



HAL
open science

Réalisation de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire. Développement de nanocomposites inorganiques

Jeremie Teyssier

► To cite this version:

Jeremie Teyssier. Réalisation de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire. Développement de nanocomposites inorganiques. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université de Savoie, 2004. Français. NNT: . tel-00007650

HAL Id: tel-00007650

<https://theses.hal.science/tel-00007650>

Submitted on 6 Dec 2004

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

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

Réalisation de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire. Développement de nanocomposites inorganiques

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 29 Septembre 2004

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Savoie

Discipline : Physique Expérimentale et Instrumentation

par

Jérémie Teyssier

Composition du jury

<i>Directeur de thèse :</i>	Jacques Bouillot	LAIMAN, Université de Savoie
<i>Rapporteurs :</i>	Jean-Claude Plenet	LPMCN, Université Lyon I
	Azzedine Boudrioua	LMOPS, Université de Metz
<i>Examineurs :</i>	Dirk Van Der Marel	DPMC, Université de Genève, Suisse (Président)
	Yoshiaki Uesu	Université Weseda, Tokyo, Japon
	Ronan Le Dantec	LAIMAN, Université de Savoie
<i>Invitée :</i>	Christine Galez	LAIMAN, Université de Savoie

Mis en page avec la classe thloria.

Réalisation de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire. Développement de nanocomposites inorganiques

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 29 Septembre 2004

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Savoie

Discipline : Physique Expérimentale et Instrumentation

par

Jérémie Teyssier

Composition du jury

<i>Directeur de thèse :</i>	Jacques Bouillot	LAIMAN, Université de Savoie
<i>Rapporteurs :</i>	Jean-Claude Plenet	LPMCN, Université Lyon I
	Azzedine Boudrioua	LMOPS, Université de Metz
<i>Examineurs :</i>	Dirk Van Der Marel	DPMC, Université de Genève, Suisse (Président)
	Yoshiaki Uesu	Université Weseda, Tokyo, Japon
	Ronan Le Dantec	LAIMAN, Université de Savoie
<i>Invitée :</i>	Christine Galez	LAIMAN, Université de Savoie

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance à Christine Galez et Jacques Bouillot qui m'ont permis d'intégrer le LAIMAN pour mon stage de DEA. Ils ont par la suite répondu présent dès que j'avais besoin d'eux et je garderai à l'esprit la confiance qu'ils m'ont accordé tout au long de mes recherches ainsi que leurs grandes qualités humaines.

Je tiens également à remercier Ronan Le Dantec qui durant ces trois années m'a supporté, aidé à interpréter nos résultats, pris le relais des expériences quand la rédaction m'a pris tout mon temps, qui a développé la plupart des modèles sous Matlab (j'attends encore les modes d'emplois...) et surtout, a quelque fois frôlé le prix Nobel grâce à ses "manipes du vendredi"...

Un grand merci à Yannick Mugnier pour son aide précieuse en microscopie(s), pour sa maîtrise sans égale de la physico-électro-iono-spectro-chimie de LiIO_3 et pour n'être jamais arrivé avec plus de 1 minute 34 de retard à nos nombreux rendez-vous de covoiturage.

J'adresse également mes sincères remerciements à tous nos collègues Lyonnais : Jean-Claude Plenet (LPMCN), pour m'avoir fait partager ton expérience, pour ton accueil toujours chaleureux lors de nos "descentes à la ville". Merci pour cette collaboration sans laquelle nous n'aurions pas avancés aussi vite. Merci Jacques Mugnier (LPCML) pour nos discussions fructueuses, ta disponibilité et tes conseils.

Un grand merci à Patrice Bourson (LMOPS, Metz) pour ton accueil et ta gentillesse lors de nos venues pour les manipes Raman. Merci également à Azzedine Boudrioua pour avoir accepté le rôle de rapporteur et pour l'intérêt que tu as porté à mes travaux. Merci à Brice Vincent pour le temps passé à Metz en dehors des heures ouvrables... Merci à Jean-Michel Crettez, l'expert incontesté du LiIO_3 qui nous a fourni beaucoup d'articles et quelques beaux cristaux.

Je remercie tous les membres du laboratoire, Philippe pour ta poigne de fer aux commandes du navire et pour ton aide en cristallographie, Michèle sans qui il aurait été impossible de tremper pendant ces trois années le gâteau au chocolat dans le café, sans oublier Christine, Christiane, Gérard, Yves, Marc, Jean-Michel, Jacques, Madjid, Abdel, Hoan, Antoine, Alexandre et tous ceux que j'ai oublié de mentionner. J'ai eu énormément de plaisir à partager cette période au LAIMAN avec vous. Continuez à faire de ce laboratoire un lieu où il fait bon travailler.

Une pensée particulière à tous ceux qui me sont chers, à mes parents pour m'avoir toujours conforté dans mes choix et m'avoir permis de les mener à bien.

Enfin, ma pensée la plus profonde et tout mon amour te revient, Lucile, pour avoir essayé pendant ces trois années de comprendre avec acharnement "à quoi ça pouvait bien servir...", et m'avoir souvent innocemment donné de bonnes idées. Je te dédie ce mémoire pour ton soutien et tes encouragements.

Table des matières

Introduction	ix
Chapitre 1 Optique non-linéaire et guides d'ondes	1
1.1 Indice de réfraction	2
1.2 L'optique non-linéaire	2
1.2.1 Polarisation et susceptibilités	3
1.2.2 Génération de second harmonique (GSH)	3
1.2.2.1 Accord de phase en milieu biréfringent	8
1.2.2.2 Quasi accord de phase	10
1.2.3 Franges de Maker	10
1.2.3.1 Théorie	12
1.2.3.2 Montage expérimental	13
1.2.3.3 Validation expérimentale	15
1.3 La Génération de Second Harmonique dans les guides d'ondes	16
1.3.1 Théorie des guides d'ondes	16
1.3.1.1 Les équations de maxwell en milieu guidant	16
1.3.1.2 Cas d'un guide à saut d'indice	17
1.3.1.3 Cas d'un guide à gradient d'indice	20
1.3.2 Méthodes de caractérisation optique des guides	21
1.3.2.1 Mesures des profils d'indices des guides par spectroscopie m-lines	21
1.3.2.2 Mesure d'atténuation	23
1.3.3 La GSH guidée	23
1.4 Etat de l'art sur les guides d'ondes pour l'optique non-linéaire	26
1.4.1 Guides d'onde par diffusion	26
1.4.2 Guides d'ondes par échange d'ions	27

1.4.2.1	Echange de protons	27
1.4.2.2	Echanges d'ions	27
1.4.3	Guides d'onde par implantation ionique	28
1.4.4	Guides par dépôt	28
1.4.4.1	Dépôt physique et chimique	28
1.4.4.2	Matériaux organiques	28
1.4.4.3	Matériaux nanocomposites	30
1.5	Conclusion	30
Chapitre 2 L'iodate de lithium (LiIO₃)		31
2.1	Structure et cristallogénèse de l'iodate de lithium (LiIO ₃)	31
2.1.1	Structures cristallographiques	31
2.1.2	Cristallogénèse	33
2.2	Propriétés électriques	34
2.2.1	Conductivité ionique	34
2.2.2	Piezoélectricité	35
2.2.3	Polarisation spontanée et pyroélectricité	35
2.3	Propriétés optiques linéaires	37
2.3.1	Indices de réfraction	37
2.3.2	Transmission	38
2.4	Propriétés optiques non linéaires de LiIO ₃	38
2.4.1	Susceptibilité non linéaire d'ordre 2	38
2.4.2	Propriétés électrooptiques	40
2.5	Conclusion	41
Chapitre 3 Guides d'ondes planaires par échange de protons		43
3.1	Éléments théoriques de l'échange	44
3.1.1	Les équations de Fick	44
3.1.2	Cas particuliers	46
3.1.2.1	Cas où $\alpha=0$ et $\gamma = 1$	46
3.1.2.2	Cas d'un profil gaussien	46
3.1.3	Cas général	46
3.2	Elaboration des guides	49
3.2.1	Préparation des échantillons	49
3.2.2	Un bain de nitrate comme source de protons	49

3.3	Caractérisation des profils d'indices et propriétés optiques des guides . . .	50
3.3.1	Analyse en spectroscopie m-lines	50
3.3.2	Mesures d'atténuation optique	53
3.4	Caractérisation structurale de la couche guidante	54
3.4.1	Spectroscopie μ -Raman	54
3.4.1.1	Quelques notions	54
3.4.1.2	Correction de la profondeur de pénétration	55
3.4.1.3	Essais sur échantillon non échangé	55
3.4.1.4	Spectres Raman de guides	56
3.4.1.5	Evolution du spectre lors d'un recuit	58
3.4.2	Diffraction des rayons X	58
3.4.2.1	Description de l'expérience	60
3.4.2.2	Résultats	60
3.5	Estimation du coefficient d'interdiffusion et de l'énergie d'activation du procédé d'échange	62
3.6	Conclusion	66
Chapitre 4 Elaboration de nanocomposites $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$ par voie sol-gel		69
4.1	Contexte et objectifs	70
4.1.1	Matériaux nanocomposites pour l'optique non-linéaire quadratique .	70
4.1.2	Hypothèse de départ et objectifs	71
4.2	Le procédé sol-gel	71
4.2.1	Quelques éléments de Chimie	72
4.2.1.1	Influence du pH	73
4.2.1.2	Le taux d'hydrolyse	73
4.2.1.3	Nature du solvant de dilution	73
4.2.2	Elaboration des sols	73
4.3	Etude des échantillons massifs	74
4.3.1	Préparation des échantillons massifs	74
4.3.2	Microscopies	75
4.3.3	Diffraction des rayons X	77
4.3.3.1	Mesure de taille et formule de Sherrer	77
4.3.3.2	Etalonnage de l'expérience et résultats	80
4.3.4	Discussion sur les propriétés structurales des échantillons massifs . .	80
4.3.5	Génération de second harmonique sur les échantillons massifs	82

4.3.5.1	Mesure en puissance	83
4.3.5.2	Mesure en fonction de la concentration	83
4.3.6	Conclusion sur les matériaux massifs	83
4.4	Etude de couches minces	85
4.4.1	Préparation des échantillons	85
4.4.2	Nucléation sous champ et orientation des nanocristaux	86
4.4.2.1	Principe	86
4.4.2.2	Dispositif expérimental	87
4.4.3	Caractérisations structurales des couches minces	87
4.4.3.1	Diffraction des rayons X	87
4.4.3.2	Microscopie AFM, LFM et confocale	89
4.4.4	Mesures de transmission optique des couches	90
4.5	Génération de second harmonique sur des couches minces orientées.	91
4.6	Conclusion	92
 Chapitre 5 Couches nanocomposites LiIO₃/Laponite		95
5.1	Déjà, à l'époque des Mayas...	95
5.2	La Laponite	96
5.3	Méthode d'élaboration des couches minces	98
5.3.1	Préparation de la solution	98
5.3.2	Dépôt des couches minces	99
5.4	Structure du composite	99
5.4.1	Couches de Laponite pure	99
5.4.2	Couches nanocomposites	101
5.4.2.1	Cristallisation de LiIO ₃ dans la matrice	101
5.4.2.2	Cinétique de cristallisation	104
5.4.2.3	Cristallisation en surface	105
5.4.2.4	Remarques	107
5.5	Orientation des nanocristaux	111
5.5.1	Orientation dans le plan de la couche	111
5.5.1.1	Dispositif expérimental	111
5.5.1.2	Influence de la température sur la résistivité de la couche	111
5.5.1.3	Observation de l'orientation des nanocristaux	114
5.5.2	Orientation perpendiculairement au plan de la couche	114
5.6	Formation de guides d'onde	115

5.6.1	Indices de réfraction	115
5.6.2	Influence de la température de recuit	117
5.6.3	Atténuation des guides	117
5.7	Génération de second harmonique	120
5.7.1	Mesure du coefficient non-linéaire effectif d_{eff} du composite	120
5.7.1.1	GSH en fonction de l'épaisseur de l'échantillon	121
5.7.1.2	Coefficient non-linéaire du composite d_{eff}	121
5.7.2	Comment représenter ce matériau?	122
5.7.2.1	Considérations structurales	122
5.7.2.2	Calcul analytique de d_{eff}	123
5.7.3	Modélisation matricielle du comportement non-linéaire des matériaux composites	124
5.7.3.1	Simulation de l'influence de la longueur de matériau traversée et de la taille des cristaux	129
5.7.3.2	Influence de la concentration en LiIO_3 et de l'orientation	131
5.7.4	GSH et orientation	133
5.7.4.1	Orientation dans le plan de la couche	133
5.7.4.2	Orientation perpendiculaire au plan de la couche	136
5.8	Structures périodiques	137
5.8.1	Longueur de cohérence et dimension des périodes	138
5.8.2	Simulation des performances d'une structure périodique	139
5.8.2.1	Structure inversée sur une longueur de cohérence	139
5.8.2.2	Structure mixte orientée/non-orientée	141
5.8.2.3	Influence d'une distribution angulaire	143
5.9	Conclusion	143
Conclusions et perspectives		147
Annexes		151
Annexe A Reconstruction des profils d'indices des guides		151
A.1	Détermination de l'indice et de l'épaisseur d'un guide à saut d'indice	151
A.2	Méthode WKB inverse	152
Annexe B Résolution numérique de l'équation d'échange sous <i>Matlab</i>		155

Annexe C Clichés M-lines et profils d'indices	157
Bibliographie	163

Introduction

Le domaine des matériaux est depuis quelques années très imbriqué dans celui des "nano-technologies". En optique ceci s'est traduit par l'apparition de structures de petites tailles pour l'optique intégrée, de microsystemes opto-mécaniques (MOMS), de structures à bandes interdites photoniques, de puits quantiques... La petite taille des structures peut également permettre la réalisation de multimatériaux combinant les propriétés de plusieurs constituants de base. Ceci fait déjà l'objet de nombreuses études dans le domaine de l'optique au travers de matériaux composites hybrides (organiques-inorganiques) pour l'optique non-linéaire, de composites à base de nanocristaux semiconducteurs en matrices vitreuses pour des propriétés de luminescence, ou de verres "dopés" par des nanocristaux diélectriques pour la génération de second harmonique. Les matériaux non-linéaires trouvent leur place dans la réalisation de lasers solides, en limitation optique, dans le traitement du signal optique, l'amplification et/ou le traitement de l'information ou pour toute autre application nécessitant des propriétés optiques spécifiques. Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans l'effort de recherche de nouvelles solutions pour l'optique non-linéaire intégrée où le confinement de l'énergie dans un guide d'ondes permet d'augmenter considérablement les effets non-linéaires. Nous avons abordé deux techniques différentes pour élaborer des guides d'ondes optiquement non-linéaires. Dans un premier temps, nous avons utilisé l'échange de protons sur des substrats monocristallins. Puis, nous avons développé de nouveaux matériaux composites, permettant la réalisation aisée de guides d'ondes par dépôts de couches minces sur verre ou silicium. Dans ce mémoire, nous commencerons par une introduction à l'optique non-linéaire en nous focalisant sur la génération de second harmonique dans les guides d'ondes (chapitre 1). Nous rappellerons ensuite les propriétés physico-chimiques de l'iodate de lithium (LiIO_3) nécessaires à la compréhension de nos travaux (chapitre 2). Les deux thèmes principaux de ce travail de thèse seront alors abordés. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la réalisation de guides d'ondes par diffusion de protons sur des substrats de LiIO_3 monocristallin (chapitre 3). Nous décrirons la structure de la couche guidante ainsi réalisée, le mécanisme

de diffusion des protons dans LiIO_3 puis nous étudierons les propriétés optiques linéaires des guides obtenus (indices de réfraction et atténuation). Enfin, la partie la plus importante de ce mémoire sera consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de matériaux nanocomposites formés de nanocristaux d'iodate de lithium (LiIO_3) dans des matrices de SiO_2 élaborés par méthode sol-gel (chapitre 4) et dans des matrices de Laponite, une argile synthétique très bas coût (chapitre 5). Nous expliquerons les méthodes d'élaboration puis, à travers une étude structurale, le mécanisme de formation de ces deux nanocomposites.

Dans le cas du composé à base de Laponite, des guides d'ondes seront élaborés et caractérisés. Notre étude a porté particulièrement sur les relations entre la structure et les propriétés optiques non-linéaires. Nous évaluerons le coefficient non-linéaire du matériau composite et proposerons des modélisations analytiques et numériques reliant les différents paramètres structuraux aux propriétés optiques non-linéaires.

Chapitre 1

Optique non-linéaire et guides d'ondes

L'effort croissant pour la miniaturisation, les hautes performances et l'abaissement du coût des dispositifs optiques ont fait émerger de nouveaux thèmes de recherche dans les domaines des matériaux et de l'ingénierie des systèmes optiques. En particulier, beaucoup de systèmes intégrés font appel à des processus non-linéaires dont quelques uns, d'ordre 2 et 3, utilisés dans des dispositifs optiques intégrés, sont recensés dans le tableau 1.1 [1]. Dans ce chapitre, nous commencerons par rappeler les principes à l'origine des propriétés

Effets non-linéaire d'ordre 2	Effets non-linéaires d'ordre 3
Somme de fréquence	Diffusion Raman stimulée
Différence de fréquence	Absorption à 2 photons
Génération de second harmonique	Génération de troisième harmonique
Amplification paramétrique	Biréfringence optiquement induite
Effet électro-optique (Pockels)	Effet électro-optique du 2 nd ordre (Kerr)
Effet magnéto-optique	GSH électriquement induite (poling)

TAB. 1.1 – Quelques effets optiques non-linéaires d'ordre 2 et 3 utilisés en optique intégrée.

optiques non-linéaires des matériaux en nous intéressant tout particulièrement au cas de la génération de second harmonique (GSH). Nous détaillerons le dispositif expérimental mis en place au laboratoire pour la caractériser. Nous décrirons ensuite le cas particulier de la génération de second harmonique en milieu guidant à travers la théorie générale du guidage des ondes électromagnétiques et des paramètres influents sur l'efficacité de conversion de fréquence. Enfin, nous dresserons un rapide état de l'art concernant les différentes techniques d'élaboration et les matériaux les plus couramment utilisés pour

ces applications.

