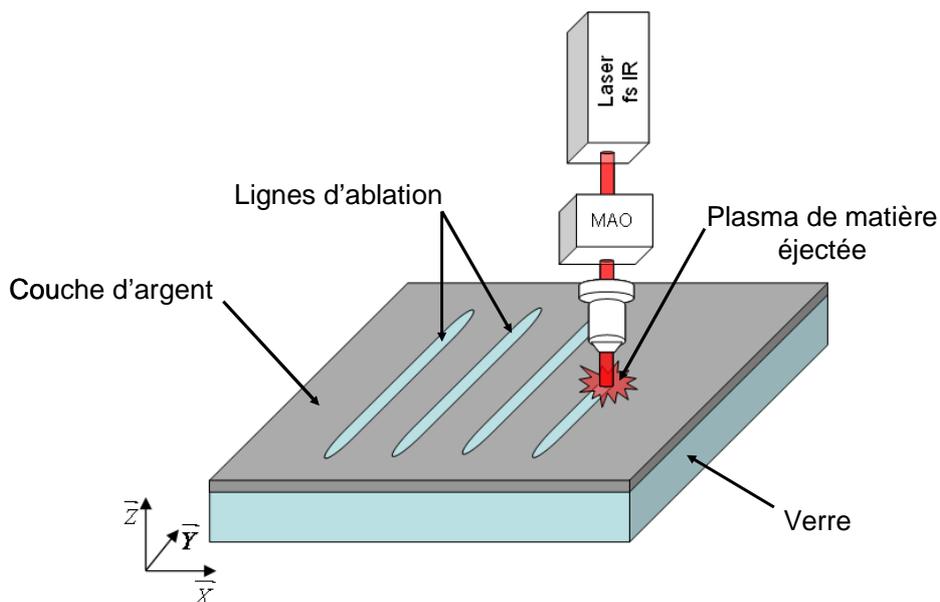


Figure 4.1 : Schéma du principe d'ablation laser de la couche d'argent déposée sur un verre

2.1.2 Conditions expérimentales

Les ablations ont été réalisées sur une couche d'argent d'une épaisseur proche de 200 nm déposée sur une lame de verre borophosphate de sodium et niobium (BPN42) d'une épaisseur de 700 μm [17]. La source utilisée est un laser femtoseconde Yb:KGW (tungstate de potassium et de gadolinium) opérant à une longueur d'onde de 1030 nm. La durée d'une impulsion est de 470 fs avec un taux de répétition de 9,45 MHz. La puissance moyenne du laser est de 6 W. L'énergie maximale par pulse sur l'échantillon est de l'ordre de 300 nJ. L'onde lumineuse est focalisée sur la surface de l'échantillon au moyen d'un objectif (10 \times NA=0,25, 36 \times NA=0,52 ou 100 \times NA=0,8). En fonction de l'objectif choisi, le diamètre du col du faisceau peut être de 1 μm à 10 μm . L'utilisation de platines de translation permet de positionner l'échantillon en 3D, puis de le déplacer, pendant les ablations, avec une précision micrométrique. Un modulateur acousto-optique associé à un compteur d'impulsions permet de contrôler tous les paramètres d'irradiation : fluence, cadence et nombre des impulsions. La figure 4.2 détaille le montage expérimental développé au CPMOH[18, 19].

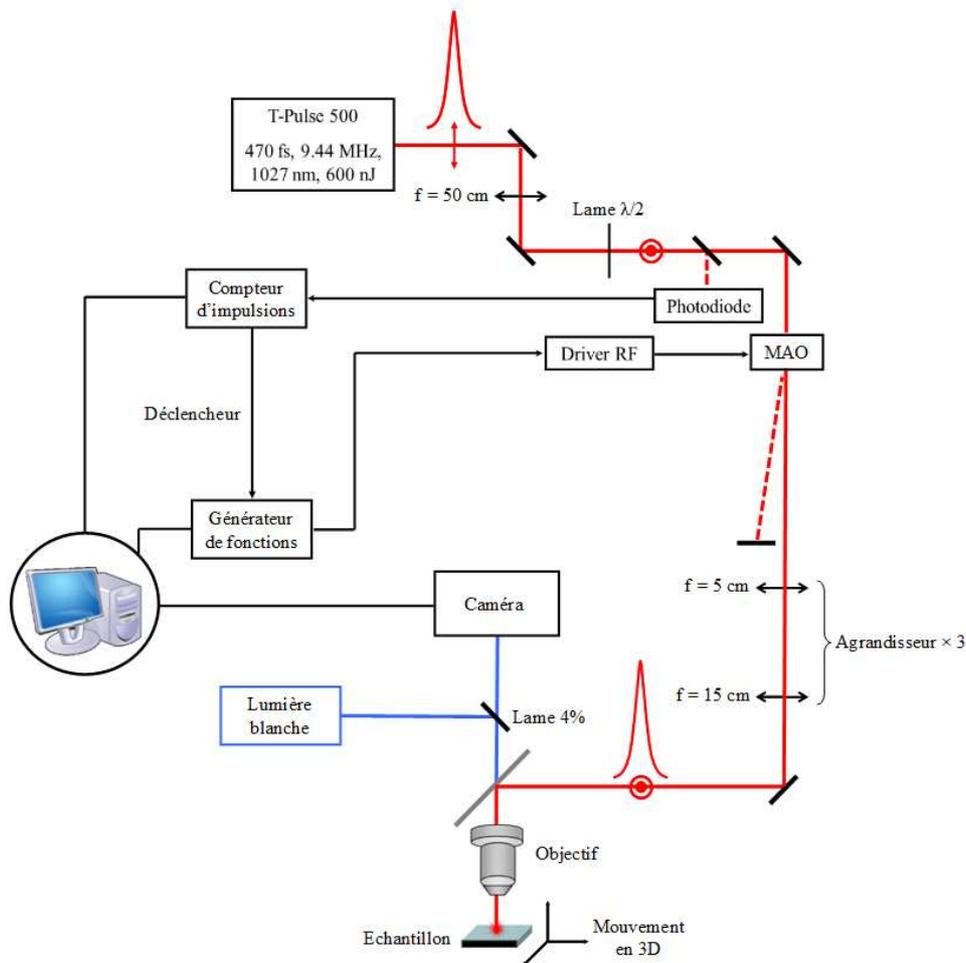


Figure 4.2 : Schéma du montage expérimental d'irradiation laser femtoseconde[18]

Afin de réaliser une ablation structurée, l'échantillon est déplacé pendant l'irradiation par rapport à la position stationnaire du col. Ce montage est équipé d'un microscope optique avec éclairage en lumière blanche permettant de suivre en temps réel l'évolution des ablations ainsi que leur qualité (figure 4.3). Durant ces ablations la formation d'un plasma est d'ailleurs observée.

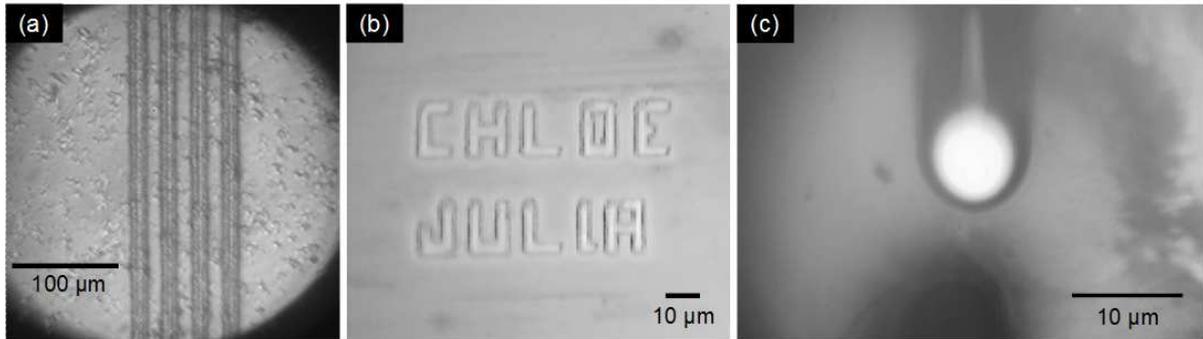


Figure 4.3 : Observation par microscopie optique des ablations réalisées au moyen d'un laser femtoseconde (a) lignes d'ablations réalisées avec un objectif 36x (b) inscription 2D avec un objectif 36x (c) plasma observé durant une ablation (objectif 10x et puissance élevée)

Des lignes d'ablations d'une longueur de 3 mm et espacées les unes des autres d'une distance de 30 µm ont été réalisées avec une vitesse de déplacement de l'échantillon de 1 mm.s⁻¹ et une énergie par pulsation de 210 nJ (figure 4.3 (a)). Ce sont sur ces lignes que sera réalisée la suite de l'étude.

Après irradiation un contrôle de la qualité des lignes d'ablation est réalisé au moyen d'un profilomètre optique (Veeco WYKO NT1200) équipé d'un objectif 50x. Cette observation montre que la totalité de l'argent est retiré selon des lignes d'une largeur de 2 µm et d'une longueur de 3 mm (figure 4.4).

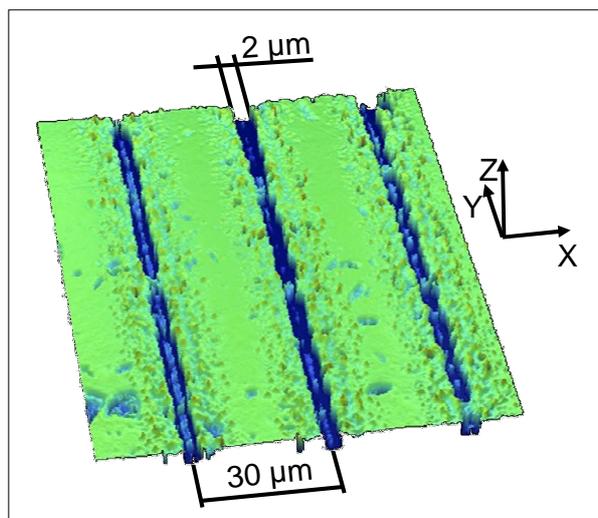


Figure 4.4 : Image des lignes d'ablation par profilométrie optique (Veeco WYKO NT1200)

Il est important de préciser qu'à ce stade aucun signal de second harmonique n'est constaté en surface du matériau. La polarisation du laser n'a donc pas engendré de modifications orientées du verre comme cela a pu être observé dans le cas de verres de silice[20] ou de verres borogermanates[21]. En effet, dans le cas des verres de silice, les irradiations par laser femtoseconde peuvent engendrer la création d'une structure périodique de taille inférieure à la longueur d'onde du laser utilisé. Ces structures se présentent sous la forme de nanoréseaux et sont observables par microscopie électronique à balayage[20]. Dans le cas des verres borogermanates les irradiations laser initient une cristallisation orientée d'une phase ferroélectrique engendrant des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux structurées[21].