1.1 Indice de réfraction

Pour introduire l'optique non-linéaire, il est important de rappeler la définition de l'indice de réfraction qui sera très largement utilisé dans ce chapitre.

La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu est décrite par les équations de Maxwell. Le déplacement électrique D et le champ électrique E sont reliés par la permittivité diélectrique relative ϵ_r qui dans un milieu anisotrope est une grandeur tensorielle. En utilisant la convention d'Einstein sur la sommation des indices répétés, la relation s'écrit :

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{r_{ij}} E_j \quad (1.1)$$

où ϵ_r est relié à l'indice de réfraction par la relation suivante :

$$\epsilon_r = n^2$$

et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide. La permittivité peut également être reliée à la susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ du matériau :

$$\epsilon_{r_{ij}} = 1 + \chi_{ij}^{(1)} \quad (1.2)$$

Il est possible de représenter les indices rencontrés par une onde se propageant suivant les axes principaux (x,y,z) d'un cristal par l'ellipsoïde des indices dont l'équation est :

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (1.3)$$

Un matériau uniaxe est caractérisé par deux indices de réfraction : l'indice ordinaire n_o correspondant à une propagation suivant l'axe optique oz et l'indice extraordinaire n_e pour une onde polarisée suivant oz .

1.2 L'optique non-linéaire

La première observation d'effet optique non-linéaire remonte à 1961 où Franken et coll. ont réalisé une expérience de génération de second harmonique à l'aide d'une lame de quartz éclairée par un laser à rubis à une longueur d'onde de 694.3 nm [2]. La description générale des propriétés optiques non-linéaires s'appuie principalement sur les ouvrages de

R.L. Sutherland "Handbook of Nonlinear Optics" [3], Y.R. Shen "The principles of nonlinear optics" [4] et Robert W. Boyd "Nonlinear Optics" [5]. Ce dernier a récemment mené de nombreuses études théoriques sur le comportement non-linéaire dans les matériaux composites dont nous parlerons ultérieurement.

1.2.1 Polarisation et susceptibilités

On parle d'optique non-linéaire dans le cas de phénomènes optiques pour lesquels la relation entre la polarisation volumique P ou le déplacement D et le champ électrique E n'est plus linéaire. Ceci se produit lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique est proche du champ électrique dans les atomes ($\simeq 10^{11} V.m^{-1}$). P s'écrit alors :

$$P_i = \epsilon_0(\chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots) \quad (1.4)$$

où les $\chi^{(i)}$, caractéristiques de l'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu, sont les tenseurs de susceptibilité d'ordre i .

Le terme $\chi^{(1)}$ est appelé tenseur de susceptibilité linéaire. Ce terme, qui est directement relié à l'indice de réfraction du milieu, est le seul non négligeable lorsque l'on travaille à faible puissance. Pour les matériaux dont la structure présente un centre de symétrie ou pour des matériaux amorphes, les termes d'ordre pair $\chi^{(2)}$, $\chi^{(4)}$, \dots sont nuls. Le champ électrique dans un matériau peut être créé par une ou plusieurs sources (pompes) à des fréquences différentes et avec des directions de propagation ou des polarisations différentes. Il devient possible, à partir de l'équation 1.4, de générer de nombreuses pulsations. On appelle ces phénomènes "génération d'harmonique" dont les pulsations sont des combinaisons linéaires des pulsations des pompes. Les termes $\chi^{(i)}$ deviennent de plus en plus faibles lorsque l'ordre i augmente.

1.2.2 Génération de second harmonique (GSH)

Comme nous l'avons vu précédemment, l'un des effets non-linéaires est la conversion de fréquence. Nos recherches concernent essentiellement les matériaux pour l'optique non-linéaire quadratique, c'est à dire l'effet de $\chi^{(2)}$. La génération de second harmonique (GSH) consiste à générer une onde de pulsation double 2ω à partir d'un rayonnement incident à la pulsation ω . Son principe est schématisé sur la figure 1.1.

Si l'on considère une onde plane électromagnétique, se propageant selon z à la pulsation ω , de la forme :

$$E(z, t) = E(z)e^{-i\omega t} + c.c. \quad (1.5)$$

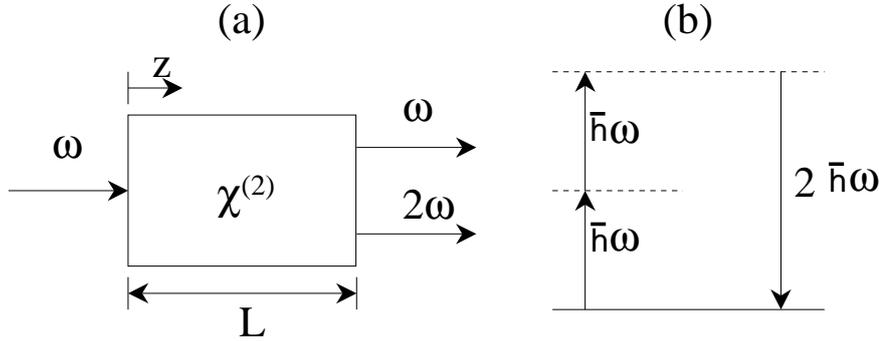


FIG. 1.1 – Géométrie (a) et diagramme d'énergie (b) de la génération de second harmonique

qui pénètre dans un milieu où $\chi^{(2)}$ est non nul, la polarisation non-linéaire d'ordre deux s'écrit :

$$P_{2\omega}^{nl} = \epsilon_o \chi^{(2)} E_\omega E_\omega \quad (1.6)$$

En injectant l'expression 1.5 dans l'équation 1.6 on a :

$$P_{2\omega}^{nl}(t) = 2\epsilon_o \chi^{(2)} E E^* + \epsilon_o (\chi^{(2)} (E^2 e^{-2i\omega t} + c.c.)) \quad (1.7)$$

On voit apparaître une contribution à la pulsation 2ω pouvant engendrer une radiation de second harmonique. Remarquons qu'il est possible de générer un second harmonique à partir d'une interaction de susceptibilité d'ordre 3 et un champ statique noté E_{dc} . On peut alors définir une susceptibilité effective $\chi_{eff}^{(2)}$ telle que :

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi^{(3)} E_{dc} + \chi^{(2)} \quad (1.8)$$

Ce phénomène, qui permet la GSH sur n'importe quel matériau (effet non-linéaire d'ordre 3), est mis en évidence sur les verres ou les matériaux amorphes lors d'un traitement de "poling" ¹.

La susceptibilité diélectrique d'ordre 2 $\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang trois constitué de 27 composantes χ_{ijk} suivant les axes (x,y,z) d'un repère cartésien. La commutativité

¹Traduit en français par "polarisation du milieu". Le verre étant un milieu centrosymétrique, il ne présente pas de nonlinéarité d'ordre deux et il ne permet pas a priori la génération de fréquence somme. Le poling consiste à chauffer un matériau amorphe (en général un verre) en le soumettant à un fort champ électrostatique. Les espèces ioniques mobiles présentes vont alors migrer sous l'effet de ce champ. Une nouvelle distribution de charge s'établit durablement et génère un champ statique induit.

des produits $E_j(\omega).E_k(\omega) = E_k(\omega).E_j(\omega)$ permet de réduire le nombre de composantes indépendantes à 18 et d'écrire la polarisation sous la forme de Voigt :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = \epsilon_o \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.9)$$

Kleinman a démontré que le tenseur $\chi^{(2)}$ est symétrique par rapport aux permutations des trois indices ijk [6]. On aboutit alors aux relations :

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji} \quad (1.10)$$

et seules 10 composantes du tenseur restent indépendantes. Les composantes de la polarisation $\tilde{P}_{2\omega}^{nl}$ dans le repère cartésien (x,y,z) s'écrivent alors sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = \epsilon_o \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{112} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{123} & \chi_{122} \\ \chi_{113} & \chi_{223} & \chi_{333} & \chi_{233} & \chi_{133} & \chi_{123} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

Il est courant d'employer la notation contractée d_{il} au lieu des composantes du tenseur de susceptibilité : $\chi_{ijk} = 2d_{il}$ où jk et l sont reliés par :

jk	11	22	33	23=32	13=31	12=21
1	1	2	3	4	5	6

En utilisant cette notation, nous pouvons réécrire l'expression 1.11 comme :

$$\begin{bmatrix} P_x^{nl} \\ P_y^{nl} \\ P_z^{nl} \end{bmatrix} = 2\epsilon_o \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

Considérons une onde plane monochromatique se propageant dans un milieu linéaire d'indice n_o et de vecteur d'onde k_o . Lorsqu'elle pénètre dans un matériau non-linéaire d'indice n , cette onde, de vecteur d'onde k_1 , va créer localement une polarisation macroscopique présentant, entre autre, une composante oscillant à la pulsation 2ω . Cette "onde de polarisation", ou *onde forcée*, de pulsation 2ω , possède un vecteur d'onde :

$$k_p = 2k_1 = \frac{2\omega}{c}n_p \quad (1.13)$$

où $n_p = n(\omega)$ (Fig.1.2) [7, 8]. Elle se "propage" donc de manière colinéaire et à la même vitesse que l'onde à la fréquence fondamentale ω :

$$P_{2\omega}^{nl} = \epsilon_o(\chi^{(2)}E(\omega)E(\omega))e^{ik_p z} \quad (1.14)$$

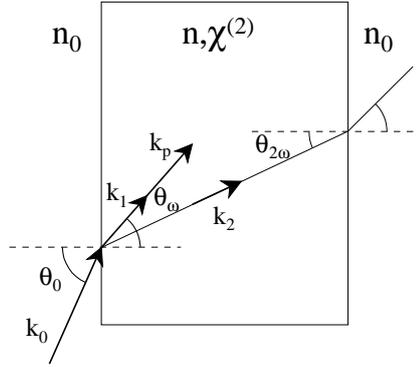


FIG. 1.2 – Représentation géométrique de la propagation des ondes fondamentale et de second harmonique *libre* et *forcée* au sein du matériau non-linéaire [8].

S'il est délicat de parler de propagation pour une *onde forcée*, la résolution des équations de Maxwell montre l'existence d'une *onde libre* de polarisation se propageant à la fréquence 2ω avec un vecteur d'onde k_2 . Ces deux ondes *libre* et *forcée* vont donc interférer tout au long de leur propagation au sein du matériau. Le transfert d'énergie $\omega \rightarrow 2\omega$ sera optimal lorsque ces deux ondes oscilleront en phase, c'est à dire lorsque $k_2 = k_p$ soit $k_2 = 2k_1$. On appelle cette condition l'accord de phase. En considérant que les deux ondes ω et 2ω se propagent de manière colinéaire (faible épaisseur ou incidence normale soit $\theta_\omega \approx \theta_{2\omega}$), l'équation de propagation du champ électrique, provenant de la résolution des équations de Maxwell, s'écrit :

$$\frac{\partial E(2\omega)}{\partial z} = \frac{i(2\omega)^2}{2\epsilon_o c^2 k_2} P_{2\omega}^{nl} e^{-ik_2 z} \quad (1.15)$$

En utilisant l'expression 1.14, l'équation 1.15 devient :

$$\frac{\partial E(2\omega)}{\partial z} = \frac{i(2\omega)^2}{4c^2 k_2} \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega) e^{-i(2k_1 - k_2)z} \quad (1.16)$$

Dans les conditions d'accord de phase :

$$\frac{\partial E(2\omega)}{\partial z} = cte \quad (1.17)$$

Cette équation n'est valable que dans le cas d'une onde fondamentale non déplétée. Par intégration de cette expression, on remarque que l'amplitude du champ électrique à la sortie du matériau est proportionnelle à la longueur L traversée. L'intensité dépendra donc de L^2 comme représenté sur la figure 1.5 dans le cas $\Delta k = k_2 - 2k_1 = 0$.

Dans le cas général où cette condition d'accord de phase n'est pas respectée, l'intégration de l'expression 1.16 conduit à une intensité de second harmonique égale à :

$$I(2\omega) = \frac{2\pi^2}{n_{2\omega} n_{\omega}^2 \lambda_{\omega}^2 c \epsilon_0} I_{\omega}^2 (\chi^{(2)})^2 L^2 \frac{\sin^2(\frac{\Delta k L}{2})}{(\frac{\Delta k L}{2})^2} \quad (1.18)$$

avec $\Delta k = k_2 - 2k_1$.

On voit dans cette expression que l'intensité est maximale lorsque la longueur traversée est telle que :

$$L = \frac{(2p+1)\pi}{\Delta k} = (2p+1)L_c \quad (1.19)$$

avec $L_c = \pi/\Delta k$ la longueur de cohérence. Si l'on raisonne en terme de différence d'indice de réfraction, la longueur de cohérence s'écrira alors :

$$L_c = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (1.20)$$

Si l'on découpe un cristal en tranches d'épaisseur égale à deux fois la longueur de cohérence (Fig. 1.3), la lumière générée par la première moitié de la section 1 est en opposition de phase avec celle générée par la deuxième moitié et ainsi de suite. Cela signifie que l'intensité oscille entre sa valeur maximale et zéro lors de la propagation dans le matériau comme nous l'avons vu dans l'expression 1.18. Seule la dernière tranche de matière fournit effectivement du signal.

Ainsi, sur la figure 1.5, on remarque que l'intensité de GSH en sortie du cristal est maximum pour une longueur de cohérence L_c de matériau donc bien inférieure au cas d'un accord de phase. En effet, pour un accord de phase parfait, $\text{sinc}(0) = 1$. Lorsque la longueur de matériau traversée est égale à $(2p+1)L_c$, l'argument du sinus cardinal est égal

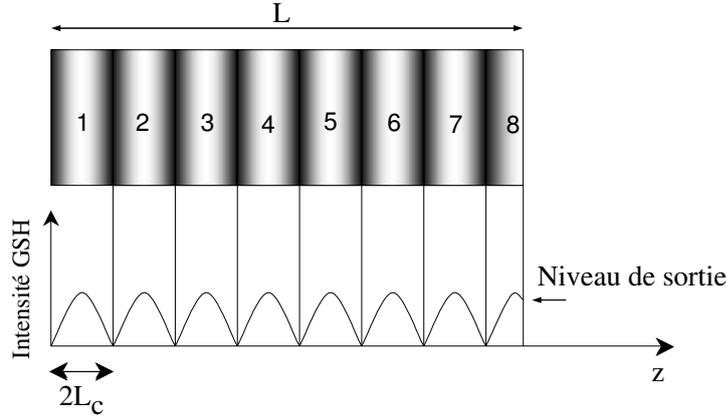


FIG. 1.3 – Influence de la longueur de cohérence sur le niveau de SHG en sortie d'un cristal épais

à $\pi/2$ et $\text{sinc}(\pi/2) = 2/\pi = 0.64$. Le rapport d'intensité de GSH pour une propagation d'une longueur de cohérence entre le cas $\Delta k = 0$ et le cas $\Delta k \neq 0$ est de $1/(2/\pi)^2 = 2.47$.

Il est donc intéressant, dans le cas d'un matériau épais, de se placer dans des conditions d'accord de phase. Pour cela, nous allons décrire 2 méthodes couramment utilisées :

- l'utilisation de la biréfringence du matériau ($\Delta k = 0$)
- le quasi accord de phase ($\Delta k = \pi/(2p + 1)L_c$)

1.2.2.1 Accord de phase en milieu biréfringent

Si l'on exprime la condition d'accord de phase $\Delta k = 0$ en fonction des indices de réfraction, on obtient :

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 = \frac{n_{2\omega}2\omega}{c} - \frac{2n_{\omega}\omega}{c} = 0 \quad (1.21)$$

Ceci implique que la condition d'accord de phase aura lieu lorsque $n_{\omega} = n_{2\omega}$. Pour les matériaux biréfringents, il peut exister un angle de propagation θ pour lequel l'indice ordinaire à ω est le même que l'indice extraordinaire à 2ω (Fig. 1.4).

Il existe deux types d'accord de phase angulaire. Le type I fait référence à une situation où les deux ondes fondamentales (pompes) ont la même polarisation et le type II au cas où les deux pompes sont polarisées de manière perpendiculaire. Les différentes configurations possibles sont décrites dans le tableau 1.2.