2.2 Combinaison de la méthode d'ablation et de la polarisation thermique

Les échantillons ayant subi une ablation sont polarisés thermiquement à une température de 230°C en appliquant une tension de 1,25 kV pendant une durée d'une heure. Pour cela l'échantillon est placé entre deux électrodes et la couche d'argent est placée du côté de l'anode. Après polarisation la totalité de la couche d'argent (hors lignes d'ablation) structurée a pénétré au sein de l'échantillon en suivant le procédé d'échange ionique. Cependant les lignes d'ablation sont tout de même observables en microscopie optique ainsi qu'en microscopie électronique à balayage (figure 4.5).

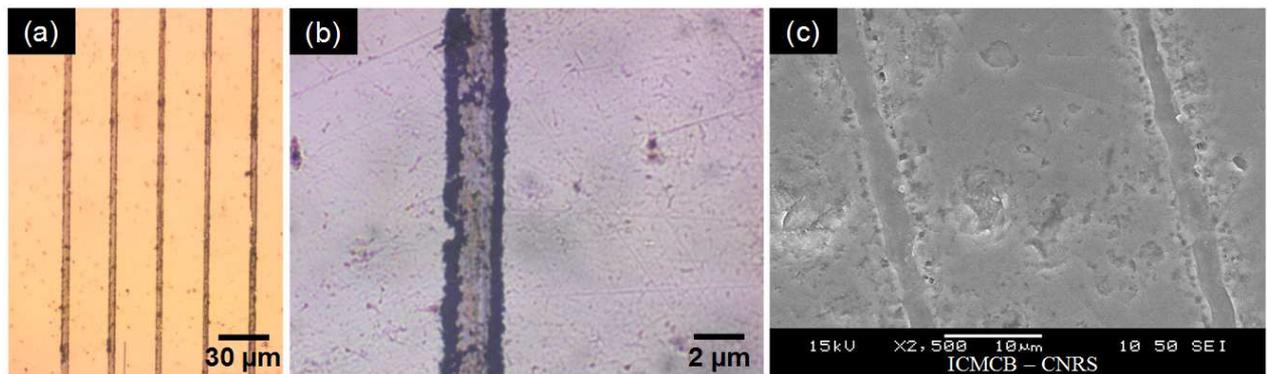


Figure 4.5 : Observation des lignes d'ablation après polarisation thermique (a) microscopie optique en transmission, (b) microscopie optique en réflexion et (c) microscopie électronique à balayage en électrons secondaires

Les résultats obtenus par microscopie permettent d'affirmer qu'aucune nanostructuration anisotrope (nanoréseaux ou cristallisation orientée) n'est intervenue au sein de notre matériau lors de l'irradiation laser. Cependant le fait de pouvoir observer ces lignes

par microscopie optique montre qu'une variation locale de l'indice de réfraction est tout de même probable. Ce phénomène peut aussi bien être attribué à un effet thermique engendré par le laser sur le verre qu'à des différences de concentration d'argent dans le verre.

3 Mesure du signal de Second Harmonique

Une mesure préliminaire du signal de second harmonique a été réalisée dans une zone éloignée de toute ligne d'ablation par la méthode des franges de Maker. Cette mesure permet de vérifier l'efficacité du poling et de quantifier le $\chi_{zzz}^{(2)}$ évalué à environ $(2 \pm 0,2)$ pm/V sur une zone non linéaire d'une épaisseur d'environ 3 μm . Cette valeur de $\chi^{(2)}$ est relativement proche des résultats obtenus précédemment (cf Chapitre 3 § 7.2.2).

Afin d'observer d'éventuels effets induits par la combinaison de la méthode d'ablation laser avec le procédé de polarisation, des mesures de μGSH en polarisation ont été réalisées.

3.1 Profil du signal de Second Harmonique en surface

L'utilisation d'un objectif 100 \times permet de réaliser des analyses avec une résolution spatiale inférieure au micron. Il est donc possible de comparer le signal GSH au sein des lignes d'ablation par rapport à celui mesuré dans le reste de la zone polarisée. Cet objectif présente une forte ouverture numérique ($\text{NA} = 0.52$) qui permet d'exciter ou d'observer une composante longitudinale parallèle au faisceau incident. En effet, lorsqu'une onde polarisée est transmise au travers d'un objectif à forte ouverture numérique, la polarisation de cette onde présente alors deux composantes. La première composante, la plus importante, est orientée radialement à l'onde selon la direction de polarisation. La seconde composante correspond à une projection de la polarisation sur l'axe de propagation. C'est donc une composante longitudinale qui doit rester faible (figure 4.6).

De ce fait il est possible de collecter des signaux résiduels provenant de composantes $\chi^{(2)}$ croisées de type $\chi_{ijj}^{(2)}$, ici $\chi_{zzz}^{(2)}$ (ou d_{31}). Le contraste des réponses GSH de la couche ONL (active) et du bulk (inactif) permet l'observation de ces signaux plus difficilement discernable en optique linéaire.

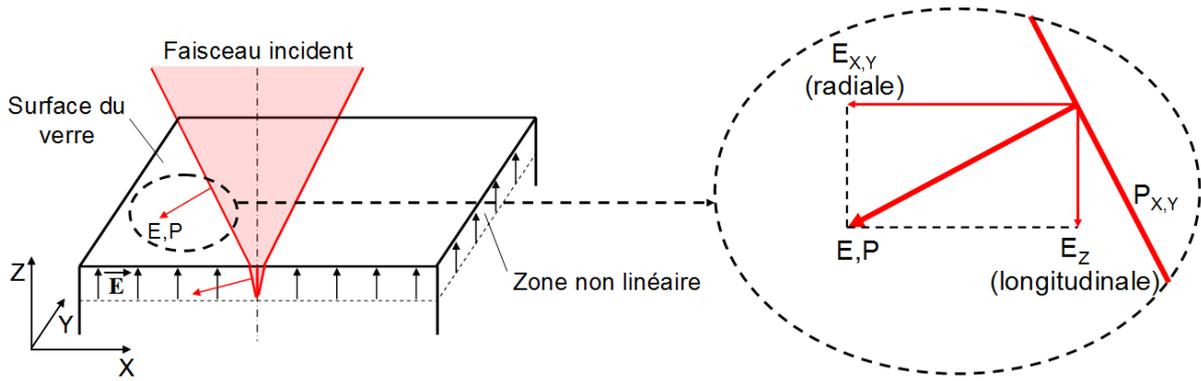


Figure 4.6 : Schéma illustrant la présence d'une composante longitudinale, en optique focalisante, d'un signal de second harmonique orienté parallèlement au faisceau incident

Des mesures locales ont tout d'abord été réalisées dans des zones éloignées des lignes d'ablation en utilisant une polarisation μ GSH XXX (correspondant à une polarisation de l'onde incidente et une polarisation d'analyse perpendiculaires aux lignes d'ablation) (figure 4.7 (a)). Ces mesures révèlent ainsi la présence d'un signal faible de second harmonique homogène dans la zone polarisée. Un profil d'analyse en profondeur permet d'affirmer que ce signal est observable depuis la surface de l'échantillon jusqu'à une profondeur d'environ 3 μm sous la surface de l'anode. Celui-ci est attribué à l'effet EFISHG (Electric Field-Induced Second-Harmonic Generation) directement induit par le traitement de polarisation thermique. Ces observations concordent avec les résultats obtenus dans le chapitre 3.

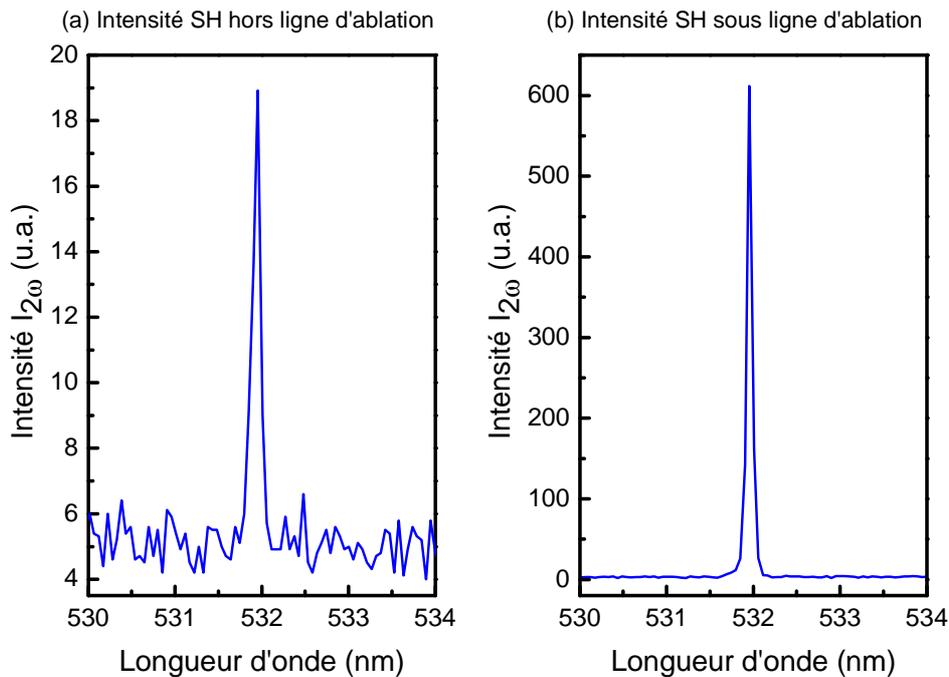


Figure 4.7 : Comparaison du signal de second harmonique collecté en polarisation XXX dans la zone polarisée en dehors des lignes d'ablation (a) et dans les lignes d'ablation (b)

Le signal de second harmonique est ensuite analysé dans les lignes d'ablation avec la même polarisation $\mu\text{GSH XXX}$. Les résultats obtenus montrent une importante augmentation du signal de second harmonique dans ces zones (figure 4.7 (b)).

Influence d'une irradiation femtoseconde sans couche d'argent :

Il est important de signaler qu'un échantillon témoin BPN42 sans couche d'argent a été irradié dans les mêmes conditions. L'objectif est alors de déterminer l'influence de l'argent sur les variations d'intensité GSH en surface. Tout d'abord, les mesures μGSH ont montré qu'après irradiation aucun signal $\mu\text{GSH XXX}$ n'est observable.

Après polarisation thermique, cet échantillon témoin présente une zone non linéaire induisant la présence d'un signal de second harmonique. Cependant celui-ci est homogène et aucune variation d'intensité de signal n'est constatée dans les zones ayant été irradiées. Cette constatation permet d'affirmer d'une part que, l'argent joue un rôle important sur la structuration de la réponse ONL et que d'autre part, sans argent, les irradiations laser femtoseconde sur des verres BPN42 ne modifient pas la réponse GSH contrairement au cas de silice vitreuse polarisée thermiquement[4, 22].

3.2 Profil du signal de Second Harmonique en profondeur

Une cartographie 3D d'une zone de $4 \times 12 \mu\text{m}^2$ comprenant une ligne d'ablation séparant deux zones non ablatées est alors réalisée en profondeur en conservant la même polarisation $\mu\text{GSH XXX}$. La résolution spatiale est de $1 \mu\text{m}$ et ces analyses sont effectuées depuis l'anode jusqu'à une profondeur de $4 \mu\text{m}$ sous la surface de l'anode (figure 4.8).

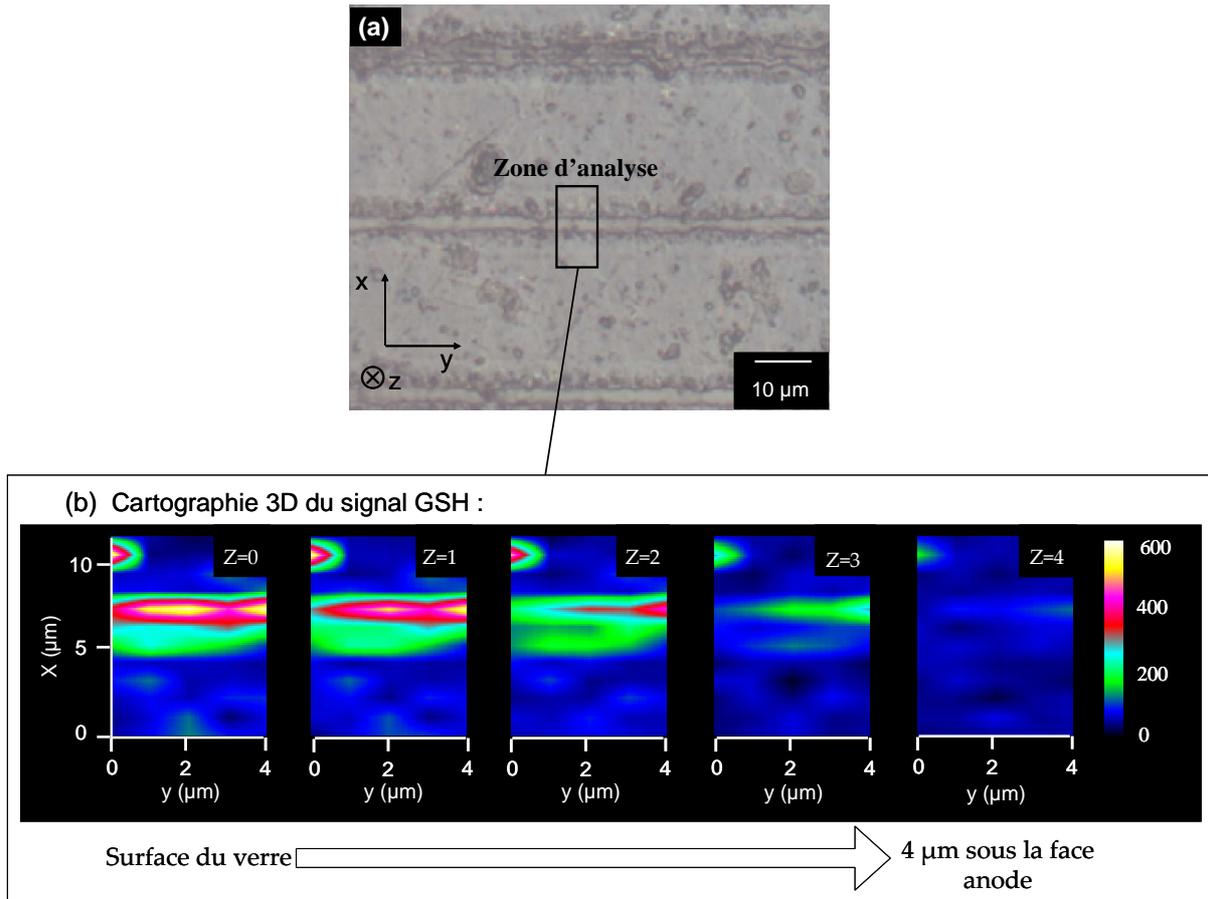


Figure 4.8 : (a) microscopie en lumière blanche de la zone d'analyse (b) Cartographie 3D du signal de second harmonique en polarisation XXX dans une zone présentant une ligne d'ablation

Ces résultats confirment l'augmentation du signal de second harmonique dans une zone d'une largeur de 2 μm correspondant exactement à celle des lignes d'ablation. Cette augmentation est observable depuis la surface du matériau jusqu'à une profondeur d'environ 3 μm. Elle est donc bien localisée dans la zone de déplétion créée lors du traitement de polarisation thermique.

3.3 Etude du signal de second harmonique pour différentes polarisations

Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes à l'origine de la variation de signal de second harmonique observée dans les zones d'ablation une analyse complète à différentes polarisations a été effectuée. L'objectif est alors de sonder le matériau en l'orientant dans des positions permettant d'obtenir différentes composantes du tenseur de

susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$ (cf Chapitre 2 §2.2). Cette information est primordiale car elle permet d'identifier la symétrie du signal et ainsi d'émettre des hypothèses sur son origine.

3.3.1 Analyses en polarisation sur la surface de l'échantillon

Une première série d'analyses est réalisée en focalisant le laser sur la surface de l'échantillon. Des cartographies 2D de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ avec une meilleure résolution spatiale que précédemment ($0,5 \mu\text{m}$) sont obtenues à différentes polarisations (figure 4.9).

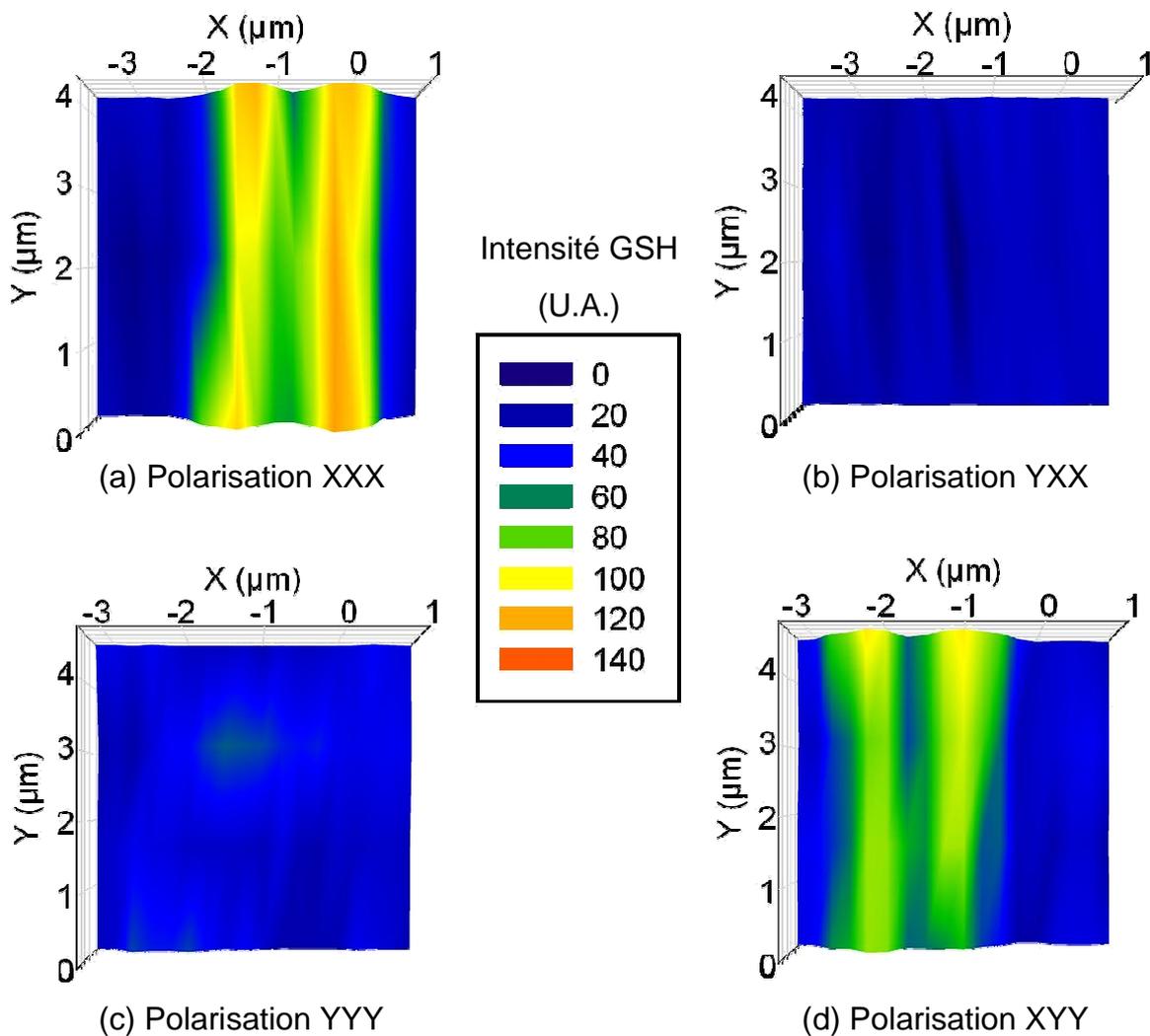


Figure 4.9 : Cartographies de la zone ablatée après polarisation thermique par analyse μGSH en polarisation (a) polarisation incidente selon X et polarisation d'analyse selon X (b) polarisation incidente selon X et polarisation d'analyse selon Y (c) polarisation incidente selon Y et polarisation d'analyse selon Y (d) polarisation incidente selon Y et polarisation d'analyse selon X