Dans le cas de l'iodate de lithium, seul l'accord de phase de type I est possible. Dans

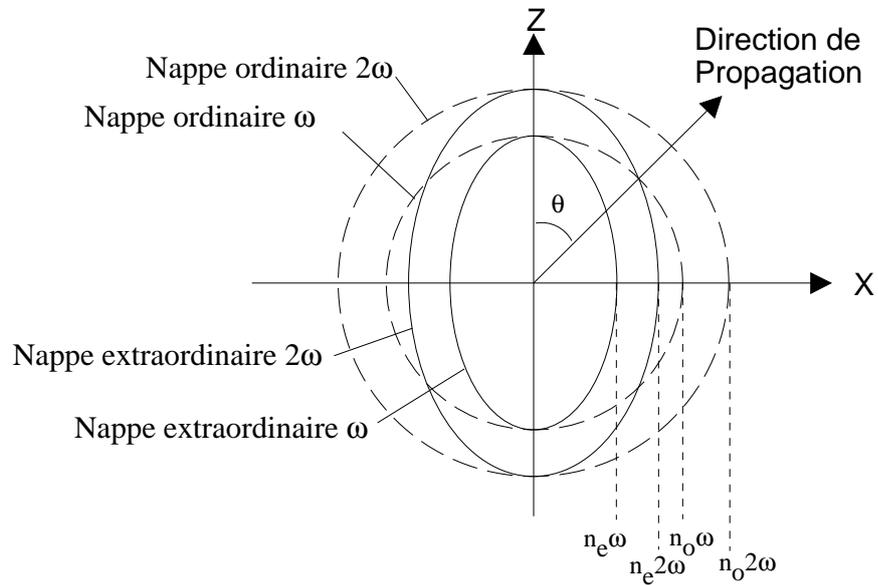


FIG. 1.4 – Détermination de l'angle d'accord de phase θ à partir de la surface des indices

pompe 1 : pompe 2 : GSH	
Type I	Type II
e : e : o	e : o : e
o : o : e	e : o : o
	o : e : e
	o : e : o

TAB. 1.2 – Différentes configurations de polarisation en fonction du type d'accord de phase angulaire. *o* représente une onde polarisée suivant l'axe ordinaire et *e* une onde polarisée suivant l'axe extraordinaire.

ce cas, le calcul géométrique de l'angle d'accord de phase donne :

$$\theta = \text{Arcsin} \sqrt{\frac{n_{o,\omega}^{-2} - n_{o,2\omega}^{-2}}{n_{e,2\omega}^{-2} - n_{o,2\omega}^{-2}}} \quad (1.22)$$

et cet angle est de l'ordre de 30° pour une longueur d'onde de fondamental $\lambda = 1.06\mu\text{m}$.

1.2.2.2 Quasi accord de phase

L'accord de phase angulaire est impossible dans certains cas : angles de propagations non accessibles, signe de la biréfringence, matériaux isotropes. De plus, il ne permet pas d'exploiter le coefficient du tenseur non-linéaire le plus avantageux. Pour remédier à ces problèmes, la méthode du *quasi accord de phase* est une solution intéressante. Lorsque $\Delta kz = \pi$, l'interaction entre les ondes ω et 2ω est périodiquement constructive puis destructive (Fig. 1.3). N. Bloembergen et al [9] ont pensé à rajouter un tronçon d'un matériau linéaire de longueur telle que la polarisation se trouvait déphasée de π à l'entrée de la tranche non-linéaire suivante. Ainsi, l'interaction restait constructive tout au long de la propagation dans le cristal (Fig. 1.5a). Aujourd'hui, la technique la plus utilisée consiste à inverser l'orientation de domaines de longueur L_c dans des matériaux ferroélectriques. Ceci implique une inversion du signe des éléments du tenseur non-linéaire. Ainsi, la polarisation non-linéaire est déphasée de π à chaque longueur de cohérence (Fig. 1.5b). Dans les deux cas, le coefficient non-linéaire effectif $\chi_{eff}^{(2)}$ est obtenu en modulant le coefficient $\chi^{(2)}$ par une fonction $f(z)$:

$$\chi_{eff}^{(2)}(z) = \chi^{(2)}.f(z) \quad (1.23)$$

Le quasi-accord de phase permet ainsi de s'affranchir de l'accord de phase par biréfringence et d'exploiter le coefficient non linéaire de plus grande valeur dans un cristal.

1.2.3 Franges de Maker

La méthode des franges de Maker a été développée dans le but de mesurer les coefficients non-linéaires d'un matériau. Cette mesure consiste à déterminer l'intensité du signal de second harmonique en fonction de l'angle. En effet, lorsque l'on fait varier l'angle de propagation dans le matériau, on fait varier la longueur effective de matériau non-linéaire traversée par l'onde fondamentale (Fig. 1.2). Ainsi, les ondes *forcée* et *libre* à la pulsation 2ω interfèrent et l'intensité du signal de second harmonique passera donc par une série de maxima et de minima que l'on nomme *franges de Maker*.

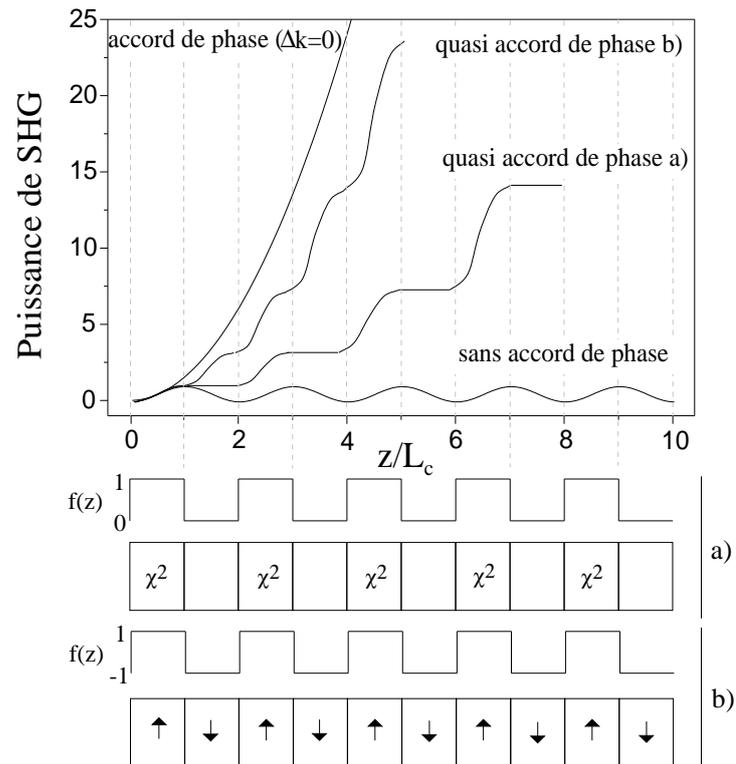


FIG. 1.5 – Puissance de second harmonique en fonction de la longueur de matériau traversée et du type d'accord de phase. Les fonctions $f(z)$ et les structures périodiques sont représentées en bas de la figure.

1.2.3.1 Théorie

Jerphagnon et Kurtz sont les premiers à avoir donné une description théorique des franges [10] que Maker avait observées [11]. Ils considèrent que la puissance de second harmonique induite par la propagation d'une onde fondamentale non déplétée à travers un cristal de longueur L est donnée sur la face de sortie par la relation :

$$I_{2\omega} = I_M(\theta) \sin^2 \Psi \quad (1.24)$$

où

$$\Psi = \frac{2\pi}{\lambda_\omega} (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) L \equiv \frac{\pi}{2} \frac{L}{L_c(\theta)} \quad (1.25)$$

est le facteur d'interférence entre les ondes libre et liée, et $L_c(\theta)$ la longueur de cohérence dépendant des angles θ_ω et $\theta_{2\omega}$ définis dans le schéma de la figure 1.2. L'enveloppe des franges de Maker, $I_M(\theta)$, est donnée par :

$$I_M(\theta) \propto \left(\frac{1}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2} \right)^2 (d_{eff}(\theta))^2 (I_\omega)^2 t_\omega^4(\theta) T_{2\omega}(\theta) \quad (1.26)$$

où $d_{eff}(\theta)$ est la projection du coefficient non-linéaire effectif sur le champ électrique de l'onde fondamentale. t_ω et $T_{2\omega}$ sont reliés aux coefficients de transmission (coefficients de Fresnels) respectifs des ondes à la pulsation ω et 2ω . Si l'on observe la composante polarisée P de l'onde de second harmonique et dans le cas d'une polarisation S de l'onde fondamentale (perpendiculaire au plan d'incidence), ils valent :

$$t_\omega(\theta) = \frac{2 \cos \theta}{n_\omega \cos \theta_\omega + \cos \theta} \quad (1.27)$$

$$T_{2\omega}(\theta) = \frac{2 n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (\cos \theta + n_\omega \cos \theta_\omega) (n_\omega \cos \theta_\omega + n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} + \cos \theta)^3} \quad (1.28)$$

Dans le cas d'une polarisation P de l'onde fondamentale (parallèle au plan d'incidence), ils valent :

$$t_\omega(\theta) = \frac{2 \cos \theta}{n_\omega \cos \theta + \cos \theta_\omega} \quad (1.29)$$

$$T_{2\omega}(\theta) = \frac{2 n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (\cos \theta_\omega + n_\omega \cos \theta) (n_\omega \cos \theta_{2\omega} + n_{2\omega} \cos \theta_\omega)}{(n_{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega})^3} \quad (1.30)$$

Il est possible d'ajuster les paramètres de ce modèle (indices, coefficients non-linéaires) pour reproduire les partitions de franges expérimentales. Ainsi, nous obtenons une information sur l'ordre d'interférence et donc sur la longueur de cohérence. L'enveloppe $I_M(\theta)$

est dépendante des coefficients nonlinéaires du matériau. En choisissant les axes de rotation et les configurations de la polarisation en entrée et en sortie du cristal, il est possible de reconstituer le tenseur non-linéaire. La comparaison avec des échantillons connus permet une mesure quantitative des ce dernier.

Dans le cas d'étude d'un dépôt d'une couche de matériau non-linéaire sur un substrat linéaire d'indice différent, il faut tenir compte, dans l'équation 1.26, de la modification des coefficients de transmission par une interface couche/verre qui remplace l'interface couche/air et l'ajout de l'interface verre/air. Le coefficient t_ω n'est pas modifié et $T'_{2\omega}$, le nouveau coefficient de transmission pour l'onde de second harmonique en remplaçant l'indice de l'air par celui du verre dans l'expression précédente de T, s'écrit :

$$T'_{2\omega} = T_{2\omega}(n_{air} \rightarrow n_{verre}) \times T_{2\omega}^{verre/air} \quad (1.31)$$

où

$$T_{2\omega}^{verre/air} = \frac{2n_{2\omega}^{verre} \cos\theta_{2\omega}^{verre}}{\cos\theta_{2\omega}^{verre} + n_{2\omega}^{verre} \cos\theta_{2\omega}^{sortie}} \quad (1.32)$$

soit en remplaçant dans l'équation 1.28 pour la polarisation S :

$$T_{2\omega}(\theta) = \frac{2n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega} (\cos\theta + n_\omega \cos\theta_\omega) (n_\omega \cos\theta_\omega + n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega})}{(n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega} + \cos\theta) (n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega}^{verre} + n_{2\omega}^{verre} \cos\theta_{2\omega})^2} \quad (1.33)$$

et en remplaçant dans l'équation 1.30 pour la polarisation P :

$$T_{2\omega}(\theta) = \frac{2n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega} (\cos\theta_\omega + n_\omega \cos\theta) (n_\omega \cos\theta_{2\omega} + n_{2\omega} \cos\theta_\omega)}{(n_{2\omega} \cos\theta + \cos\theta_{2\omega}) (n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega}^{verre} + n_{2\omega}^{verre} \cos\theta_{2\omega})^2} \quad (1.34)$$

Il est possible de tenir compte de la biréfringence du matériau dans ce modèle [7] mais nous avons constaté que son influence était minime. Pour des couches minces, l'épaisseur généralement trop faible ($e \leq L_c$) ne permet pas d'obtenir de franges. La variation du niveau de second harmonique dépend alors uniquement de la quantité de matière traversée et du coefficient de transmission. La figure 1.6 représente par exemple le niveau du signal de second harmonique calculé en fonction de l'épaisseur d'une tranche de cristal de LiIO_3 z-cut.

1.2.3.2 Montage expérimental

Nous avons développé entièrement le banc de mesure pour l'optique non-linéaire. Les travaux de caractérisation des propriétés optiques non-linéaires des matériaux ont débuté au laboratoire avec ma thèse. Nous nous sommes donc équipés d'un laser YAG ND 501 de B.M.Industrie. Ce laser pompé par lampes flash délivre une énergie de 115mJ par pulse à

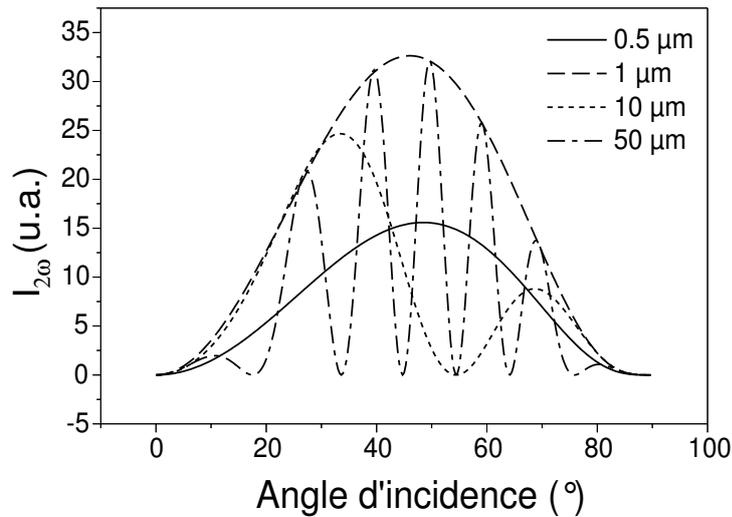


FIG. 1.6 – Exemples de franges de Maker calculées pour une tranche d'épaisseur variable de LiIO_3 z-cut ($d_{31} = d_{33} = -7\text{pm}/V$) en configuration P-P.

une cadence de 50Hz et à une longueur d'onde de $1.064\mu\text{m}$. La durée des pulses est d'environ 10 ns. Le laser est naturellement polarisé horizontalement, soit dans le plan d'incidence de l'échantillon (polarisation P). La direction de la polarisation ayant une influence sur les propriétés non-linéaires, il est nécessaire de pouvoir ajuster la polarisation incidente sur l'échantillon. Nous avons donc inséré, avant l'échantillon, une lame demi-onde en quartz (haute résistance au flux). La polarisation après l'échantillon est sélectionnée par un polariseur conventionnel. Le rapport entre le signal de second harmonique généré par notre échantillon et l'intensité du fondamental nous impose une grande dynamique dans le filtrage. L'ensemble filtrant permettant de couper l'IR est constitué d'un filtre interférentiel et d'un filtre coloré ce qui permet d'obtenir une grande dynamique d'atténuation avec un rapport de 10^{-9} entre la transmission de la longueur d'onde fondamentale et celle du signal de second harmonique. La détection est assurée par un tube photomultiplicateur connecté à un oscilloscope numérique synchronisé avec le laser. L'oscilloscope réalise une mesure crête à crête de la tension des pulses de GSH puis mesure une valeur moyenne sur un nombre prédéfini de pulses. Le montage utilisé pour les expériences de franges de Maker est schématisé sur la figure 1.7.

Comme nous l'avons vu précédemment, la mesure de franges de Maker nécessite la mesure de l'intensité de SH en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. Nous avons adapté un moteur électrique à courant continu, muni d'un réducteur, à une

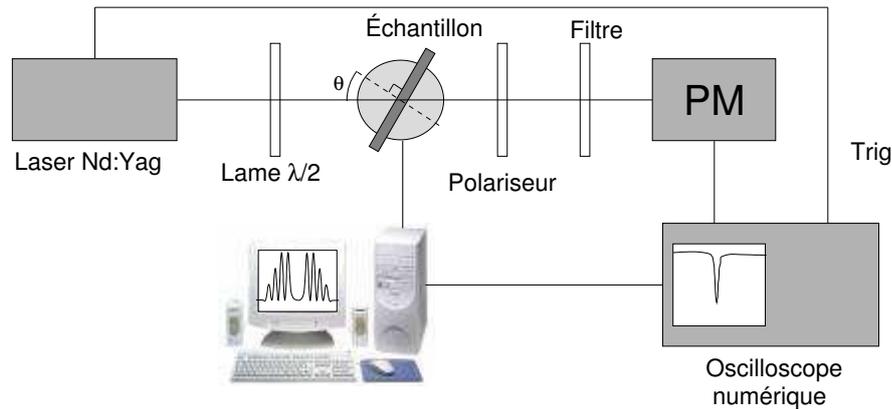


FIG. 1.7 – Schéma de l'expérience de franges de Maker

platine de rotation. L'alimentation du moteur par une faible tension, permet une rotation lente de l'échantillon. La collecte des données issues de l'oscilloscope se fait par port série via un programme développé par nos soins sous Labview. La mesure se fait en lançant l'acquisition des données et la rotation de l'échantillon initialement en incidence normale. Nous arrêtons l'acquisition lorsque l'échantillon a tourné de 90° . Il nous est ensuite possible de tracer le signal de GSH en fonction de l'angle. La précision angulaire dépend du temps entre deux mesures (la vitesse de rotation étant constante) et donc du nombre de pulses choisi pour le moyennage. Ce montage à première vue très simple s'est avéré précis et efficace. Une solution interfacée utilisant un moteur pas à pas est à l'étude.