L'observation de ces résultats permet de constater que les deux cartographies réalisées avec des polarisations d'analyse X, XXX (figure 4.9 (a)) et XYY (figure 4.9 (d)), présentent un signal inhomogène et identique en forme selon l'axe x. En effet, la résolution spatiale des cartographies permet ici de mettre en évidence la présence de deux lobes d'intensité maximale. Ils sont distants l'un de l'autre d'environ 2 μm et leur position correspond exactement aux bords des lignes d'ablation. L'intensité du signal observé sur les bords des lignes d'ablation est environ 10 fois supérieure à celle du signal constaté hors de ces lignes.

Les analyses réalisées en polarisations d'analyse Y, YXX (figure 4.9 (b)) et YYY (figure 4.9 (c)), ne présentent aucune variation de signal.

Ces résultats, obtenus sur la surface polarisée du verre, montrent donc que le signal de second harmonique observé dans les zones d'ablation présente notamment deux composantes non nulles ($\chi_{xx}^{(2)}$ et $\chi_{xy}^{(2)}$) ainsi deux composantes nulles ($\chi_{yx}^{(2)}$ et $\chi_{yy}^{(2)}$).

3.3.2 Analyses en polarisation sur la tranche de l'échantillon

Afin de sonder différentes composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux, l'échantillon est coupé au travers des lignes d'ablation afin de réaliser les analyses sur la tranche du verre. La zone de coupe choisie est placée perpendiculairement au faisceau afin de réaliser des analyses autour d'une ligne ablatée (figure 4.10).

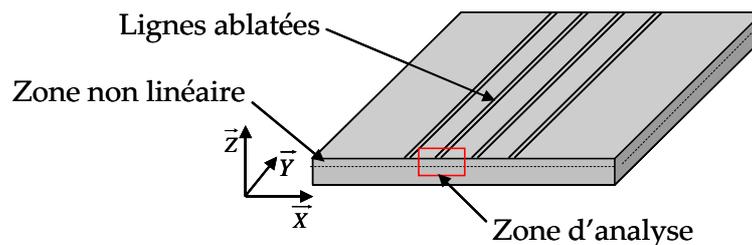


Figure 4.10 : Schéma illustrant la zone d'analyse μGSH seulement accessible après découpe de l'échantillon

Des cartographies μGSH ont été enregistrées avec une résolution spatiale de 1 μm sur une zone de $30 \times 13 \mu\text{m}^2$ afin de pouvoir observer le signal SH sous une ligne d'ablation (distance entre 2 lignes = 30 μm). La zone d'analyse ainsi que les résultats obtenus sont reportés dans la figure 4.11.

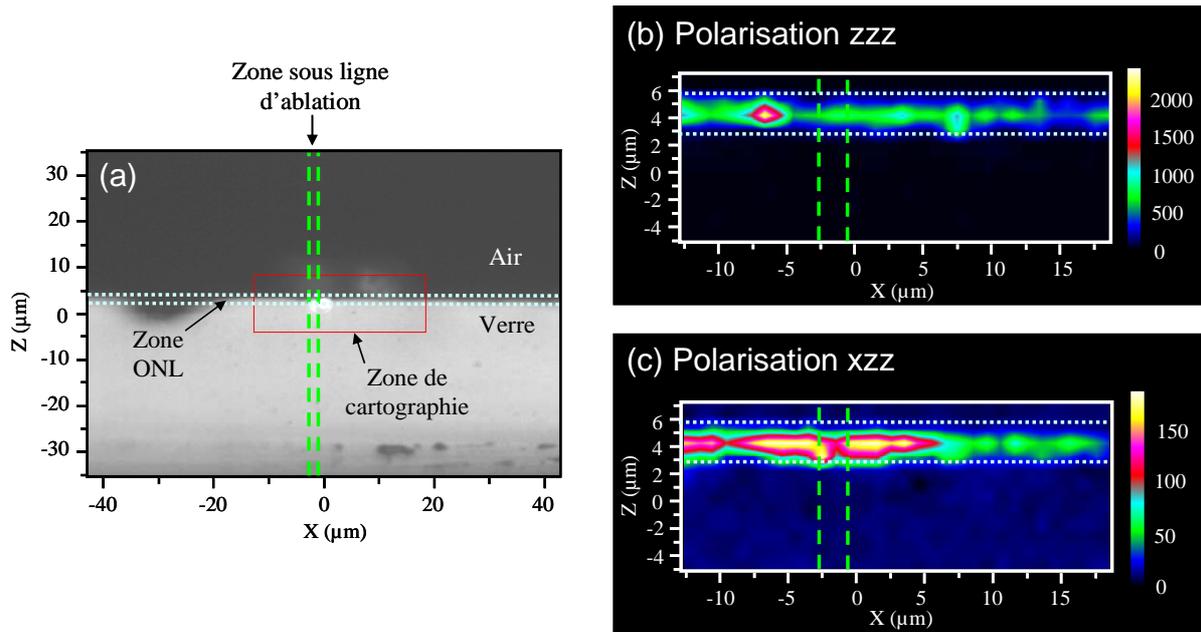


Figure 4.11 : Cartographies μ GSH réalisées sur la tranche de l'échantillon (a) zone d'analyse en lumière blanche (b) cartographie en polarisation ZZZ (c) cartographie en polarisation XZZ

La cartographie réalisée directement sur la tranche de l'échantillon en utilisant une polarisation ZZZ permet d'observer directement la composante principale, $\chi_{zzz}^{(2)}$, du signal de second harmonique généré par le traitement de polarisation thermique. Ainsi la figure 4.11(b) montre clairement la présence d'un signal présentant une forte intensité depuis la surface du verre jusqu'à une profondeur de 3 μm . Ce signal semble relativement homogène compte tenu de la forte intensité de celui-ci. Cette forte intensité générée par polarisation thermique ne permet pas d'observer d'éventuelles variations liées aux ablations laser.

La figure 4.11(c) réalisée en polarisations croisées XZZ révèle quant à elle la présence d'un signal de second harmonique se présentant là encore sous la forme de deux lobes dont les intensités maximales sont localisées sur les bord des lignes d'ablation. L'intensité du signal collecté avec cette polarisation atteint une valeur de l'ordre de 160 en unité arbitraire. Cette intensité semble environ 3 fois supérieure

Ces analyses ne permettent pas d'évaluer quantitativement l'intensité du signal de second harmonique. Cependant la puissance du laser utilisée lors de la réalisation de ces cartographies est constante. Il est ainsi possible de comparer les intensités obtenues dans les différentes zones et ce pour les différentes polarisations. En polarisation ZZZ, l'intensité moyenne du signal induit par le procédé de polarisation thermique est en unité arbitraire de l'ordre de 1000. En polarisation croisée XZZ l'intensité du signal observé hors des lignes est

nettement inférieur à celui obtenu en polarisation ZZZ (50). De plus pour cette polarisation les zones situées sous les bords des lignes d'ablation présentent un signal au moins 3 fois supérieur à celui observé hors des lignes.

Ces analyses effectuées sur la tranche des échantillons, montrent que la combinaison des ablations et du procédé de polarisation conduit à la présence d'une composante $\chi_{xzz}^{(2)}$ non nulle au voisinage des bords des lignes d'ablation.

Les différentes cartographies μ GSH en polarisation montrent que la symétrie de la non linéarité d'ordre deux induites par ce procédé de structuration de signal de second harmonique est compatible avec une symétrie C_s . Cette symétrie est différente de la symétrie $C_{\infty v}$ (axe z) (figure 4.12(a)) que l'on obtient par polarisation thermique classique et produit un plan de symétrie xz (figure 4.12(b)).