1.2.3.3 Validation expérimentale

Pour valider notre montage expérimental de franges de Maker ainsi que le modèle présenté dans le §1.2.3.1, nous avons réalisé l'expérience sur une plaquette de LiIO_3 monocristalline z-cut (l'axe c est perpendiculaire à la surface) dont l'épaisseur a été mesurée à $760 \mu\text{m}$. La courbe continue de la figure 1.8 montre les franges obtenues de manière expérimentale et la courbe en pointillés le résultat donné par le modèle en prenant comme paramètres : $n_o(\omega)=1.8570$, $n_o(2\omega)=1.8987$, $n_e(\omega)=1.7168$, $n_e(2\omega)=1.7484$ [3] et l'épaisseur= $760.7 \mu\text{m}$ (mesurée à $760 \mu\text{m}$).

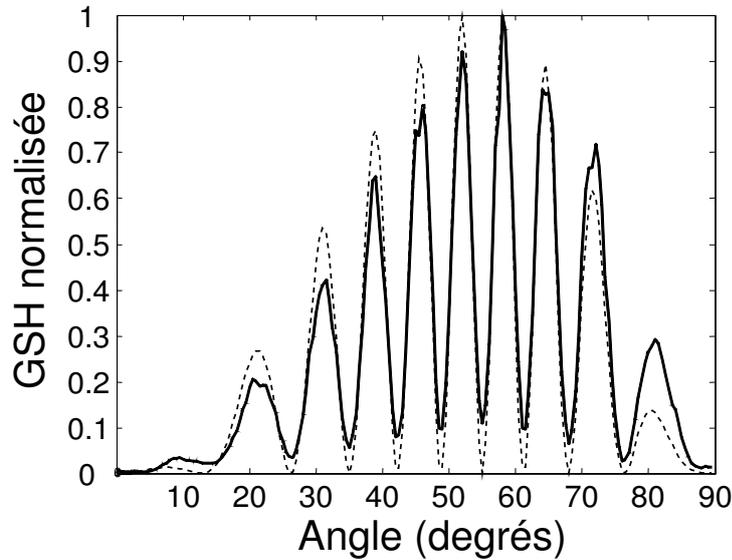


FIG. 1.8 – Franges de Maker expérimentales (courbe continue) et simulées (courbe en pointillés) obtenues sur une plaquette de LiIO₃ z-cut

1.3 La Génération de Second Harmonique dans les guides d'ondes

1.3.1 Théorie des guides d'ondes

La meilleure solution pour transmettre une onde électromagnétique est de la guider de son point d'émission jusqu'à son point d'arrivée. Cette technique est depuis longtemps utilisée pour guider les ondes basses fréquences à l'aide de guides conducteurs métalliques. Le guidage d'ondes optiques se fait quant à lui par confinement dans un milieu diélectrique soit planaire (cf Fig. 1.9), permettant d'obtenir des circuits coupleurs, multiplexeurs... soit linéaire (fibres optiques), permettant le transport d'informations.

1.3.1.1 Les équations de Maxwell en milieu guidant

L'étude des équations de Maxwell appliquées à un guide plan, s'appuie sur divers ouvrages [12, 13]. Ainsi, lorsqu'un guide plan tel que représenté sur la figure 1.9 est parcouru par une onde électromagnétique monochromatique de pulsation ω et de vecteur d'onde dans le vide k_0 , l'équation de propagation correspondante peut s'écrire :

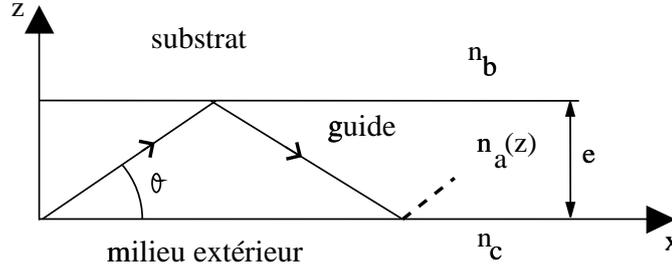


FIG. 1.9 – Profil d'indice du guide planaire dans le plan de propagation, $n_a > n_b$ et $n_a > n_c$

$$(\nabla^2 + \omega^2 \mu_0 \epsilon \epsilon_0) \psi = 0$$

ϵ : permittivité du cristal

μ_0 : susceptibilité magnétique égale en première approximation à celle du vide pour un matériau non magnétique

ϵ_0 : permittivité du vide

ψ : fonction d'onde

Suivant que le mode guidé sera respectivement TE (E est perpendiculaire au plan de propagation) ou TM (H est perpendiculaire au plan de propagation), cette équation devient :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + [n(z)^2 k_0^2 - \beta^2] E_y = 0 \quad (1.35)$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{n(z)^2} \frac{\partial H_y}{\partial z} \right] + \left[k_0^2 - \left(\frac{\beta}{n(z)} \right)^2 \right] H_y = 0 \quad (1.36)$$

où $\beta = k_0 n_a \sin \theta = k_0 n_m$ est la constante de propagation dans le milieu et n_m l'indice effectif (ou apparent) pour un mode donné. L'indice $n(z)$ est égal à n_c lorsque $z < 0$, égal à n_b lorsque $z > e$ et égal à $n_a(z)$ lorsque $0 < z < e$. Ainsi, la constante de propagation et l'indice effectif doivent satisfaire aux conditions :

$$k_0 n_c < \beta < k_0 n_b \quad n_c < n_m < n_b \quad (1.37)$$

pour que les modes soient guidés à l'intérieur de la couche et évanescents dans les milieux extrêmes.

1.3.1.2 Cas d'un guide à saut d'indice

Nous allons calculer les solutions de l'équation de propagation pour les modes TE dans le cas d'un guide à saut d'indice ($n_a(z) = C^{te}$). La solution des équations 1.35 et 1.36 est

de la forme :

$$\psi(x, z, t) = \psi(z) \exp [i(\omega t - \beta x)] \quad (1.38)$$

avec, si $n \geq \frac{\beta}{k_0}$:

$$\psi(z) = A \exp(ik_0 \sqrt{n^2 - (\frac{\beta}{k_0})^2} z) + B \exp(-ik_0 \sqrt{n^2 - (\frac{\beta}{k_0})^2} z) \quad (1.39)$$

et si $n \leq \frac{\beta}{k_0}$:

$$\psi(z) = C \exp(k_0 \sqrt{(\frac{\beta}{k_0})^2 - n^2} z) + D \exp(-k_0 \sqrt{(\frac{\beta}{k_0})^2 - n^2} z) \quad (1.40)$$

Posons $n_c = 1$ (air) et $n \geq n_b$ (substrat), les modes guidés correspondent à : $n_b \leq \frac{\beta}{k_0} \leq n_a$.

Solutions TE pour $z \leq 0$

On a $n \leq \frac{\beta}{k_0}$. L'équation 1.40 donne :

$$E_y(z) = C \exp(k_0 q_c z) \quad (1.41)$$

avec :

$$q_c = \sqrt{(\frac{\beta}{k_0})^2 - n_c^2} \quad (1.42)$$

Cette onde est évanescente.

Solutions TE pour $z \geq e$

On a $n \leq \frac{\beta}{k_0}$. L'équation 1.40 donne :

$$E_y(z) = D \exp(-k_0 q_b (z - e)) \quad (1.43)$$

avec :

$$q_b = \sqrt{(\frac{\beta}{k_0})^2 - n_b^2} \quad (1.44)$$

Cette onde est évanescente.

Solutions TE pour $0 \leq z \leq e$

On a $n \geq \frac{\beta}{k_0}$. L'équation 1.39 donne :

$$E_y(z) = A \exp(ik_0 p_a z) + B \exp(-ik_0 p_a z) \quad (1.45)$$

avec :

$$p_a = \sqrt{n_a^2 - \left(\frac{\beta}{k_0}\right)^2} \quad (1.46)$$

Cette onde est plane et progressive.

La détermination des constantes A, B, C et D se fait en considérant la continuité des champs \vec{E} et \vec{H} à l'interface entre deux milieux. Si \vec{n} est la normale à l'interface, $\vec{E} \wedge \vec{n}$ et $\vec{H} \wedge \vec{n}$ sont continus. La continuité de E_y en $z = 0$ donne $C = A + B$. La continuité de H_x en $z = 0$ donne $Cq_c = i(A - B)p_a$. La continuité en $z = e$ donne :

$$D = A e^{ik_0 p_a e} + B e^{-ik_0 p_a e} \quad (1.47)$$

et

$$Dq_b = ip_a [A e^{ik_0 p_a e} + B e^{-ik_0 p_a e}] \quad (1.48)$$

Ce qui est équivalent à :

$$p_a(q_b + q_c) \cos(k_0 p_a e) = (q_b q_c - p_a^2) \sin(k_0 p_a e) \quad (1.49)$$

En posant :

$$\theta_{ab} = \arctan\left(\frac{\sqrt{n_m^2 - n_b^2}}{\sqrt{n_a^2 - n_m^2}}\right)$$

déphasage à l'interface guide-substrat et :

$$\theta_{ac} = \arctan\left(\frac{\sqrt{n_m^2 - n_c^2}}{\sqrt{n_a^2 - n_m^2}}\right)$$

déphasage à l'interface guide-milieu extérieur, on peut réécrire l'équation de dispersion pour les modes **TE** sous la forme :

$$k_0 p_a e + \theta_{ab} + \theta_{ac} = m\pi \quad (1.50)$$

pour les modes **TM** on trouve une équation équivalente :

$$k_0 p_a e + \theta_{ab} + \theta_{ac} = m\pi \quad (1.51)$$

avec :

$$\theta_{ab} = \arctan\left(\left(\frac{n_a}{n_b}\right)^2 \frac{\sqrt{n_m^2 - n_b^2}}{\sqrt{n_a^2 - n_m^2}}\right) \quad \theta_{ac} = \arctan\left(\left(\frac{n_a}{n_b}\right)^2 \frac{\sqrt{n_m^2 - n_c^2}}{\sqrt{n_a^2 - n_m^2}}\right) \quad (1.52)$$

Afin de mieux comprendre les calculs précédents, il peut être intéressant de calculer les solutions dans le cas simple d'un guide symétrique.

Solution pour les modes TE d'un guide planaire symétrique

Soit un guide symétrique ($n_b = n_c$) s'étendant en z de 0 à d . L'équation de dispersion s'écrit :

$$\tan(k_0 p_a d) = \frac{q_c}{p_a} \quad (1.53)$$

en posant $u = k_0 p_a d$ et $w = k_0 q_c d$, on peut écrire l'équation précédente, pour les fonctions paires de \vec{E} dans le guide, sous la forme :

$$w = u \tan u \quad (1.54)$$

et pour les fonctions impaires de \vec{E} :

$$w = -u \cot u \quad (1.55)$$

En remplaçant p_a et q_c par leur valeur on obtient :

$$u^2 + w^2 = R^2 = d^2 k_0^2 (n_a^2 - n_c^2) \quad (1.56)$$

Les solutions de l'équation de dispersion sont les intersections entre les fonctions $u \tan u$ (m pair), $-u \cot u$ (m impair) et les cercles de rayon $R = \sqrt{u^2 + w^2}$ centrés en 0. Elles sont représentées par des points sur la figure 1.10.

1.3.1.3 Cas d'un guide à gradient d'indice

Cette méthode, développée initialement pour résoudre l'équation de Schrödinger, est bien adaptée à notre problème [14]. En effet, en posant dans l'équation 1.35 :

$$\phi = k_0^2 (n_{max}^2 - n_m^2) \quad \text{et} \quad U(z) = k_0^2 (n_{max}^2 - n(z)^2)$$

On peut réécrire celle-ci sous la forme de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + [\phi - U(z)] E_y = 0 \quad (1.57)$$

On peut donc assimiler ϕ à l'énergie d'un électron piégé par un potentiel $U(z)$.

Dans le cas d'un guide à gradient d'indice, on peut résoudre les équations 1.35 et 1.36 par la méthode WKB. La détermination du profil d'indice à partir des indices effectifs

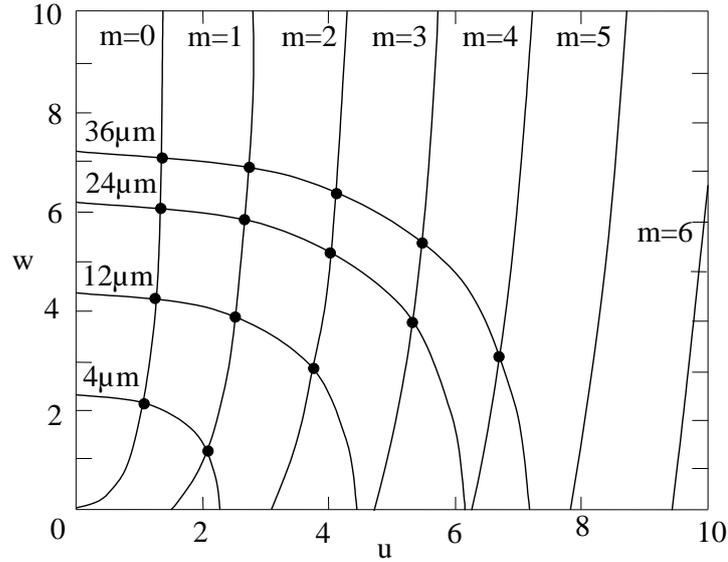


FIG. 1.10 – Modes TE d'un guide planaire symétrique

des différents modes est réalisée par la méthode inverse, décrite brièvement dans l'annexe A. Cette technique permet, à partir des indices effectifs des modes de reconstruire le profil d'indice du guide. Ceci peut se faire en imposant une forme de profil (en général gaussien) puis de minimiser l'écart entre la forme imposée et les solutions déterminées par la méthode WKB. Une autre technique consiste à calculer pour chaque mode n_m la profondeur de retournement z_m puis d'assimiler le profil d'indice à la courbe $n_m = f(z_m)$. Ces deux techniques donnent des résultats très proches et seront alternativement utilisées au cours de cette étude.

1.3.2 Méthodes de caractérisation optique des guides

Nous allons ici décrire les deux bancs de mesures (spectroscopie m-lines et mesure d'atténuation) dont dispose le LAIMAN pour la caractérisation des propriétés optiques linéaires de guides d'onde.

1.3.2.1 Mesures des profils d'indices des guides par spectroscopie m-lines

La spectroscopie m-lines est une méthode d'analyse optique qui permet de déterminer l'indice effectif d'un mode guidé. Le principe consiste à exciter les modes du guide à caractériser par l'intermédiaire d'un prisme de couplage. Le LAIMAN dispose d'un montage,

dont la configuration est présentée sur la figure 1.11. Le faisceau incident est focalisé sur

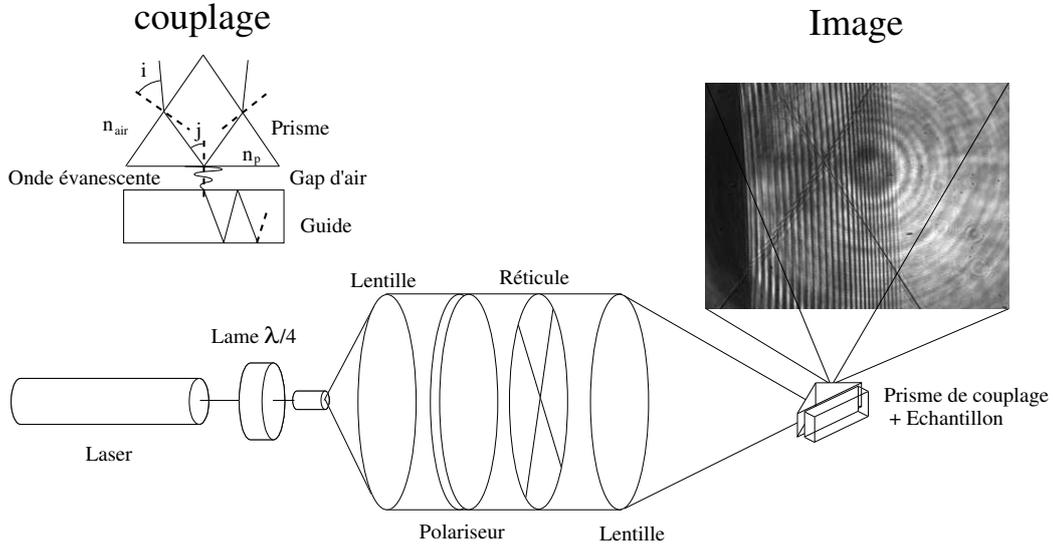


FIG. 1.11 – Principe du banc de mesure M-Line

la base du prisme où il est réfléchi avec un angle j directement lié par la loi de Descartes à l'angle d'incidence i . Cette réflexion frustrée est accompagnée, au point de couplage, d'une onde évanescente qui est couplée dans le guide moins réfringent que le prisme. Ainsi, pour certaines valeurs discrètes de l'angle j telles que $n_p \sin j = n_m$ (angle de synchronisme), on aura un couplage par onde évanescente correspondant à un mode d'indice effectif n_m dans le guide. Si un faisceau parallèle (une valeur discrète de i) ne peut exciter qu'un seul mode, un faisceau convergent couvre une gamme angulaire permettant l'excitation simultanée de plusieurs modes. Ceci entraîne l'apparition d'une ligne noire sur l'image réfléchie du faisceau incident (photo des lignes figure 1.11). La mesure de l'angle d'incidence correspondant à une ligne noire permet de déterminer l'indice effectif du mode par la relation :

$$n_m = n_{prisme} \sin \left[A_{prisme} + \arcsin \left(\frac{\sin i}{n_{prisme}} \right) \right] \quad (1.58)$$

Le prisme doit posséder un indice de réfraction plus élevé que l'échantillon pour qu'il y ait réflexion totale. Le prisme utilisé sur notre montage est en LaSF35 d'indice 2.015. Son angle au sommet, mesuré par autocollimation, est de 60.15° .