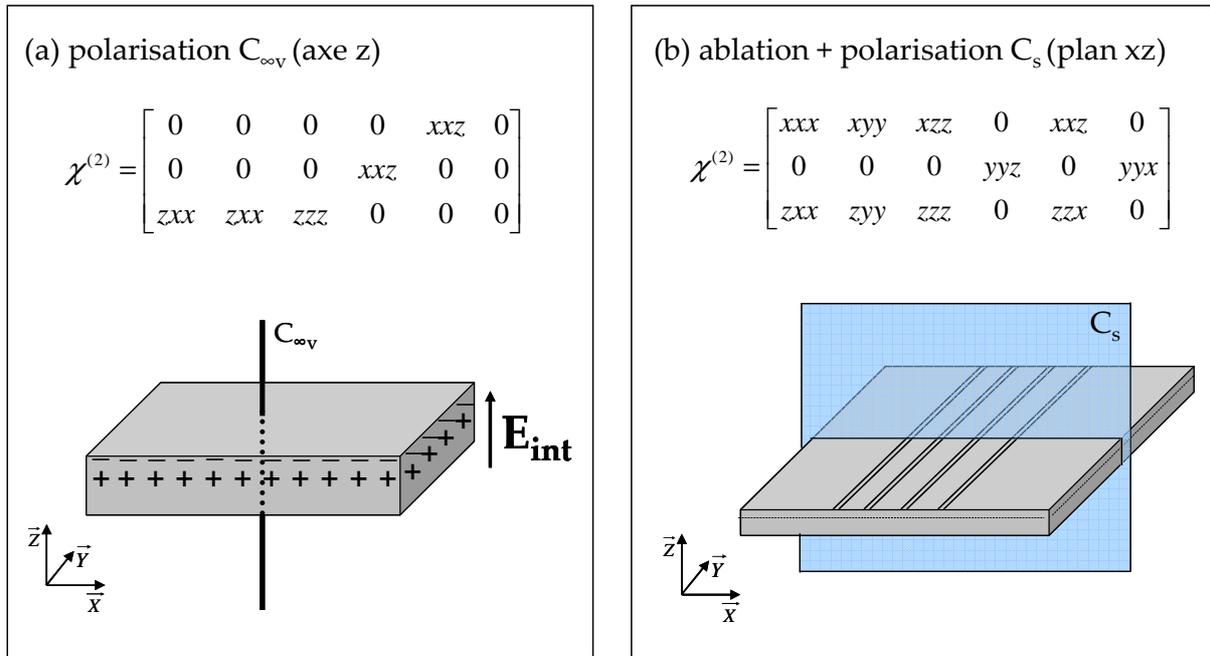


Figure 4.12 : Schéma illustrant les symétries des signaux non linéaires d'ordre deux obtenus dans les verres BPN42 + Ag (a) Groupe de symétrie $C_{\infty v}$ obtenu par polarisation thermique seule (b) Groupe de symétrie C_s obtenu par combinaison d'ablation laser et de polarisation thermique

Le tenseur associé à cette nouvelle symétrie C_s présente toutes les composantes non nulles que l'on rencontre dans celui représentant la symétrie $C_{\infty v}$. Ces composantes mettent en évidence la présence d'un champ interne, E_z^{DC} , orienté selon l'axe z et dont l'origine est l'effet EFISHG directement lié au procédé de polarisation. Cependant ce tenseur présente d'autres composantes non nulles. Celles-ci suggèrent à elles seules la présence d'un champ

interne, E_x^{DC} , additionnel orienté selon l'axe x et localisé dans une zone proche des bords des lignes d'ablation.

4 Analyses de composition atomique

Dans le cas des verres polarisés thermiquement ainsi que des verres polarisés avec injection d'argent, le signal de second harmonique provient d'un champ interne, orthogonal à la surface du matériau, induit par la création d'une zone de déplétion cationique. Afin d'identifier l'origine des variations de signal SH constatées le long de l'axe x au travers des lignes d'ablation, des analyses quantitatives par microsonde des cations Ag^+ et Na^+ sont réalisées sur la tranche des échantillons. L'objectif est alors de corrélérer ces résultats avec ceux obtenus dans la zone non linéaire de verres polarisés thermiquement afin d'attribuer ou non ces variations de signal à la présence d'un champ interne. Des analyses sont réalisées sur une zone d'environ $60 \times 40 \mu m^2$ comprenant des lignes d'ablation. Ces analyses permettent d'obtenir des cartographies de la concentration atomique des différents éléments et notamment du sodium et de l'argent (figure 4.13(c)). A partir de ces résultats il est également possible de tracer les profils de migration du sodium ainsi que de l'argent depuis la surface du verre jusqu'à quelques microns en profondeur. Ces profils sont ainsi tracés pour deux zones situées respectivement hors et sous une ligne d'ablation (figure 4.13(a) et 4.13(b)).

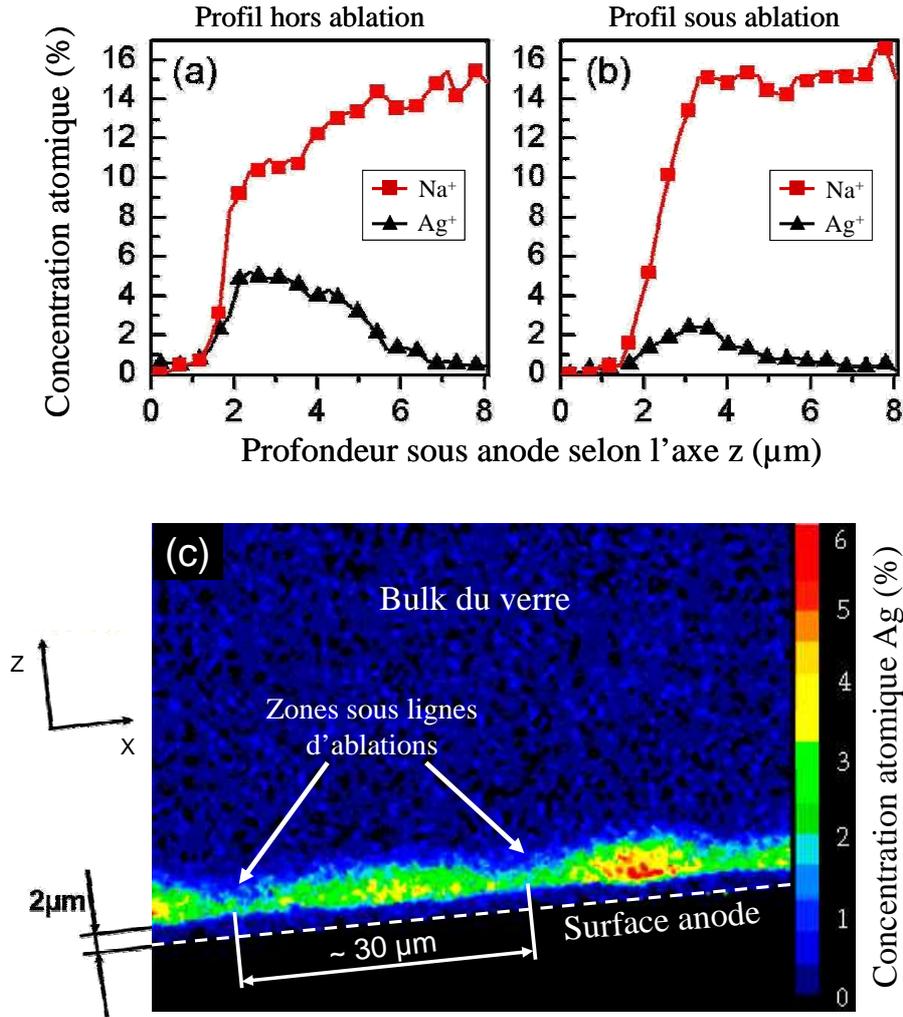


Figure 4.13 : Analyses microsonde réalisées sur la tranche d'un échantillon BPN42 + Ag ayant subi une ablation ainsi qu'une polarisation thermique (a) profil en profondeur des ions Na⁺ et Ag⁺ hors zone d'ablation (b) Profil en profondeur des ions Na⁺ et Ag⁺ sous une ligne d'ablation (c) Cartographie de la concentration d'ions Ag⁺

En dehors des lignes d'ablation, le profil de concentration des ions Ag⁺ (figure 4.13(a)), accumulés juste derrière le front de déplétion en ions Na⁺, concorde avec les résultats présentés dans le chapitre 3 et est caractéristique du procédé d'échange ionique sous champ électrique dans le cas des verres BPN42[23]. La figure 4.13(b) obtenue dans une zone située sous une ligne d'ablation présente un profil mettant bien en évidence la déplétion des ions sodium mais où, contre toute attente, apparaît une petite quantité d'ions argent.

La cartographie en ions argent (figure 4.13(c)) montre clairement la présence d'une couche de déplétion totale en argent sur une épaisseur de 2 μm suivie d'une zone dans laquelle l'argent est présent pour des concentrations atomiques qui fluctuent périodiquement de 6 à environ 2 %. Les zones pour lesquelles la concentration d'argent est faible sont

localisées sous les lignes d'ablation. Cette fluctuation présente une période de 30 μm qui correspond exactement à l'écartement mesuré entre deux lignes d'ablation.

5 Discussion et perspectives

La présence d'ions argent constatée par analyse microsonde sous les lignes d'ablation peut s'expliquer par différents phénomènes.

Le premier fait directement intervenir le procédé d'irradiation laser. En effet, la source utilisée présente un taux de répétition élevé et la présence d'argent peut ainsi conduire à un phénomène d'absorption multi-photonique[24]. Ainsi, l'énergie thermique apportée par les irradiations à régime pulsé peut entraîner une légère injection d'ions Ag^+ se produisant simultanément à l'ablation de la couche d'argent. Cette injection pouvant avoir lieu dans une zone localisée sous les lignes d'ablation n'a cependant pas été vérifiée.

La deuxième hypothèse est fondée sur le phénomène de diffusion thermique. En effet durant le procédé de polarisation thermique les échantillons sont chauffés à une température de 230 °C afin de permettre la mobilité ionique. Cette mobilité engendre notamment des mécanismes de diffusion thermique des ions argent. Lors de la polarisation thermique de verre présentant des lignes d'ablation, de tels mécanismes pourraient avoir lieu transversalement aux lignes d'ablation et tendraient à homogénéiser la concentration d'argent au travers de ces lignes.

Il est à noter que ces deux hypothèses visant à expliquer la présence d'ions argent sous les lignes d'ablation pourraient intervenir aussi bien de manière isolée que combinée. Ainsi la couche métallique déposée sous forme de plots ne pénètre pas sous ces derniers de manière linéaire (selon l'axe z). Cela induit des variations de concentration $[\text{Ag}^+]$ dans une couche localisée juste après la zone de déplétion au travers des lignes d'ablation (figure 4.14).

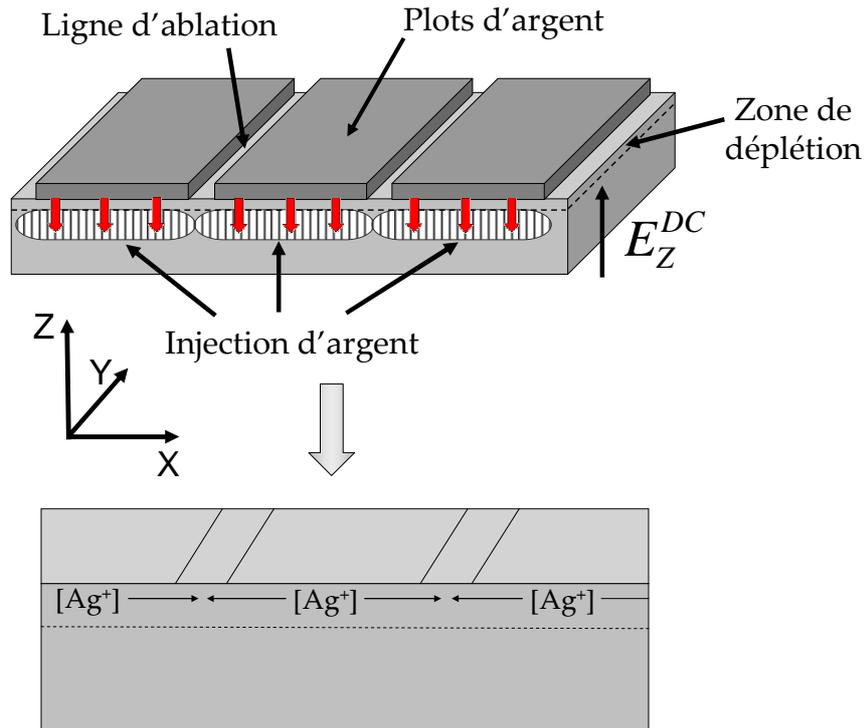


Figure 4.14 : Schéma illustrant l'injection par polarisation thermique d'ions Ag^+ provenant d'une couche d'argent structurée par ablation laser et les variations de concentrations d'argent

Les variations de concentration d'ions argent localisées sur les bords des lignes d'ablation peuvent engendrer des modifications des propriétés de conductivité au sein du matériau. Ainsi il est possible de considérer deux zones distinctes et périodiques présentant des champs internes différents. La zone 1 présentant une forte concentration en argent devrait être le siège d'un champ interne E_Z^{DC} (1) inférieur au champ E_Z^{DC} (2) de la zone 2 située sous les lignes d'ablation (figure 4.15).

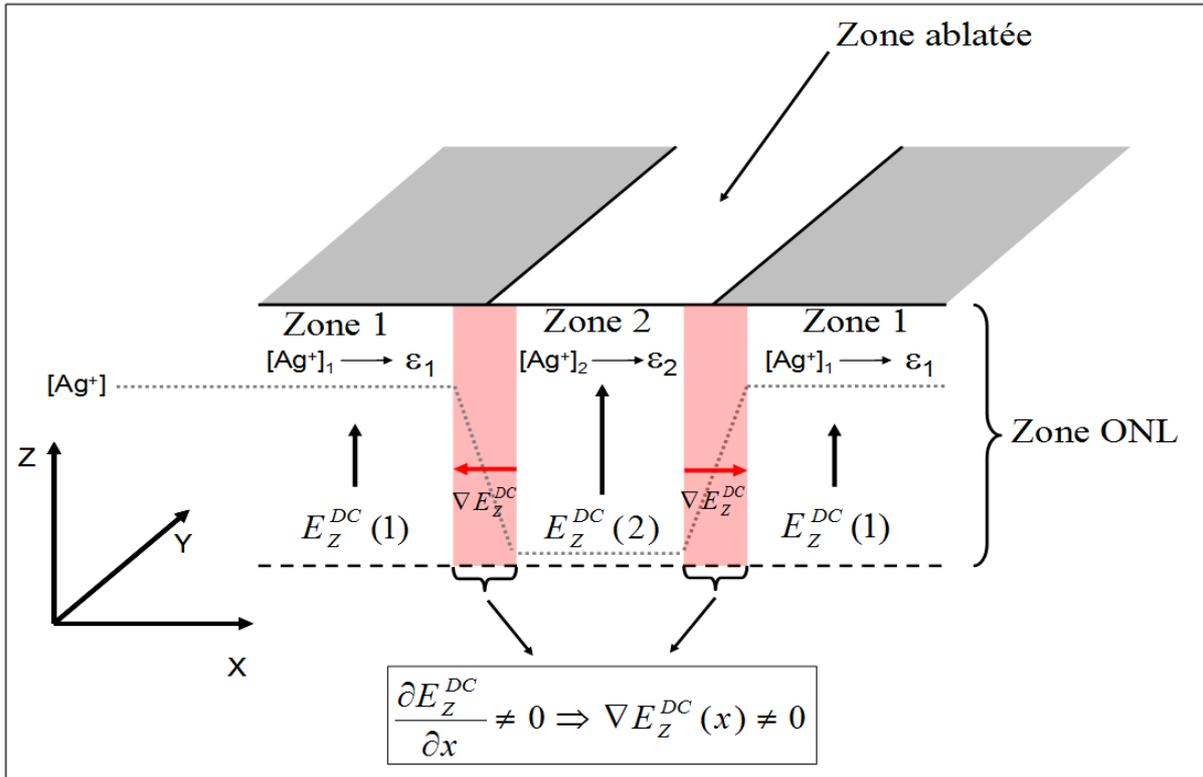


Figure 4.15 : Schéma illustrant la présence de deux types de zones distinctes périodiquement alternées (zone 1 et zone 2) présentant des propriétés différentes et engendrant la présence d'un gradient de champ E_z^{DC} selon l'axe x

La variation du champ interne E_z^{DC} entre les deux zones distinctes, selon l'axe x , engendre l'existence d'un gradient de champ localisé sous les bords des lignes d'ablation. Cette hypothèse permet d'expliquer les modulations périodiques du $\chi^{(2)}$ constatées par la présence d'un $\chi_{eff}^{(2)}$ provenant de la combinaison du gradient de champ selon x avec la susceptibilité non linéaire d'ordre trois. Ce $\chi_{eff}^{(2)}$ est uniquement présent dans une zone située sous les parois des lignes d'ablation et sa valeur doit selon toute logique être périodiquement alternée.

Ces résultats obtenus présentent un réel intérêt. En effet, cette technique de structuration pourrait permettre de remplir les conditions de quasi accord de phase et de réaliser ainsi un matériau capable de créer des interactions efficaces de mélange à trois ondes (figure 4.15). Pour cela la valeur du $\chi^{(2)}$ doit être modulée périodiquement entre une valeur $\chi_1^{(2)}$ et une autre $\chi_2^{(2)}$. La période de modulation doit être parfaitement contrôlée[25, 26].

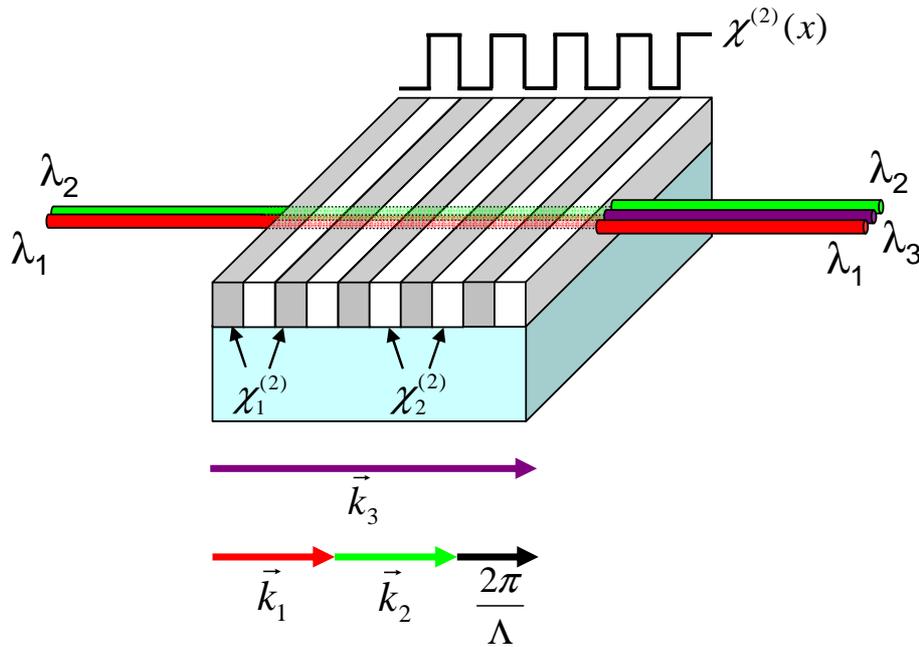


Figure 4.15 : Schéma illustrant la génération d'une onde de longueur d'onde λ_3 à partir d'irradiations de longueurs d'onde λ_1 et λ_2 dans les conditions de quasi accord de phase

Le calcul de la périodicité à créer dépend du phénomène optique que l'on souhaite générer. Par exemple si comme l'illustre la figure ci-dessus l'on souhaite obtenir en sortie d'un matériau une onde présentant une longueur d'onde λ_3 en l'irradiant au moyen de deux ondes de longueurs d'ondes respectives λ_1 et λ_2 il faut remplir les conditions suivantes, correspondant à la conservation de l'énergie et de l'impulsion au cours de l'interaction[27] :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \Leftrightarrow \frac{1}{\lambda_3} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}$$

$$k_3 - (k_1 + k_2) = \frac{2\pi}{\Lambda} \text{ avec } k_i = \frac{2\pi \cdot n_i}{\lambda_i}$$

On peut donc calculer la taille de la période Λ :

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{n(\lambda_3)}{\lambda_3} - \left(\frac{n(\lambda_1)}{\lambda_1} + \frac{n(\lambda_2)}{\lambda_2} \right)$$

Les expressions ci-dessus montrent que le calcul de la période idéale dépend non seulement des longueurs d'onde des sources lumineuses utilisées (λ_1 et λ_2) et de celles des ondes que l'on souhaite générer (λ_3) mais également de l'indice de réfraction du matériau. Dans notre cas la mesure de ce dernier présente quelques incertitudes mais une approche a été réalisée dans le chapitre 3 (cf Chapitre 3 §7). Une estimation de la périodicité à reproduire est donc réalisable. Pour obtenir, par exemple, un mélange de fréquences permettant de générer

une onde de longueur d'onde λ_3 , telle que $3\lambda_3=2\lambda_2=\lambda_1$, une périodicité d'environ $16 \mu\text{m}$ est nécessaire.