La reconstruction des profils d'indices ainsi que la description des différents programmes utilisés figurent dans l'annexe A.

1.3.2.2 Mesure d'atténuation

La technique que nous avons utilisée pour caractériser l'atténuation de la lumière dans nos guides est la mesure de l'atténuation de la lumière diffusée à la surface, proportionnelle à l'intensité de la lumière guidée. L'injection de la lumière est réalisée sur le banc de spectroscopie m-lines décrit précédemment. La lumière diffusée est imagée à l'aide d'une caméra CCD haute résolution Spot Insight équipée d'un objectif. La surface de la zone imagée est de quelques cm^2 . Le schéma du montage est présenté dans la figure 1.12

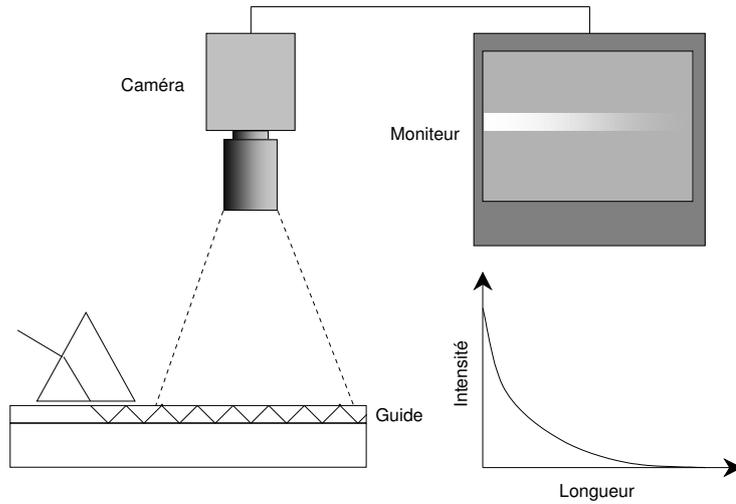


FIG. 1.12 – Dispositif expérimental pour la mesure de l'atténuation des guides

La décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue s'écrit :

$$\frac{I(x)}{I_o} = e^{-\alpha x}$$

α est le coefficient d'atténuation en cm^{-1} . Il peut s'exprimer en dB.cm^{-1} de la manière suivante :

$$\alpha_{\text{dB.cm}^{-1}} = 10 \cdot \log_{10}(e) \cdot \alpha_{\text{cm}^{-1}} \simeq 4.343 \alpha_{\text{cm}^{-1}}$$

1.3.3 La GSH guidée

L'effet non-linéaire dépend de l'intensité de l'onde fondamentale de manière quadratique. Dans un cristal massif, il convient donc de focaliser cette onde de manière à augmenter localement la densité de puissance. On cherche donc à adapter la taille du "waist" à la longueur du cristal de manière à ce que $2L = Sn/\lambda$ [15], où S est la section droite minimale du faisceau. Cependant, le maximum d'intensité se situera sur une zone de faibles

dimensions puisque limitée au point focal. Dans le cas d'un guide d'onde, l'intensité lumineuse injectée dans le guide restera spatialement confinée dans l'épaisseur du guide. L'effet non-linéaire sera donc important sur toute la longueur de la propagation (Fig.1.13).

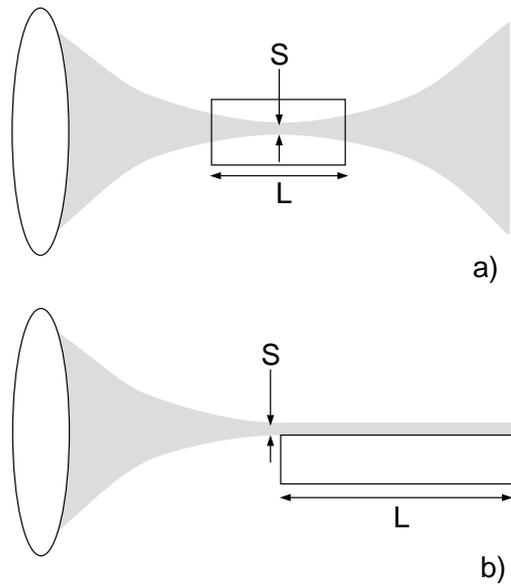


FIG. 1.13 – Effet du confinement dans le cas a) de la focalisation sur un cristal non-linéaire massif b) de l'injection et de la propagation dans un guide d'onde.

Les techniques d'accord de phase, utilisées dans les matériaux massifs permettant le transfert optimal d'énergie entre l'onde fondamentale et l'onde de second harmonique, se traduisent en milieu guidant par un accord entre les indices effectifs des modes.

La valeur des indices effectifs des modes dépend en premier lieu des paramètres du guide :

- son épaisseur
- le profil d'indice de la couche guidante pour les modes TE et TM.

Le choix de la technique d'élaboration du guide (échange d'ion, implantation, dépôt), les traitements post élaboration (recuits, inversion de l'échange) sont autant de moyens de contrôler ces deux paramètres. L'accord modal est possible dans tous les matériaux présentant une forte biréfringence. La figure 1.14 montre les zones d'accord de phase par biréfringence pour des guides réalisés par échange de proton et par diffusion de titane dans des substrats de niobate de lithium. Par diffusion de Ti, on a en effet montré qu'il était possible d'obtenir de grandes différences entre n_o et n_e [16].

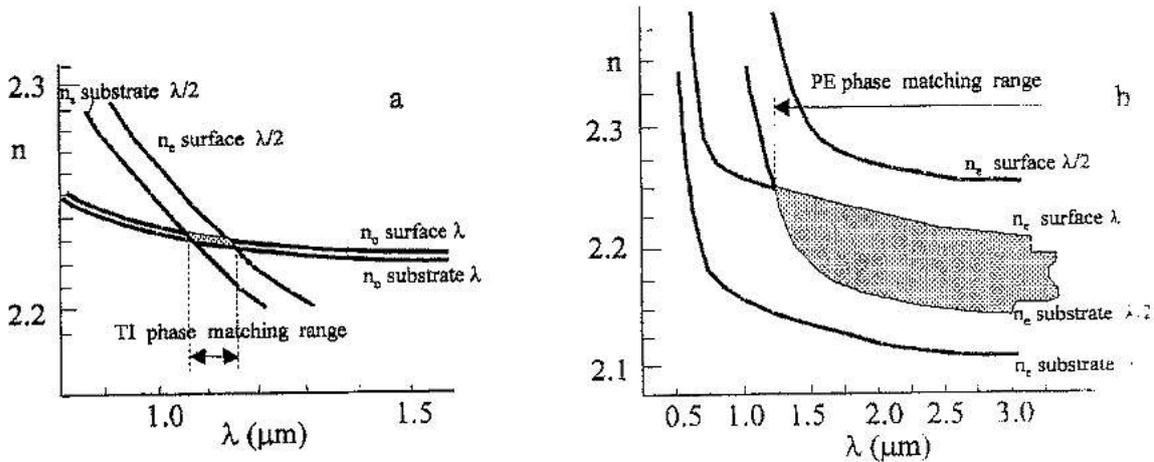


FIG. 1.14 – Diagrammes d'accord de phase pour des guide d'ondes réalisés par a) échange de proton et b) diffusion de Ti sur LiNbO_3 [17]

Les paramètres du guides pouvant être délicats à optimiser, il est également possible d'agir sur d'autres facteurs tels que la longueur d'onde de l'onde fondamentale ou la température. En effet, les indices d'un matériau dépendent de sa structure et celle-ci est elle-même fortement dépendante de la température. Il est ainsi possible d'ajuster l'indice, donc les indices effectifs des modes de propagation en faisant varier la température. Il est également possible d'obtenir un quasi accord de phase en réalisant un guide d'onde sur une structure périodique et cette technique, largement utilisée, est sans doute la plus efficace à l'heure actuelle.

De plus, le recouvrement des champs électriques entre un mode de propagation du fondamental et un mode de second harmonique est crucial pour obtenir un transfert d'énergie entre les deux modes et ainsi une conversion de fréquence efficace. Un guide monomode à la fréquence fondamentale peut être multimode à la fréquence harmonique. La figure 1.15 montre le recouvrement de modes entre le mode d'ordre 0 (fondamental) de l'onde fondamentale et les modes d'ordre 0 et 1 du second harmonique. Dans le dernier cas, on voit que du fait du changement de signe du champ électrique, le recouvrement des deux champs électriques sera très faible.

Il est également possible d'obtenir un recouvrement entre un mode TM fondamental à ω et un mode TE fondamental à 2ω . Dans ce cas, les profils de champs étant pratiquement les mêmes, le recouvrement est très bon.

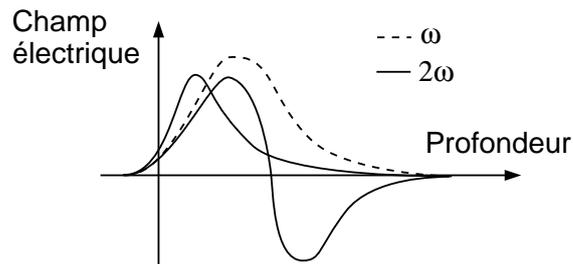


FIG. 1.15 – Schéma des profils des champs électriques du mode de l'onde fondamentale (en pointillés) et des modes 0 et 1 de second harmonique d'un guide

1.4 Etat de l'art sur les guides d'ondes pour l'optique non-linéaire

Il existe deux méthodes bien distinctes pour réaliser des guides d'ondes :

- modifier l'indice de réfraction à la surface d'un substrat en modifiant localement la structure du matériau. Pour cela, on peut utiliser les méthodes telles que : la diffusion d'ions, l'échange d'ions, l'implantation ionique
- déposer une couche mince d'indice supérieur au substrat par des méthodes d'épitaxie, CVD, sol-gel.

L'essentiel des travaux recensés portera sur LiNbO_3 , LiTaO_3 , KTP, qui sont les matériaux ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études étant donné leur bonnes performances.

1.4.1 Guides d'onde par diffusion

Les premiers guides d'ondes élaborés sur LiNbO_3 et LiTaO_3 l'ont été par la technique d'"outdiffusion" qui consiste simplement à chauffer le matériau à une température de l'ordre de 1000°C dans l'air. A cette température, un départ d'oxyde de lithium (Li_2O) de la surface entraîne une légère élévation de l'indice extraordinaire ($\Delta n_e = 0.005$)[18]. Cependant, cette technique a été délaissée au profit de la diffusion de titane ou de l'échange de protons. La diffusion thermique de métal (Ti,V,Ni) pour l'élaboration de guides d'ondes sur LiNbO_3 est plus intéressante car elle permet une augmentation d'indice beaucoup plus importante ($\Delta n = 0.02$) et ce pour les deux polarisations. Le titane est le plus largement utilisé du fait de la facilité de le déposer en couches minces, de sa faible absorption entre

le visible et l'IR et de son coefficient de diffusion élevé permettant de réaliser des guides en quelques heures à une température de 1000°C [19].

1.4.2 Guides d'ondes par échange d'ions

1.4.2.1 Echange de protons

L'échange de protons est une alternative intéressante pour l'élaboration de guides à faibles pertes. C'est une technique simple permettant de grandes variations de l'indice de réfraction ($\Delta n > 0.1$). Ces échanges sont le plus souvent réalisés en immergeant le cristal dans un bain d'acide fondu tels que l'acide cinnamique [20] ($\Delta n_e = 0.120$), l'acide pyrophosphorique [21] ($\Delta n_e = 0.131$), l'acide benzoïque [22] ($\Delta n_e = 0.120$), l'acide toluïque [23] ($\Delta n_e = 0.118$), l'acide stéarique [24] ($\Delta n_e = 0.120$). Notons que dans de nombreux travaux récents sur LiNbO_3 [25], cette technique a permis la réalisation de guides performants pour l'optique non-linéaire. Des essais plus marginaux ont été réalisés sur le niobate de lithium en utilisant directement de l'eau comme source de protons [26].

1.4.2.2 Echanges d'ions

Cette technique a été mise au point dans les années 70 et a ouvert un large éventail de possibilités d'élaboration de composants optiques [27]. Les guides d'ondes obtenus par échange d'ions sur verre sont déjà largement utilisés dans des composants optiques comme les multiplexeurs, démultiplexeurs, gyroscopes optiques, coupleurs [28]... L'utilisation de l'échange d'ions pour la réalisation de guides pour l'optique non-linéaire remonte aux travaux de Shah en 1976 qui utilisait un bain de nitrate d'argent fondu [29]. La substitution des ions Li^+ par Ag^+ modifie la structure et permet de grandes variations d'indice ($\Delta n_e \approx 0.13$). De nombreux ions ont ensuite été utilisés comme le thalium, le cuivre, le manganèse, le chrome.

En 1982, Jackel et Rice ont montré que lors de l'immersion de niobate de lithium dans du nitrate d'argent, l'échange d'ions n'avait pas lieu entre Ag^+ et Li^+ mais entre H^+ et Li^+ . La source de protons étant ici l'eau présente dans la plupart des sels de nitrate fondus [30]. Lors de nos essais de diffusion dans LiIO_3 par immersion dans un bain de nitrate de chrome fondu, nous avons pu constater la présence de H^+ au sein de nos échantillons [31]. L'utilisation de sels déshydratés permet d'éviter l'échange de protons. L'échange d'ion est également largement utilisé sur KTP avec Rb, Rb-Ba, Rb-Sr [32], Cs [33], Ba, Sr [34], Cu [35], pour la réalisation de guides pour la GSH [36], sur des structures périodiques

[37, 38].

1.4.3 Guides d'onde par implantation ionique

Cette technique consiste à créer, à une profondeur bien déterminée par rapport à la surface du substrat, une couche de défauts, diminuant l'indice optique et permettant ainsi le guidage. L'implantation de divers ions tels que N^+ , B^+ , He^+ et Ne^+ a montré qu'il était possible d'obtenir une différence d'indice supérieure à 0.1 [39]. Cette technique présente l'avantage de permettre la réalisation rapide de guides sur une grande variété de substrats mais les dommages créés par les radiations traversant la couche guidante diminuent considérablement sa qualité. Des guides d'ondes par implantation pour la GSH ont été récemment réalisés sur des borates (LTB, β -BBO, and LBO)[40].

1.4.4 Guides par dépôt

1.4.4.1 Dépôt physique et chimique

L'épitaxie a été utilisée pour la réalisation de dépôts de $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ et $LiNbO_3$ en phase liquide [41] ou par jet moléculaire [42]. Des couches minces de borate de baryum ont récemment été obtenues par épitaxie en phase liquide [43]. L'épitaxie permet d'obtenir de bonnes qualités cristallines mais nécessite souvent l'emploi de substrat monocristallins.

Le dépôt par ablation laser (PLD), permettant une épitaxie de films denses sur divers substrats, à basse température, a également été utilisé pour le dépôt de niobate de lithium [44, 45].

Des couches minces de $LiNbO_3$ ont par ailleurs été réalisées par CVD à partir de précurseurs métallo-organiques (MO CVD) [46, 47], par "thermal plasma spray CVD" [48, 49].

Par dépôt sol-gel, des couches minces de $LiNbO_3$ de bonne qualité ont été récemment obtenues mais la structure polycristalline augmente considérablement l'atténuation des guides ainsi réalisés [50, 51].

1.4.4.2 Matériaux organiques

L'intérêt récent pour les matériaux organiques pour des applications dans le domaine de l'optique, vient en premier lieu du fait que, par ingénierie moléculaire, il est aujourd'hui possible de conférer à un matériau des propriétés "sur mesures". Ainsi, dans le domaine de l'optique non-linéaire du second ordre, de nombreux matériaux organiques possèdent des

réponses non-linéaires bien supérieures et plus rapides que celles de cristaux inorganiques et font l'objet d'un nombre très important de travaux. La figure 1.16 montre les facteurs de mérite pour la conversion de fréquence de quelques cristaux organiques et inorganiques.