Deux solutions pourraient notamment être étudiées :

- La première consisterait à réaliser des ablations d'une épaisseur de $16 \mu\text{m}$ espacées les unes des autres de cette même distance. Cette solution nécessite de pouvoir faire varier et contrôler la taille des lignes d'ablations, mais aussi que les phénomènes de diffusion thermique de l'argent puissent avoir lieu dans une telle zone et induire tout de même un champ interne suffisamment intense.

- La seconde consisterait à réaliser les mêmes irradiations que celles observées durant cette étude (épaisseur $2 \mu\text{m}$) mais espacées les unes des autres de $2 \mu\text{m}$. En faisant varier l'angle d'incidence θ_i des ondes à convertir la période de structuration évolue. Il est ainsi possible de disposer d'un ensemble de périodicités différentes en fonction de l'angle incident (figure 4.16).

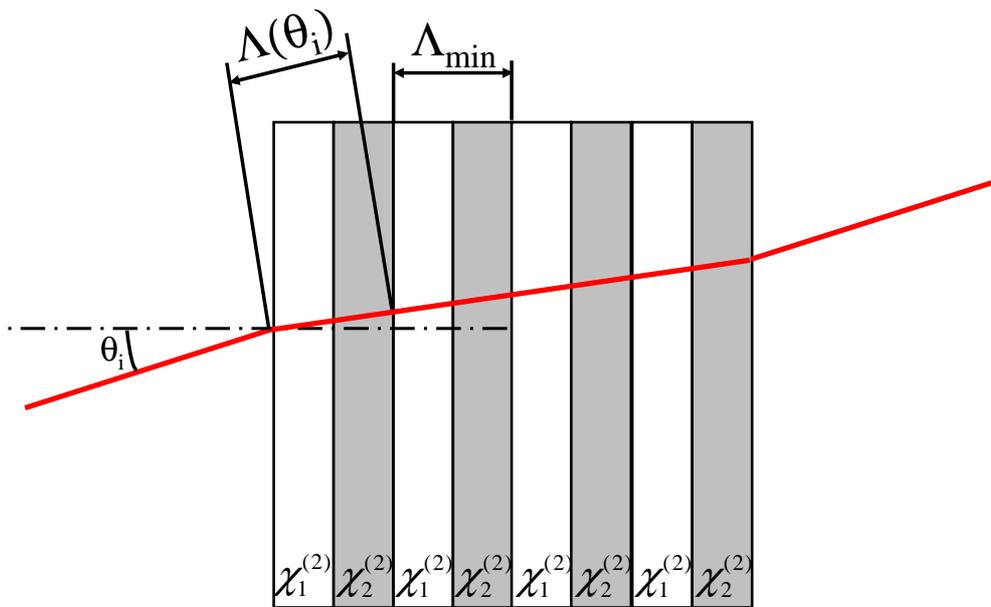


Figure 4.16 : Schéma illustrant la possibilité d'obtenir des périodicités de quasi accord de phase différentes avec le même matériau structuré en surface

6 Conclusion

Une technique de micro-structuration du signal de second harmonique localisé dans les premiers microns sous la surface d'un verre a été développée. En effet, la combinaison

d'un dépôt d'une couche d'argent structurée par ablation laser femtoseconde et d'un procédé de polarisation thermique permet de générer une variation de signal de second harmonique. Ces variations sont compatibles avec une symétrie C_s selon un plan orthogonal aux lignes d'ablations.

L'origine de ces variations de signal a été attribuée à la présence de variations de la concentration en ions Ag^+ au travers des lignes d'ablation de la couche d'argent. En effet, dans le cas d'une couche d'argent structurée, le profil de pénétration des ions argent par polarisation thermique diffère de celui observé dans le cas de verres présentant une couche d'argent uniforme. Il semble probable que des phénomènes thermiques soient responsables des modifications de la concentration d'argent. D'une part, l'utilisation d'un laser à fort taux de répétition sur une couche d'argent peut engendrer l'injection, par effet thermique, d'une partie de cette couche en faisant intervenir des phénomènes multi-photoniques. D'autre part, des phénomènes de diffusion thermique des ions argent ont lieu durant le procédé de polarisation thermique. Ces deux hypothèses permettent d'expliquer aussi bien la présence d'ions argent sous les zones d'ablation que les variations de concentration en ions argent.

Les variations de concentration cationique engendrent l'existence de zones distinctes présentant des propriétés différentes. Ces modifications locales conduisent à des modulations de champ interne E_z^{DC} selon x . Un gradient de champ est donc probable entre les différentes zones et ce au travers des lignes d'ablation. La combinaison du gradient de champ avec le $\chi^{(3)}$ engendre la création d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux effective centrée sur chaque paroi des lignes d'ablation et périodiquement alternée. Ainsi un parfait contrôle et ajustement de la dimension des lignes d'ablations ainsi que de l'espace les séparant pourrait permettre de remplir les conditions de quasi accord de phase[26]. Ceci permettrait notamment des conversions efficaces lors de mélange à trois ondes[25].

Des analyses complémentaires sont cependant à réaliser afin de confirmer les hypothèses proposées et d'éclaircir plus précisément les phénomènes responsables de variations de signal de second harmonique. Des mesures par AFM permettraient d'obtenir des courbes de charges et de vérifier la présence de gradients de champ sous les lignes d'ablation. Des analyses μ GSH quantitatives sont maintenant réalisables. L'obtention des différentes composantes du tenseur de $\chi^{(2)}$ pourrait faciliter l'identification des phénomènes à l'origine des variations de signal. De plus il serait ainsi possible de comparer efficacement les variations de signal observées sur les lignes d'ablation par rapport au signal de second harmonique généré par polarisation thermique classique.

- [1] G. Bonfrate, V. Pruneri, P. G. Kazansky, P. Tapster, and J. G. Rarity, "Parametric fluorescence in periodically poled silica fibers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, pp. 2356–2358, Oct. 1999.
- [2] V. Pruneri, G. Bonfrate, P. G. Kazansky, D. J. Richardson, N. G. Broderick, J. P. de Sandro, C. Simonneau, P. Vidakovic, and J. A. Levenson, "Greater than 20% efficient frequency doubling of 1532 nm nanosecond pulses in quasi-phase-matched germanosilicate optical fibers," *Opt. Lett.*, vol. 24, pp. 208–210, Feb. 1999.
- [3] J. M. Dell, M. J. Joyce, and G. O. Stone, "Erasure of poling-induced second-order optical nonlinearities in silica by UV exposure," in *Proc. SPIE*, vol. 2289, (San Diego, CA, USA), pp. 185–193, SPIE, Oct. 1994.
- [4] C. Corbari, J. D. Mills, O. Deparis, B. G. Klappauf, and P. G. Kazansky, "Thermal poling of glass modified by femtosecond laser irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, pp. 1585–1587, Aug. 2002.
- [5] S. Montant, H. Guillet de Chatellus, and E. Freysz, "Laser-induced quasi-phase matching in thermally poled glasses," *Opt. Lett.*, vol. 26, pp. 837–839, June 2001.
- [6] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, "Optical ablation by high-power short-pulse lasers," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, pp. 459–468, Feb. 1996.
- [7] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, "Ablation of metals by ultrashort laser pulses," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 14, pp. 2716–2722, Oct. 1997.
- [8] A. Lipovskii, V. Melehin, and V. Petrikov, "Electric-field-induced bleaching of ion-exchanged glasses containing copper nanoparticles," *Technical Physics Letters*, vol. 32, no. 3, pp. 275–277, 2006-03-08.
- [9] S. Preuss, A. Demchuk, and M. Stuke, "Sub-picosecond uv laser ablation of metals," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 61, no. 1, pp. 33–37, 1995-07-01.
- [10] J. Krueger and W. Kautek, "Femtosecond-pulse laser processing of metallic and semiconducting thin films," in *Proc. SPIE*, vol. 2403, (San Jose, CA, USA), pp. 436–447, SPIE, Apr. 1995.
- [11] C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, and B. Wellegehausen, "Short-pulse laser ablation of solid targets," *Optics Communications*, vol. 129, pp. 134–142, Aug. 1996.
- [12] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, "Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 63, no. 2, pp. 109–115, 1996-08-01.
- [13] R. R. Gattass and E. Mazur, "Femtosecond laser micromachining in transparent materials," *Nat Photon*, vol. 2, pp. 219–225, Apr. 2008.
- [14] A. Royon, *Structuration non-linéaire de verres oxydes par laser femtoseconde dans le proche infrarouge*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2009.
- [15] P. P. Pronko, S. K. Dutta, J. Squier, J. V. Rudd, D. Du, and G. Mourou, "Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm," *Optics Communications*, vol. 114, pp. 106–110, Jan. 1995.
- [16] P. Simon and J. Ihlemann, "Machining of submicron structures on metals and semiconductors by ultrashort uv-laser pulses," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 63, no. 5, pp. 505–508, 1996-11-01.
- [17] A. Delestre, M. Lahaye, E. Fargin, M. Bellec, A. Royon, L. Canioni, M. Dussauze, F. Adamietz, and V. Rodriguez, "Towards second-harmonic generation micropatterning of glass surface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, pp. 091908–3, Mar. 2010.