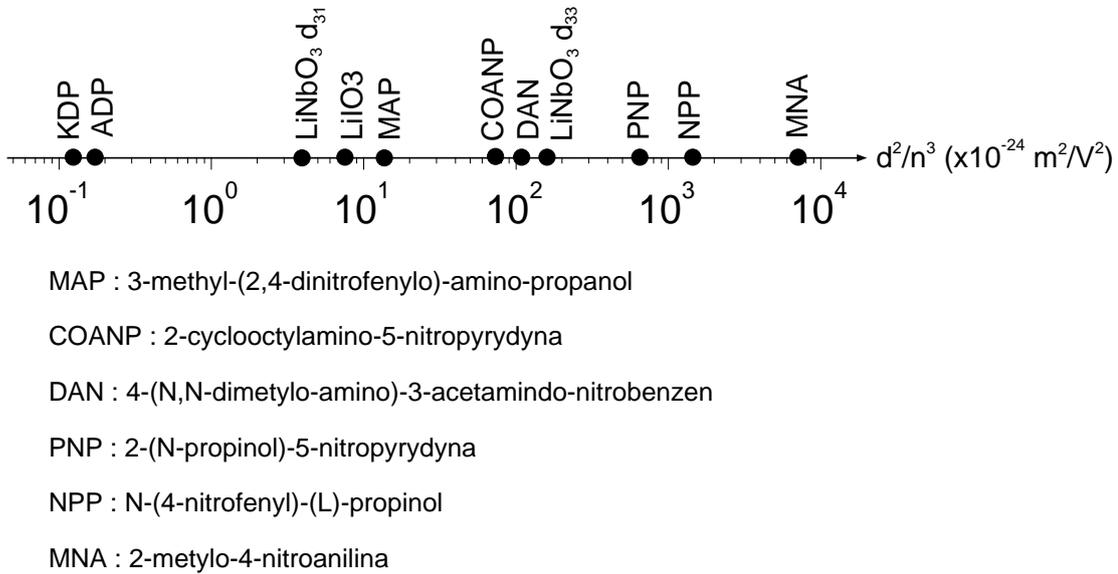


FIG. 1.16 – Facteur de mérite de quelques cristaux organiques et inorganiques

L'intégration de matériaux organiques dans des dispositifs optiques nécessite de les inclure dans une matrice solide assurant leur cohésion. Le polymère non linéaire dopé le plus classique et l'un des premiers étudiés est composé d'une matrice de polyméthylmethacrylate (PMMA) dopée avec des molécules de Disperse Red 1 (DR1) [52]. Depuis, de nombreux travaux ont montré l'intérêt et les performances de ces molécules. Les premiers travaux concernant des matrices composées uniquement d'oxydes inorganiques (SiO_2 , TiO_2) étaient constitués de couches de TiO_2 dopées avec des molécules de DANS (5% en masse) [53]. L'utilisation de matrices de silice synthétisées par voie sol-gel (élaboration et mise en forme facile) a démontré la faisabilité de tels composites mais également leurs faiblesses (mauvais vieillissement, difficulté de maintenir l'orientation des chromophores nécessaires pour avoir de bonnes propriétés ONL). Toutefois, de nombreuses équipes travaillent dans ce domaine prometteur et citons par exemple les travaux récents de J.J. Ju et coll. qui ont montré la possibilité d'élaborer des guides d'ondes pour la génération de second harmonique à partir de films polymères périodiquement orientés, dont l'efficacité de conversion est très proche de celle des structures périodiques sur KTP ou LiNbO_3 [54].

1.4.4.3 Matériaux nanocomposites

La plupart des matériaux optiquement non-linéaires actuellement utilisés ne sont pas compatibles avec les techniques "standard" de microfabrication (technologie "silicium"). La technique décrite dans le paragraphe précédent consistant à inclure des chromophores organiques dans des matrices vitreuses, peut également être utilisée pour réaliser un matériau composite entièrement inorganique. Nous présenterons un état de l'art concernant l'utilisation de matériaux nanostructurés inorganiques en optique non-linéaire dans le chapitre 4.

1.5 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre, les bases nécessaires à la compréhension des phénomènes optiques non-linéaires. Les nombreux domaines dans lesquels les matériaux non-linéaires trouvent leur place font naître une demande de nouvelles propriétés, de nouveaux procédés. Au vu du coût des solutions actuelles de GSH en milieu guidant (substrats monocristallins, réalisation de structures périodiquement inversées, implantation ionique, dépôts par épitaxie ...), il est à penser que leur utilisation dans des composants bas coût est utopique. Nos travaux de recherche s'inscrivent dans cette recherche de nouvelles solutions compétitives en terme de procédé d'élaboration et de coût des matières premières. Deux solutions seront étudiées dans les chapitres suivants :

- La réalisation de guides d'ondes par échange de protons sur des substrats d'iodate de lithium monocristallin (chapitre 3).
- Le développement de nanocomposites inorganiques élaborés par procédé sol-gel (Chapitre 4) ou en utilisant une matrice de Laponite, une argile synthétique très bas coût (Chapitre 5).

Chapitre 2

L'iodate de lithium (LiIO_3)

Que ce soit pour la fabrication de guides d'ondes par échange ionique ou pour l'élaboration de nanocomposites, l'iodate de lithium est au cœur de nos travaux. Le travail mené depuis de nombreuses années au laboratoire a permis d'acquérir une bonne connaissance de la synthèse et des propriétés physico-chimiques de ce matériau. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description structurale de l'iodate de lithium ainsi qu'à sa cristallogénèse. La deuxième partie traite des propriétés électriques, la conductivité ionique jouant un rôle déterminant dans l'élaboration de guides par échange d'ions. La dernière partie consiste à décrire les principales propriétés optiques linéaires et non-linéaires de LiIO_3 , en vue de son utilisation dans des dispositifs optiques.

2.1 Structure et cristallogénèse de l'iodate de lithium (LiIO_3)

L'iodate de lithium existe sous plusieurs phases cristallines dont trois ont été très largement étudiées : les phases α et β , stables à température ambiante et la phase γ , phase intermédiaire apparaissant autour de 520K lors de la transition α - β . Nous allons décrire les structures de ces phases, en particulier la phase α , la seule intéressante pour des applications en optique.

2.1.1 Structures cristallographiques

Les transformations allotropiques de LiIO_3 sont étudiées depuis 1961, date à laquelle Herlach observe pour la première fois la transition irréversible $\alpha \Rightarrow \beta$ vers 250°C [55]. La

phase γ sera mise en évidence par Matsumura en 1971 [56]. Des études complémentaires menées par Crettez et coll. [57] montrent que la première transition $\alpha \Leftrightarrow \gamma$ entre 180°C et 230°C est endothermique et réversible alors que la transition $\gamma \Rightarrow \beta$ est irréversible et que $\beta\text{-LiIO}_3$ est stable jusqu'à la fusion du composé à 432°C . Par ailleurs, la phase métastable γ n'apparaît lors de la transformation $\alpha \Rightarrow \beta$ que lorsque les échantillons ont subi un traitement mécanique tel que broyage, sciage, polissage...[58].

La phase hexagonale α appartient au groupe d'espace $P6_3$. A température ambiante, les paramètres de maille valent : $a = 5.484 \pm 0.003 \text{ \AA}$ et $c = 5.177 \pm 0.005 \text{ \AA}$ [57, 59, 60, 61, 62]. L'empilement des octaèdres d'oxygène suivant la direction $[001]$ dans lesquels les ions lithium sont légèrement excentrés forme des canaux privilégiant la conduction ionique et la diffusion selon l'axe z , les ions Li^+ et les lacunes étant les porteurs de charge.

Lors de la croissance en milieu acide ou lors de la diffusion d'hydrogène, une solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$ peut se former. Les ions H^+ se positionnent alors sur des sites interstitiels entre deux atomes d'oxygène comme représenté sur la figure 2.1.

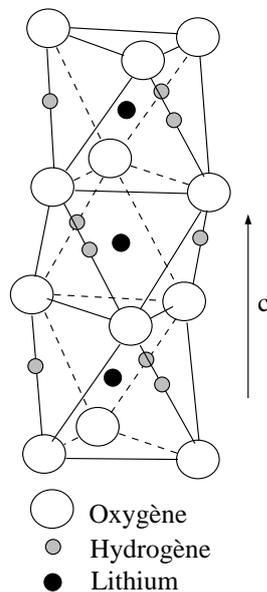


FIG. 2.1 – Structure cristalline de la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$ [63].

La conséquence sur les paramètres de maille, mesurable pour des valeurs de x supérieures à 0.15, est une augmentation de a et une diminution du paramètre c lorsque x

augmente selon [63, 64] :

$$a = 5.464 + 0.282x \quad (\text{en } \text{Å}) \quad (2.1)$$

$$c = 5.165 - 0.622x \quad (\text{en } \text{Å}) \quad (2.2)$$

La phase β appartient au groupe d'espace $\text{P4}_2/\text{n}$. Les paramètres de maille à température ambiante sont : $a = 9.7329 \pm 0.0007 \text{ Å}$ et $c = 6.1566 \pm 0.0007 \text{ Å}$. Cette phase centrosymétrique ne présente pas d'intérêt pour l'ONL du 2nd ordre.

2.1.2 Cristallogénèse

Les phases α et β de LiIO_3 sont solubles dans l'eau. Il est donc possible d'obtenir des monocristaux par croissance en solution aqueuse à partir d'un germe comme illustré sur la figure 2.2. La croissance des cristaux se fait par évaporation contrôlée d'une solution aqueuse saturée en iodate de lithium. Un germe est introduit dans un becher muni d'un couvercle percé de trous dont l'ouverture permet de contrôler l'évaporation (Fig. 2.2 a). Le tout est placé dans une étuve à température constante de 40°C . La température, la pression et le pH jouent un rôle prépondérant dans la cinétique de croissance [65].

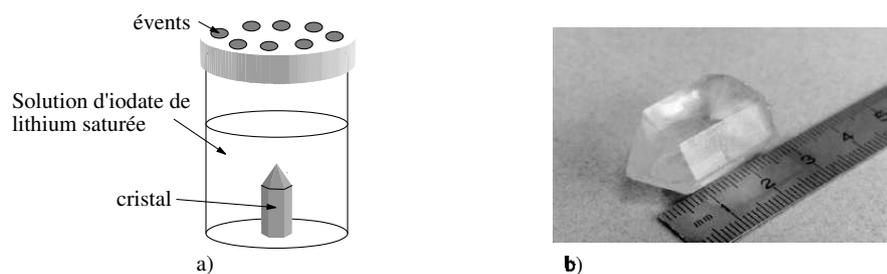


FIG. 2.2 – Croissance en solution de monocristaux de $\alpha\text{-LiIO}_3$ a) Dispositif de croissance des cristaux b) photographie d'un cristal.

Cette technique permet d'obtenir des cristaux de très bonne qualité et relativement grandes dimensions (Fig. 2.2b).

2.2 Propriétés électriques

2.2.1 Conductivité ionique

La conductivité ionique de l'iodate de lithium a été très largement étudiée [66, 67, 68, 69]. Etant donné l'importance de ce phénomène lors de la fabrication des guides d'onde par diffusion de proton, il paraît important de dresser un bilan des travaux antérieurs :

- Haussühl est le premier à mesurer les conductivités parallèle ($\sigma_{33} = 5.10^{-7}\Omega^{-1}.cm^{-1}$) et perpendiculaire à l'axe optique ($\sigma_{11} = 10^{-9}\Omega^{-1}.cm^{-1}$) à température ambiante et sous un champ de $1.5kV.cm^{-1}$. Il observe que la conductivité due aux ions Li^+ est principalement orientée suivant la direction de l'axe optique et possède une énergie d'activation de 0.36 eV [70].
- Zhang et coll. admettent qu'il existe deux phénomènes créant une polarisation de charges d'espace. Le premier phénomène est lié aux Li^+ qui se déplacent par un mécanisme interstitiel et le deuxième est lié aux lacunes de Li^+ qui échangent leur position avec des ions lithium le long de l'axe c [71]. Sous un champ électrique continu $E = 8 kV.cm^{-1}$, pendant 4 heures, il apparaît au niveau de l'électrode négative une forte concentration de lithium sous forme de dendrites. En appliquant un champ continu de $2.7 kV.cm^{-1}$, pendant un temps suffisamment long, la surface de la cathode n'est plus transparente. Une analyse au microscope électronique à balayage montre la présence de grains constitués de lithium dont la taille est directement liée à la durée d'application de la tension [72, 73].
- Shchepetil'nikov et coll. ont montré que la conduction induite par les protons interstitiels dans $\alpha\text{-LiIO}_3$ est négligeable devant celle due aux ions lithium [68] en contradiction avec les résultats de Lutze et al. [74] travaillant avec un champ continu d'environ $1 kV.cm^{-1}$ et sous une forte pression de H_2 . Ces derniers mentionnent aussi que les conductivités mesurées ne correspondent pas aux valeurs intrinsèques du matériau mais certainement à celles du transfert de charges ioniques aux électrodes qui reste le processus limitant.
- Par la suite, Aliev et coll. suggèrent que les cristaux d'iodate de lithium subissent une transition du type ionique-superionique à 240 K, c'est à dire passent d'un régime où la migration des ions lithium se fait de manière indépendante vers un régime où les mouvements sont fortement corrélés [75]. Cette analyse est reprise par Vorob'ev et coll. [76, 77] qui mesurent l'absorption d'ondes ultrasonores et retrouvent en fonction de la température, des énergies d'activation comparables à celles données par des

mesures de conductivité électrique haute fréquence (1-10 MHz). Lorsque le pH des solutions de croissance augmente de 0.8 à 7, l'énergie d'activation entre 293 K et 423K passe de 0.23 eV à 0.6 eV. Ils en déduisent, en utilisant des calculs semblables à ceux du modèle du saut activé, qu'à pH neutre l'ensemble des ions Li^+ participe à la "superconduction ionique" et que les ions H^+ ont pour effet de diminuer à la fois le nombre de porteurs et l'énergie d'activation.

- Enfin, pendant son travail de thèse au laboratoire, Yannick Mugnier a mis en évidence une forte dépendance entre les énergies d'activation des phénomènes de transport à différentes températures et la concentration, la taille et la valence des impuretés introduites lors de la croissance des cristaux [78, 79, 80].

2.2.2 Piezoélectricité

La piézoélectricité est la capacité qu'ont les matériaux non centrosymétriques de faire apparaître des charges électriques à leur surface lors d'une déformation (effet direct) ou de se déformer sous l'action d'un champ électrique (effet inverse). Les relations reliant les grandeurs électriques aux grandeurs mécaniques, sont pour l'effet direct :

$$P_i = d_{ij}T_j$$

avec P_i vecteur de polarisation, T_j le tenseur de contraintes mécaniques et d_{ij} le tenseur piézoélectrique pour l'effet direct, et pour l'effet indirect

$$\epsilon_j = D_{ji}E_i$$

avec ϵ_j représentant le tenseur des déformations, E_i le champ électrique et D_{ji} le tenseur piézoélectrique pour l'effet inverse. En raison des symétries du groupe d'espace $P6_3$, le nombre d'éléments du tenseur d_{ij} (ou D_{ji}) est réduit et le tenseur d_{ij} s'écrit [81] :

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les valeurs expérimentales des coefficients d_{ij} sont répertoriés dans le tableau 2.1 [70] :

2.2.3 Polarisation spontanée et pyroélectricité

Du fait de sa structure, l'iodate de lithium possède une polarisation spontanée suivant l'axe c . Le groupement IO_3^- possède un moment dipolaire $\vec{\mu}$ orienté suivant $+c$ comme indiqué sur le schéma de la figure 2.3.

d_{31} (pC.N ⁻¹)	d_{33} (pC.N ⁻¹)	d_{14} (pC.N ⁻¹)	d_{15} (pC.N ⁻¹)
3.6	46	3.6	24.6

TAB. 2.1 – Coefficients piezoélectriques d_{ij} de $\alpha\text{-LiIO}_3$

De plus, en raison de la forte électronégativité de l'oxygène, la charge négative du groupement IO_3^- est localisée sur les atomes d'oxygène. Le moment dipolaire des dipoles $\text{Li}^+\text{-IO}_3^-$ dépend donc des distances $\text{Li}^+\text{-O}^{2-}$. Or la structure cristallographique est telle qu'il existe deux distances entre lithium et oxygène $X_{\text{Li}^+}^+ \text{-} X_{\text{O}}$ et $X_{\text{Li}^+}^- \text{-} X_{\text{O}}$ donc deux moments dipolaires antiparallèles $\vec{\mu}_2$ et $\vec{\mu}_1$ comme représentés sur la figure 2.3 [82]. La distance $X_{\text{Li}^+}^- \text{-} X_{\text{O}}$ étant supérieure à $X_{\text{Li}^+}^+ \text{-} X_{\text{O}}$, $\vec{\mu}_1$ sera supérieur à $\vec{\mu}_2$ donc le moment résultant $\Delta\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$, sera dans le sens des c négatifs. La polarisation spontanée \vec{P}_s

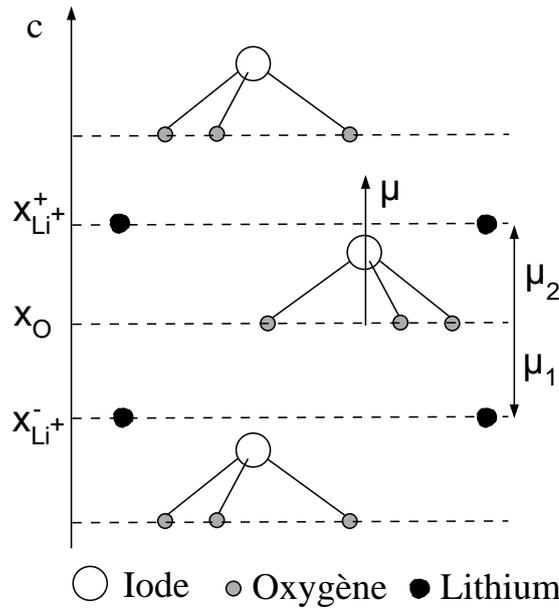


FIG. 2.3 – Vue schématisée de la contribution de la structure de $\alpha\text{-LiIO}_3$ aux moments dipolaires.

peut s'écrire :

$$\vec{P}_s = N(\vec{\mu} + \Delta\vec{\mu}) \quad (2.3)$$

avec N le nombre de moment dipolaire par unité de volume, $\vec{\mu}$ le moment dipolaire du groupement IO_3^- et $\Delta\vec{\mu}$ le moment dipolaire dû à la structure. La valeur de la polarisation

spontanée pour l'iodate de lithium est de l'ordre de 0.4 C.m^{-2} [83, 84].