- [18] M. Bellec, *Nanostructuration par laser femtoseconde dans un verre photoluminescent*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2009.
- [19] K. Bourhis, A. Royon, M. Bellec, J. Choi, A. Fargues, M. Treguer, J.-J. Videau, D. Talaga, M. Richardson, T. Cardinal, and L. Canioni, “Femtosecond laser structuring and optical properties of a silver and zinc phosphate glass,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. In Press, Corrected Proof,
- [20] Y. Shimotsuma, P. G. Kazansky, J. Qiu, and K. Hirao, “Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 247405, Dec. 2003.
- [21] A. Stone, M. Sakakura, Y. Shimotsuma, G. Stone, P. Gupta, K. Miura, K. Hirao, V. Dierolf, and H. Jain, “Directionally controlled 3D ferroelectric single crystal growth in LaBGeO₅ glass by femtosecond laser irradiation,” *Opt. Express*, vol. 17, pp. 23284–23289, Dec. 2009.
- [22] H. An, S. Fleming, B. W. McMillen, K. P. Chen, and D. Snoke, “Thermal poling induced second-order nonlinearity in femtosecond- laser-modified fused silica,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 061115–3, Aug. 2008.
- [23] A. Malakho, E. Fargin, A. Delestre, C. Andre, T. Cardinal, M. Lahaye, V. Rodriguez, M. Couzi, F. Adamietz, L. Canioni, and A. Royon, “Second-harmonic generation in sodium and niobium borophosphate glasses after poling under field-assisted silver ions anodic injection,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, pp. 053114–4, Sept. 2008.
- [24] M. Bellec, A. Royon, B. Bousquet, K. Bourhis, M. Treguer, T. Cardinal, M. Richardson, and L. Canioni, “Beat the diffraction limit in 3d direct laser writing in photosensitive glass,” *Opt. Express*, vol. 17, pp. 10304–10318, June 2009.
- [25] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, “Interactions between light waves in a nonlinear dielectric,” *Phys. Rev.*, vol. 127, pp. 1918–1939, Sept. 1962.
- [26] P. G. Kazansky and V. Pruneri, “Electric-field poling of quasi-phase-matched optical fibers,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 14, pp. 3170–3179, Nov. 1997.
- [27] Y. Petit, B. Boulanger, P. Segonds, and T. Taira, “Angular quasi-phase-matching,” *Phys. Rev. A*, vol. 76, pp. 063817–, Dec. 2007.

Conclusion générale

L'efficacité du traitement de polarisation thermique de verres borophosphate de sodium et niobium a largement été démontrée par Marc Dussauze et Artem Malakho au cours de leurs travaux de thèses à l'ICMCB. Ils avaient obtenu un matériau présentant une forte susceptibilité non linéaire d'ordre 2, $\chi^{(2)} = 5$ pm/V. A l'heure actuelle, ce résultat fait encore partie des références pour des verres oxydes polarisés thermiquement. Ce matériau offre d'ailleurs une alternative intéressante aux cristaux, tels que LiNbO_3 ou KDP, jusqu'à maintenant utilisés pour des applications nécessitant des matériaux présentant des propriétés optiques non linéaires. L'objectif de cette thèse était de proposer des solutions visant à élargir le potentiel d'applications offert par ce type de matériau.

Le travail effectué durant cette thèse a ainsi porté sur l'étude de l'injection d'argent par polarisation dans des verres d'oxydes borophosphates de sodium et niobium. Cette injection présente un double objectif. Tout d'abord elle doit permettre de combiner des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux avec des variations de propriétés optiques linéaires telles que l'indice de réfraction. Elle peut également conduire à la structuration du signal de second harmonique par la réalisation d'une polarisation thermique architecturée.

Durant cette étude nous avons, dans un premier temps, traité parallèlement les aspects expérimentaux et les aspects théoriques de l'injection d'argent par polarisation thermique. Pour cela, une caractérisation complète des effets induits au sein du matériau par ces procédés a été réalisée. Un modèle visant à expliquer les effets observés a ensuite été proposé. Dans un second temps, une méthode de structuration du signal de second harmonique a été étudiée. Cette méthode repose sur l'utilisation en tant qu'anode, durant le procédé de polarisation thermique, d'une couche métallique déposée sur le verre et architecturée par ablation laser. L'influence de la structuration sur les propriétés optiques non linéaires obtenues par cette méthode a enfin été étudiée.

La première partie du manuscrit consiste à rappeler quelques généralités sur les verres ainsi que sur les notions d'optique non linéaire utilisées dans la suite du manuscrit. La présence de non linéarités d'ordre deux est d'ailleurs expliquée et attribuée, dans le cas des verres polarisés thermiquement, à la combinaison d'un champ interne figé, E_{DC} , avec le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre trois, $\chi^{(3)}$. Il est mis en évidence que le traitement de polarisation conduit à la création d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux effective,

$\chi^{(2)}$ _{eff}, pour le groupe de symétrie, $C_{\infty v}$, qui caractérise le matériau dans la zone non linéaire. Enfin cette partie tente de rappeler les différentes avancées au sujet de la polarisation thermique des verres de forte concentration en cations mobiles ainsi que des principaux essais publiés en matière de structuration du signal de second harmonique.

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous avons présenté les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées. Ce chapitre propose ainsi un ensemble d'analyses permettant de caractériser de manière relativement complète les propriétés de nos matériaux. Une méthode permettant de combiner, pour une même zone et à l'échelle micrométrique, des analyses en spectroscopie vibrationnelle ainsi que des mesures de signal de second harmonique a été décrite. Cette méthode inédite permet ainsi d'observer d'éventuelles évolutions de la structure locale du matériau dans la zone au sein de laquelle des propriétés optique non linéaires sont créées.

La troisième partie du manuscrit a été consacrée à l'étude de l'injection d'argent dans des verres borophosphates de sodium et niobium par polarisation thermique. L'objectif initial était de vérifier la compatibilité d'une injection d'argent avec la génération de second harmonique. Un intérêt particulier a tout d'abord été porté sur les mécanismes mis en jeu lors de l'injection d'argent par polarisation thermique. Des analyses quantitatives par microsonde X ont permis de montrer que différents mécanismes conduisent à la formation de deux zones distinctes. La première localisée directement sous l'anode correspond à une zone de déplétion en cations (Ag^+ et Na^+) et peut atteindre une profondeur allant jusqu'à 3 μm . La seconde est une zone de substitution dans laquelle l'argent remplace partiellement le sodium. Elle est située juste après la zone de déplétion jusqu'à une profondeur pouvant dépasser les 10 μm .

D'importantes modifications structurales ont été constatées par spectroscopie vibrationnelle au sein de la zone de déplétion. En effet afin de permettre les migrations ioniques le réseau vitreux se réorganise. La distorsion des octaèdres NbO_6 du réseau niobate 3D, l'allongement des chaînes phosphatées mais également la présence d'oxygène moléculaire ont notamment été constatés. Ces modifications structurales sont similaires à celles observées dans le cas des verres BPN42 pur. Dans la zone de substitution le remplacement partiel des ions sodium par des ions argent semble également avoir une légère influence sur la structure locale du matériau. Cependant ces modifications structurales n'ont pas clairement été identifiées.

Le signal de second harmonique généré par polarisation thermique a été localisé au moyen d'analyses μ GSH. Ces résultats combinés à ceux de μ Raman ont clairement montré que la zone présentant un signal de second harmonique correspond à celle au sein de laquelle ont lieu de fortes modifications structurales. C'est la zone de déplétion cationique, où l'origine du signal de second harmonique est attribué à la création d'un champ électrique interne engendrant un $\chi_{eff}^{(2)}$.

Dans le cas des verres BPN42 polarisés une diminution d'indice avait été constatée dans la zone non linéaire. Dans notre cas cette diminution d'indice est également constatée dans la zone de déplétion en cations Ag^+ et Na^+ . En revanche la présence d'argent dans la zone de substitution engendre une augmentation de l'indice dans cette zone. L'optimisation et le contrôle de ces variations d'indice pourraient éventuellement permettre de réaliser des guides d'onde.

Il est important de constater que l'injection d'argent durant le procédé de polarisation thermique n'influe pas sur l'efficacité de la génération de second harmonique. En effet pour un échantillon polarisé avec une tension de 1 kV la méthode des franges de Makers permet d'estimer le $\chi^{(2)}$ à une valeur de l'ordre de 2 pm/V ce qui est proche des résultats obtenus sur les BPN42 bruts.

Enfin, durant cette étude une attention particulière a été portée sur l'influence de la tension appliquée durant le procédé de polarisation thermique de verres BPN42 + Ag. Ce paramètre joue un rôle important dans les mécanismes de migration ionique. Plus la tension appliquée est élevée et plus les tailles des zones de déplétion cationique ainsi que de substitution sont grandes. L'intensité du signal de second harmonique généré est également liée de manière linéaire à la tension appliquée lors du procédé de polarisation.

La quatrième et dernière partie de ce manuscrit propose une méthode de microstructuration planaire du signal de second harmonique sous la surface d'un verre. Cette méthode reposant sur la combinaison d'un dépôt d'une couche d'argent structurée par ablation laser femtoseconde et d'un procédé de polarisation thermique permet de générer un signal de second harmonique modulé dans une zone de 3 μ m sous l'anode.

L'origine de ces modulations du signal GSH a été attribuée à la présence de fluctuations de la concentration en ions Ag^+ au travers des lignes d'ablation de la couche d'argent. Ces variations de concentration cationique engendrent la présence d'un gradient de

champ induisant de nouveaux termes non nuls dans le tenseur $\chi_{eff}^{(2)}$ centré sur chaque paroi des lignes d'ablation où la symétrie est similaire à celle du groupe Cs.

Ces résultats obtenus sur des verres BPN42 sont très encourageants et confirment leur grand potentiel pour d'éventuelles applications dans le domaine de l'électro-optique. Un contrôle plus précis de l'injection d'argent pour ajuster l'indice du milieu, ainsi qu'un contrôle du pas du réseau de lignes ablatées pourrait permettre de réaliser un système guidant assurant un quasi accord de phase du signal GSH.

- [1] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Phys. Rev.*, 127(6):1918–1939, September 1962.
- [2] P. G. Kazansky and V. Pruneri. Electric-field poling of quasi-phase-matched optical fibers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(11):3170–3179, November 1997.
- [3] Artem Malakho. *Second order optical nonlinearity in the crystals, glasses and glass-ceramic oxides containing vanadium and niobium*. PhD thesis, University of Bordeaux 1 and Moscow State University, 2006.