La variation de la polarisation spontanée avec la température est appelée pyroélectricité et s'exprime sous la forme :

$$\Delta P_i = p_i \Delta T \quad (2.4)$$

avec P_i la polarisation spontanée et p_i le coefficient du tenseur pyroélectrique dans la direction i , et T la température. Les composantes du tenseur p_i sont $(0, 0, p_3)$. Ses valeurs pour différentes températures et différents pH de solution de croissance sont reportées dans le tableau 2.2 [81, 85, 86].

T (K)	163	218	293	320
pH=2	40	6		
pH=6	55	-7		
pH inconnu	42	18	10	5

TAB. 2.2 – Coefficients pyroélectriques pour différentes températures et différents pH [81, 85, 86]

2.3 Propriétés optiques linéaires

L'iodate de lithium, possédant une structure non centrosymétrique, est un matériau anisotrope. Ses propriétés optiques dépendent donc de la direction de propagation et de la polarisation de la lumière. Cette non-centrosymétrie est également à l'origine des propriétés non-linéaires que nous aborderons dans le paragraphe 2.4. Les paragraphes suivants résument les propriétés optiques linéaires de α -LiIO₃.

2.3.1 Indices de réfraction

L'iodate de lithium est un matériau uniaxe négatif (il possède un indice extraordinaire inférieur à l'indice ordinaire). Les valeurs des indices de réfraction de LiIO₃ pour différentes longueurs d'onde sont reportées dans le tableau 2.3 [87, 88].

Plusieurs modèles permettent d'extrapoler la valeur des indices en fonction de λ . Celui proposé par Takizawa et al. donne des valeurs cohérentes avec les mesures [88] :

$$n_o^2 = 3.4095 + \frac{0.047664}{\lambda^2 - 0.033991} \quad (2.5)$$

λ (nm)	n_o	n_e	λ (nm)	n_o	n_e	λ (nm)	n_o	n_e
354.7	1.9822	1.8113	546.1	1.8942	1.7450	1128.7	1.8548	1.7151
366.9	1.9706	1.8026	560	1.8921	1.7433	1367.3	1.8504	1.7118
371.2	1.9671	1.8000	580	1.8889	1.7403	1529.5	1.8478	1.7100
379.5	1.9600	1.7947	600	1.8859	1.7383	2000	1.8420	1.7064
387.7	1.9544	1.7905	620	1.8828	1.7361	2500	1.8378	1.7037
399.6	1.9464	1.7842	632.8	1.8815	1.7351	3000	1.8319	1.7001
480	1.9109	1.7579	643.8	1.8799	1.7351	3500	1.8266	1.6971
508.6	1.9031	1.7514	1013.9	1.8578	1.7172	4000	1.8140	1.6897
532	1.8975	1.7475	1064.2	1.8517	1.7168	5000	1.7940	1.6783

TAB. 2.3 – Indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde [87, 88]

$$n_e^2 = 2.9163 + \frac{0.034514}{\lambda^2 - 0.031034}. \quad (2.6)$$

avec λ en μm

2.3.2 Transmission

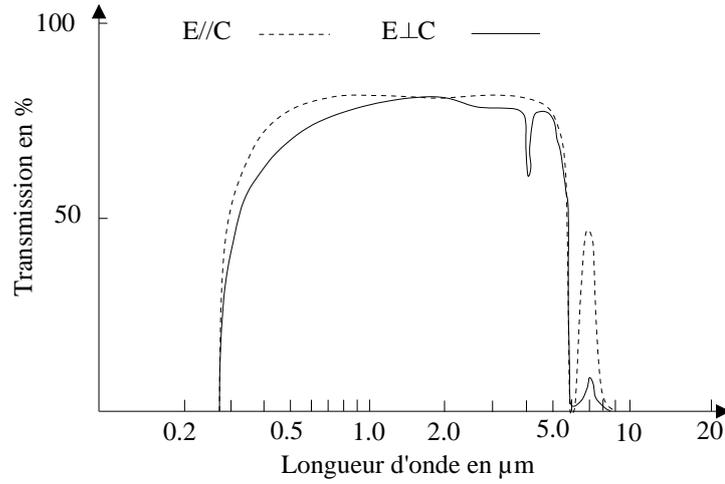
Pour toutes les applications dans le domaine de l'optique non-linéaire, la transmission optique est un critère important. L'iodate de lithium est un matériau possédant un domaine de transparence s'étendant de $0.3 \mu\text{m}$ à $5 \mu\text{m}$ avec de plus une fenêtre de transmission entre $6.8 \mu\text{m}$ et $7.7 \mu\text{m}$ (Fig. 2.4) [89].

2.4 Propriétés optiques non linéaires de LiIO_3

2.4.1 Susceptibilité non linéaire d'ordre 2

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, la grandeur responsable de l'effet non-linéaire quadratique est la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 :

$$\tilde{P}^{NL}(2\omega) = \epsilon_o \chi^{(2)} E(\omega)^2 \quad (2.7)$$


 FIG. 2.4 – Transmission optique de LiIO_3 [89].

En tenant compte des symétries de la structure de LiIO_3 ($P6_3$), ce tenseur s'écrit, dans la notation contractée des indices :

$$\chi^{(2)} = 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Si on se réfère à la notation du tenseur tenant compte des symétries de Kleinman (équation 1.12), $d_{15} = d_{31}$ et $d_{14} = -d_{14} = 0$. Cependant, si les considérations de symétrie prédisent que d_{14} doit être nul, il a été mesuré expérimentalement à une valeur de l'ordre de 0.2 pm/V. Les valeurs données par la littérature sont rassemblées dans le tableau 2.4.

Ref.	λ (μm)	d_{31} (pm/V)	d_{33} (pm/V)	d_{14} (pm/V)
[87]	2.12	-6.35	6.41	
[87]	1.318	-6.82	-6.75	
[87]	1.064	-7.11	-7.02	
[90]	1.064			0.31-0.37
[91]	1.064	-4.1		
[92]	1.064	4.3		0.2
présent travail	1.064	-3.8 ± 0.06		

TAB. 2.4 – Coefficients du tenseur non-linéaire d'ordre 2.

L'association de sa large fenêtre de transparence à ses propriétés non-linéaires efficaces

a déjà conduit à la réalisation de nombreux dispositifs d'amplification paramétrique ou de doublage de fréquence [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99].

On peut également noter le travail de Xue and Zhang [100, 101] qui ont calculé une augmentation des coefficients non linéaires avec l'augmentation de la concentration d'ions H^+ dans la solution solide $Li_{1-x}H_xIO_3$. Leurs résultats sont résumés dans le tableau 2.5.

	d_{31} (10^{-9} m/V)	d_{33} (10^{-9} m/V)
$\alpha - LiIO_3$	-19.183	-9.962
$Li_{0.72}H_{0.28}IO_3$	-27.137	-16.711
$Li_{0.66}H_{0.34}IO_3$	-30.212	-18.603

TAB. 2.5 – Comparaison entre les coefficients calculés d_{ij} α - $LiIO_3$ et de $Li_{1-x}H_xIO_3$ avec $x=0.28$ et $x=0.34$ à $1.064 \mu m$ [100, 101].

2.4.2 Propriétés électrooptiques

Si l'on considère un champ électrique E_1 à la pulsation ω et un champ E_2 continu, l'équation 2.7 devient :

$$\tilde{P}^{NL}(\omega, 0) = \epsilon_o \chi^{(2)} E(\omega) E(0) \quad (2.9)$$

Ce qui fait apparaître une contribution à l'indice de réfraction en reportant dans l'équation 1.2 du chapitre 1 :

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)} E(0) \quad (2.10)$$

Cet effet est appelé effet électro-optique linéaire ou effet Pockels. On voit qu'il est possible d'obtenir un effet par la susceptibilité d'ordre 3 $\chi^{(3)}$ tel que :

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)} E(0) + \chi^{(3)} E(0)^2 \quad (2.11)$$

Cet effet est appelé effet électro-optique quadratique ou effet Kerr.

Ces effets s'expliquent par la redistribution des charges et la déformation cristalline due à l'application d'un champ électrique [102]. Pour reconstituer l'ellipsoïde des indices, on peut exprimer les variations des éléments du tenseur permittivité relative ϵ_{ij} ou son inverse, le tenseur d'imperméabilité η_{ij} en tenant compte du champ appliqué E_i ou de la polarisation P_i qu'il induit dans le matériau :

$$\Delta\eta_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k + \sum_{kl} s_{ijkl} E_k E_l \quad (2.12)$$

$$\Delta\eta_{ij} = \sum_k f_{ijk} P_k + \sum_{kl} g_{ijkl} P_k P_l \quad (2.13)$$

avec E_i et P_i le champ et la polarisation induite dans la direction i , r et s les coefficients électrooptiques respectivement linéaires et quadratiques et f et g les coefficients électrooptiques de polarisation respectivement linéaires et quadratiques.

L'équation de l'ellipsoïde des indices s'écrit alors :

$$\sum_{ijkl} \left(\frac{1}{n_{ij}^2} + r_{ijk} E_k + s_{ijkl} E_k E_l \right) x_i x_j = 1 \quad (2.14)$$

En considérant l'effet quadratique négligeable devant l'effet linéaire, le tenseur r_{ijk} de LiIO_3 peut s'écrire dans la notation de Voigt de la manière suivante :

$$r_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ r_{41} & r_{51} & 0 \\ r_{51} & -r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les valeurs des éléments de ce tenseur relevées dans la littérature sont recensées dans le tableau 2.6.

Ref.	r_{13} (pm.V ⁻¹)	r_{33} (pm.V ⁻¹)	r_{41} (pm.V ⁻¹)	r_{51} (pm.V ⁻¹)
[103] (théorique)		9	1.83	
[89]	4.1 ± 15%	6.4 ± 15%	1.4 ± 15%	3.3 ± 15%
[72]	≈ 6.3	≈ 4	≈ 3.3	≈ 7.9
[104]	3.34 ± 0.18	6.64 ± 0.38		

TAB. 2.6 – Coefficients électrooptiques de LiIO_3 .

2.5 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les principales propriétés physico-chimiques de LiIO_3 qui nous seront utiles pour la compréhension des travaux qui seront présentés par la suite.

Des expériences réalisés par Y. Mugnier au laboratoire à la fin de sa thèse avaient montré qu'il était possible de réaliser des guides d'ondes en immergeant des plaquettes d'iodate de lithium dans un bain de nitrate de fer fondu. Nous avons poursuivi ces travaux

avec l'intention de réaliser des guides d'ondes actifs luminescents par diffusion des ions Cr^{3+} . Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Guides d'ondes planaires par échange de protons

La réalisation de guides d'ondes dans LiIO_3 a déjà été explorée par C. Rosso qui a, au cours de sa thèse, utilisé l'implantation ionique [104] mais les premiers essais d'échange d'ions sur LiIO_3 ont été réalisés par Y. Mugnier à la fin de sa thèse. L'intention était, au départ, de faire diffuser un ion modifiant l'indice de réfraction afin de permettre le guidage et dans un même temps présentant des propriétés de luminescence. Des essais réalisés en immergeant un cristal Z-cut (la face échangée est perpendiculaire à l'axe cristallographique c) dans un bain de nitrate de fer fondu ont montré une augmentation de l'indice de réfraction à la surface. Forts de ces essais, nous avons utilisé du nitrate de chrome, le chrome incorporé dans la maille cristalline de LiIO_3 présentant des propriétés de luminescence intéressantes. Une augmentation de l'indice de refraction similaire a été observée. Cependant, nous découvrirons par la suite que peu ou pas d'ions chrome avait diffusé dans nos échantillons mais que la présence d'eau dans le nitrate avait servi de source à un échange de protons. La modification de la valeur de l'indice est directement liée à la concentration et à la polarisabilité de l'espèce introduite. Il s'avère que la polarisabilité des protons est très différente de celle de l'ion Li^+ .

Après avoir résumé les bases théoriques de la diffusion, nous décrirons dans ce chapitre, la technique de réalisation des guides et leur caractérisation optique et structurale. Enfin, nous discuterons des valeurs des coefficients de diffusion mesurés.

3.1 Eléments théoriques de l'échange

3.1.1 Les équations de Fick

Lorsque l'on met en contact deux corps différents, un échange mutuel de matière se produit sous l'effet du potentiel chimique (assimilable à un gradient de concentration)[105, 106, 107]. Le flux des particules (ion n) suit la 1^{ère} loi de Fick :

$$\vec{J}_n = -D_n \vec{\nabla} C_n \quad (3.1)$$

Le coefficient de diffusion D_n dépend du type d'ion n , de la température T et de l'énergie d'activation E de la manière suivante :

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{E}{k_B T}\right)} \quad (3.2)$$

avec $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K constante de Boltzmann.

Prenons l'exemple d'un cristal contenant un ion a mobile avec une concentration initiale C_a^0 , mis en contact avec un bain contenant l'ion b que l'on souhaite introduire. Les concentrations et les espèces étant différentes, des ions du cristal vont migrer dans le bain et réciproquement ($a \rightleftharpoons b$). L'inégalité dans les valeurs de taille, de charge, de polarisabilité et donc de mobilité des ions, génère une zone de charge d'espace. Un champ électrique interne \vec{E}_{int} s'opposant au mouvement va donc apparaître. Un champ extérieur peut être appliqué de manière à accélérer le processus. L'expression finale du flux devient donc, pour une espèce n :

$$\vec{J}_n = -D_n \vec{\nabla} C_n + \mu_n C_n (\vec{E}_{int} + \vec{E}_{ext}) \quad (3.3)$$

D_n : coefficient de diffusion des ions n dans le cristal.

μ_n : mobilité des ions n dans le cristal.

Le flux total s'écrit :

$$\vec{J}_{total} = \sum_{n=1}^{N_{max}} \vec{J}_n \quad (3.4)$$

Avec l'hypothèse que seuls les ions a et b s'échangent, un problème se pose lorsque les charges des ions ne sont pas identiques. L'électroneutralité implique :

$$(C_a^0 - C_a) = \gamma C_b \quad (3.5)$$

avec $\gamma = q_b/q_a$, et q_a et q_b sont les charges respectives des ions a et b . En considérant que le flux entrant \vec{J}_b et le flux sortant \vec{J}_a satisfont l'électroneutralité, et qu'aucun champ

extérieur n'est appliqué, on aura alors :

$$\vec{J}_a + \gamma \vec{J}_b = 0 \quad (3.6)$$

On en déduit le champ interne :

$$\vec{E}_{int} = \frac{D_a \vec{\nabla} C_a + \gamma D_b \vec{\nabla} C_b}{\mu_a C_a + \gamma \mu_b C_b} \quad (3.7)$$

En injectant $C_a = C_a^0 - \gamma C_b$, $\vec{\nabla} C_a = -\gamma \vec{\nabla} C_b$ et $C = C_b / C_a^0$, on obtient l'expression finale :

$$\vec{E}_{int} = \frac{(D_b - D_a)}{(\mu_b - \mu_a)C + \mu_a/\gamma} \vec{\nabla} C \quad (3.8)$$

Le coefficient de diffusion d'une espèce n est régi par la loi de Nernst-Einstein :

$$D_n = H \frac{k_B T}{q_n} \mu_n \quad (3.9)$$

k_B : Constante de Boltzmann

q_n : Charge de l'ion n

H : Rapport de Haven

μ_n : Mobilité de l'ion n

T : Température

H , rapport de Haven ou facteur de corrélation, rend compte de la corrélation entre les différents sauts dans le mécanisme de diffusion. Si l'on considère que $H_a = H_b$, on a alors :

$$D_a \mu_b = \gamma D_b \mu_a \quad (3.10)$$

Le flux de b peut alors s'écrire :

$$\vec{J}_b = D_b \frac{C \gamma (1 - \gamma) - 1}{C \gamma \left(\frac{\mu_b}{\mu_a} - 1 \right) + 1} C_a^0 \vec{\nabla} C \quad (3.11)$$

La deuxième loi de Fick nous donne la conservation du flux :

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n \quad (3.12)$$

En injectant l'équation 3.11 dans l'expression 3.12, on obtient l'équation générale de l'échange :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\gamma(1-\gamma)C - 1}{\left(\frac{\mu_b}{\mu_a} - 1\right)\gamma C + 1} D_b \vec{\nabla} C \right] \quad (3.13)$$

En posant $\alpha = 1 - \frac{\mu_b}{\mu_a}$, cette expression devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left[\frac{\gamma(1-\gamma)C - 1}{1 - \alpha\gamma C} D_b \vec{\nabla} C \right] \quad (3.14)$$

3.1.2 Cas particuliers

3.1.2.1 Cas où $\alpha=0$ et $\gamma = 1$

L'équation 3.14 n'admet de solution analytique que pour le cas particulier où $\gamma = 1$ (les deux espèces ont la même charge) et $\alpha = 1 - \frac{\mu_b}{\mu_a} = 0$ (même mobilité). La solution est la fonction erreur complémentaire :

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{Erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.15)$$

avec :

$$\operatorname{Erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty \exp -v^2 dv \quad (3.16)$$

3.1.2.2 Cas d'un profil gaussien

L'expérience montre que dans bon nombre de cas, il est possible d'assimiler le profil d'indice donc le profil de concentration à une gaussienne. La concentration peut alors s'écrire :

$$C(x) = C_0 e^{-\frac{x^2}{d^2}} \quad (3.17)$$

Il est établi dans ce cas que la profondeur d est proportionnelle à la racine carrée du temps et s'écrit [25] :

$$d = 2\sqrt{\tilde{D}(T)t} \quad (3.18)$$

où \tilde{D} est appelé coefficient d'interdiffusion. Comme nous l'avons vu dans l'expression 3.2, la dépendance entre ce coefficient d'interdiffusion et la température suit un loi d'Arrhenius :

$$\tilde{D} = D_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (3.19)$$

où D_0 est une constante appelée facteur de fréquence et E_a est l'énergie d'activation. Les profils d'indices étant proches de profils gaussiens dans notre cas, nous caractériserons l'échange $H^+ - Li^+$ à l'aide de ce modèle.

3.1.3 Cas général

Mis à part les cas particuliers exposés précédemment, l'équation 3.14 peut se résoudre de manière numérique par exemple en utilisant Matlab (le détail du programme utilisé est donné dans l'annexe B). La figure 3.1 représente des simulations d'échange pour différentes valeurs de α . On voit sur la courbe que la forme du profil de concentration dépend du rapport des mobilités. Ce rapport est difficile à estimer à partir des profils réels, cependant,

nous verrons que la forme générale des profils d'indices expérimentaux correspond à un rapport α proche de 1 donc une mobilité des ions H^+ (μ_b) très inférieure à celle des ions Li^+ (μ_a). Pour la valeur de D_b , nous avons choisi la valeur typique $1.10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$ obtenue lors de nos expériences d'échange à 100°C .

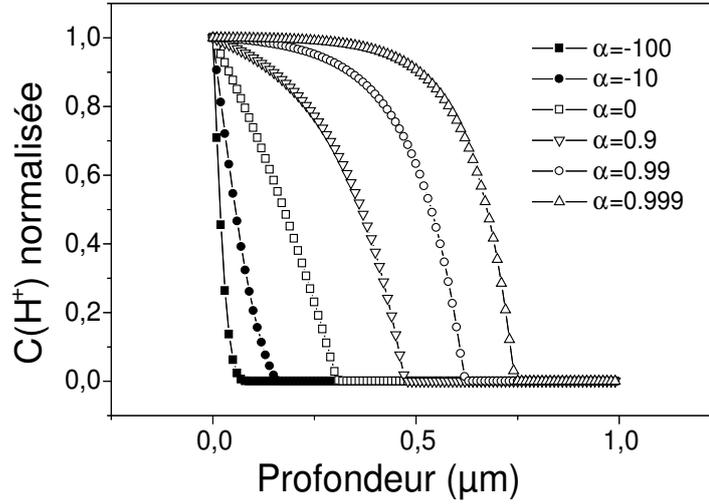


FIG. 3.1 – Profils de concentration avec différentes valeurs de α et avec $\gamma = 1$, $D_b = 1.10^{-5} \mu\text{m}^2/\text{s}$ et $t = 1h$

La modélisation temporelle d'un échange est donnée sur la figure 3.2 avec $\alpha = 0.99$ (on suppose que la mobilité des ions Li^+ est cent fois supérieure à celle des ions H^+) et $D_b = 1.10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$. L'écart entre deux courbes correspond à 5 min.

Il est également possible de simuler la diffusion lors d'un recuit. Les équations sont inchangées. Les modifications portent sur les conditions initiales (un profil de concentration pouvant être expérimental) et les conditions aux limites (le flux à la surface devient nul). La courbe de la figure 3.3 montre l'évolution d'un profil gaussien de $3\mu\text{m}$ de profondeur. Les paramètres sont les mêmes que précédemment. Les conditions initiales dans le cas présenté sont :

$$C(x, 0) = e^{-\frac{x^2}{3}}$$

et les conditions aux limites :

$$\frac{\partial C(0, t)}{\partial x} = 0 \quad C(\infty, t) = 0$$

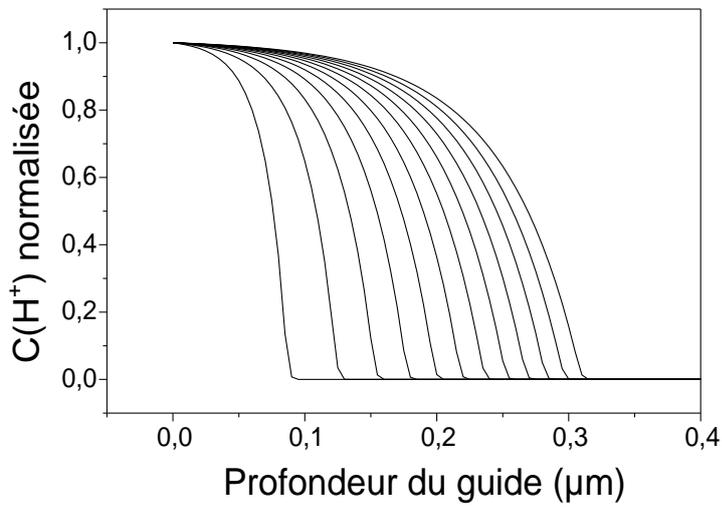


FIG. 3.2 – Simulation par *Matlab* de la cinétique d'un échange avec $\alpha = 0.99$ ($\mu_{Li^+} = 100 \times \mu_{H^+}$). L'écart temporel entre deux courbes est de 5 minutes.

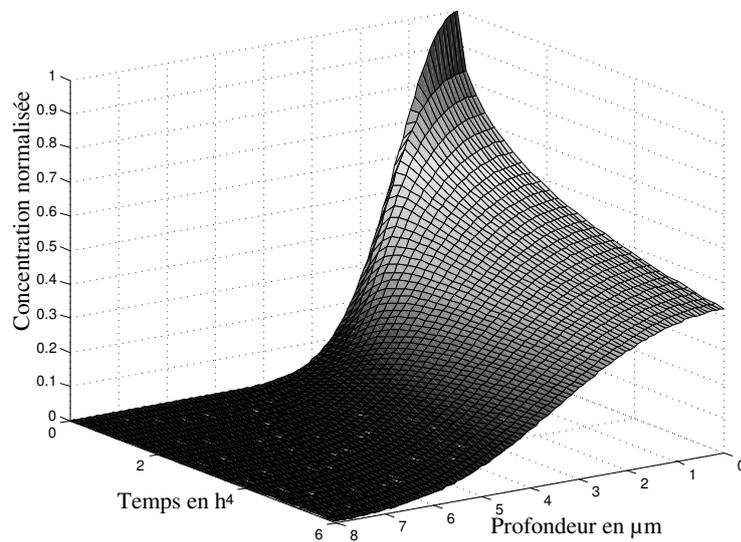


FIG. 3.3 – Simulation de l'évolution d'un profil de concentration gaussien lors d'un recuit de 6h.

3.2 Elaboration des guides

3.2.1 Préparation des échantillons

Tous les échantillons utilisés proviennent du même cristal découpé en plaquettes perpendiculairement à l'axe c , chacune d'elle permettant d'obtenir une dizaine d'échantillons. La numérotation des échantillons se fait par "le numéro de la plaquette"- "numéro de l'échantillon dans la plaquette". Les faces ont été repérées par rapport à la direction de croissance ainsi que les positions des échantillons dans la plaquette.

L'état de surface du guide est prépondérant sur la qualité de celui-ci. C'est pourquoi le polissage est sans doute l'étape la plus importante dans l'élaboration d'un guide. De plus, on a observé expérimentalement que pour LiIO_3 , le mécanisme d'échange est accompagné d'une gravure importante de la surface, la moindre aspérité se verra donc agrandie (Fig. 3.4 a)). En revanche, si la surface avant polissage ne présente pas ou peu de défauts, elle évoluera peu au cours de l'échange (Fig. 3.4 b)).

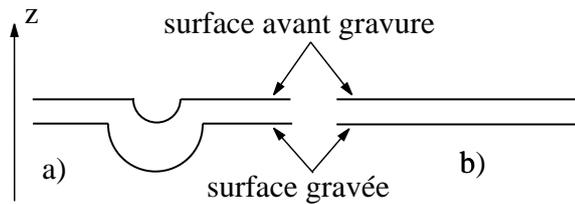


FIG. 3.4 – Représentation schématique de l'accentuation d'un défaut par la gravure lors de l'échange

Le matériel utilisé est une polisseuse à disque *Mécapol P200*. Pour les échantillons brut, un polissage grossier au papier 1200 (grain de $\sim 20\mu\text{m}$) précède la finition. Celle-ci se fait sur des disques en feutre sur lesquels on dépose de la pâte diamantée avec un grain final de $0.1\ \mu\text{m}$. L'hygroscopie de l'iodate de lithium nous oblige à effectuer toutes ces opérations en utilisant de l'éthanol comme solution de polissage.

3.2.2 Un bain de nitrate comme source de protons

Au départ de ces travaux, nous comptions utiliser le nitrate de chrome afin de réaliser un échange $\text{Li}^+-\text{Cr}^{3+}$. Par cet échange, nous espérons obtenir à la fois la modification de l'indice optique pour le guidage et profiter des propriétés de luminescence de l'ion

chrome. Nous avons découvert lors d'essais d'immersion dans un bain de nitrate fondu, qu'il y avait bien formation d'un guide à la surface de nos échantillons et donc bien un échange d'ions. Cependant, les résultats de l'étude de ces guides exposés dans la suite de ce chapitre montrent la présence de solution solide $\text{Li}_{(1-x)}\text{H}_x\text{IO}_3$ en surface, preuve de la diffusion de protons et non d'ions chrome. Les protons présents dans le bain de nitrate fondu proviennent de l'hydratation de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ par 9 molécules d'eau. La procédure d'échange commence par la fusion du nitrate pur dans un récipient en pyrex. Afin d'éviter l'évaporation de l'eau indispensable à l'échange et la décomposition du nitrate qui a lieu à 100°C , il convient de travailler à une température comprise entre la température de fusion du nitrate ($\sim 60^\circ\text{C}$) et 100°C . Des essais ont été menés avec succès à plus haute température (jusqu'à 130°C) mais le bain n'est stable que quelques minutes avant de devenir pâteux puis solide. La plaquette de LiIO_3 polie est immergée dans le sel fondu. Pour stopper l'échange, il suffit de retirer l'échantillon du bain et de nettoyer le résidu de nitrate à sa surface. Le problème essentiel est que, si on laisse refroidir l'échantillon avant de le nettoyer, il se forme en surface une "gangue" difficile à ôter sans endommager la surface. La solution mise au point consiste à introduire un récipient d'éthanol dans le four quelques instants avant la fin de l'échange afin de le porter à la même température que le bain de nitrate. L'échantillon est immergé dans ce bain d'éthanol où il est refroidi lentement.

3.3 Caractérisation des profils d'indices et propriétés optiques des guides

3.3.1 Analyse en spectroscopie m-lines

La première étape de la caractérisation des échantillons consiste à déterminer le profil d'indice optique. La technique de spectroscopie m-lines (à $\lambda=632$ nm) ainsi que les méthodes de reconstruction des profils d'indice sont décrites dans le chapitre 1 et dans l'annexe A. Cet important travail de mise au point du procédé nous a permis d'obtenir des guides d'onde en surface du substrat de LiIO_3 de "bonne qualité" et dans la majorité des cas, il n'était pas nécessaire de polir l'échantillon avant analyse par spectroscopie m-lines. Dans les conditions typiques d'échange, on obtient des guides multimodes pour les deux types de polarisation TE et TM. La figure 3.5 montre un exemple de reconstructions pour des guides échangés à une température de 90°C pendant des durées variables.

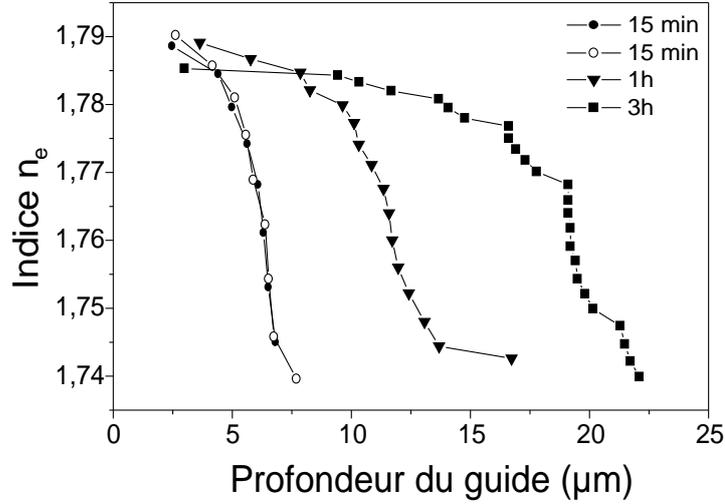


FIG. 3.5 – Reconstructions de profils d'indice pour des guides échangés à 90°C pendant 15min (6-2 et 6-8), 1h (6-14) et 3h (6-16). Les symboles représentent les modes.

La première observation est la forme des profils qui est comparable aux profils de concentration simulé avec un coefficient $\alpha = 1 - \mu_b/\mu_a \simeq 1$, soit une mobilité des ions Li^+ supérieure à celle des ions H^+ . On voit également sur la figure 3.5 que pour des temps courts, l'élaboration des guides est reproductible (échantillons 6-2 et 6-8). La variation d'indice est comprise entre 0.04 et 0.06 pour les modes TE et entre 0.02 et 0.04 pour les modes TM. Nous verrons ultérieurement que cette variation d'indice est directement liée à la concentration en H^+ dans la couche guidante. Les caractéristiques des guides en fonction des conditions d'échange sont rassemblées dans le tableau 3.1 et les clichés m-lines ainsi que les profils d'indices correspondants aux échantillons issus des plaquettes 5 et 8 sont rassemblés dans l'annexe C.

Cette série de mesures nous permettra par la suite (cf. §3.5) de déterminer les paramètres clef du procédé d'échange, à savoir le coefficient de diffusion en fonction de la température et l'énergie d'activation.

Lorsque l'on considère une plaquette coupée perpendiculairement à l'axe c , les deux faces ne présentent pas exactement les mêmes caractéristiques. En effet, une des faces aura son vecteur normal de même sens que le vecteur polarisation, tandis que pour l'autre, ils seront de sens opposés (Fig. 3.6).

Ainsi, l'étude des profils d'indices pour les modes TE et TM montre un écart de 29% sur le Δn obtenu par échange sur les faces z^+ et z^- de plaquettes de LiIO_3 . Ceci est en

numéro de l'échantillon	température de l'échange (°C)	temps de l'échange (s)	épaisseur du guide (μm)	coefficient d'interdiffusion ($10^{-3}\mu m^2/s$)
8-1	80	660	1.88	1.34
8-2	80	660	2.77	2.92
8-5	80	1140	4.36	4.16
8-3	80	2040	6.51	5.19
8-4	80	3600	7.82	4.25
8-6	80	4620	8.99	4.37
8-9	90	540	3.22	4.79
6-2	90	900	5.77	9.25
6-8	90	900	5.26	7.67
8-10	90	1560	6.32	6.40
8-8	90	2760	9.04	7.40
6-14	90	3600	11.06	8.49
6-5	90	5100	13.33	8.71
8-14	100	600	5.95	14.74
8-12	100	1200	8.92	16.56
8-13	100	2040	13.24	21.48
5-6	105	1080	8.97	18.6
5-5	105	2280	15.60	26.7
9-3	110	960	12.53	40.9
9-1	110	1860	17.39	40.6
9-2	110	3540	25.94	47.5
9-4	120	780	18.61	111
9-5	120	1920	25.36	83.7
9-6	120	3540	30.91	6.74
5-3	130	720	16.74	97.3
5-2	130	1320	21.19	85

TAB. 3.1 – Caractéristiques des guides en fonction des conditions d'échange.

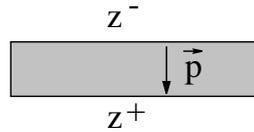


FIG. 3.6 – Faces d'un échantillon et vecteur de polarisation

bon accord avec les observations faites sur KTP par Shi et coll. qui ont obtenu un écart de 33% [35].

3.3.2 Mesures d'atténuation optique

La méthode utilisée au laboratoire et décrite précédemment (§1.3.2.2) repose sur la diffusion de la lumière (à $\lambda=632$ nm) à la surface du guide. Il est donc évident que plus la surface diffuse, plus la mesure est facile et précise mais plus l'atténuation sera importante. La figure 3.7 montre la trace lumineuse de la propagation du mode TE_o diffusée à la surface d'un guide. C'est pour les premiers modes (TE_o ou TM_o) que l'atténuation est la plus faible. La valeur de l'atténuation minimale ayant été mesurée au cours de cette étude

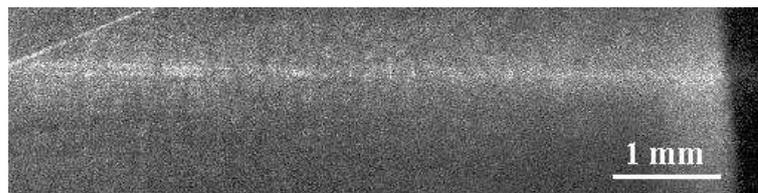


FIG. 3.7 – Lumière diffusée par la propagation du mode TE_o dans un guide

est de l'ordre de 1 dB/cm, du même ordre de grandeur que les atténuations observées sur des guides d'ondes obtenus par échange de protons sur des substrats de $LiNbO_3$ [25]. Cependant, nous pensons que l'atténuation peut être encore améliorée par un polissage plus fin de la surface.

3.4 Caractérisation structurale de la couche guidante

3.4.1 Spectroscopie μ -Raman

3.4.1.1 Quelques notions

L'invention de la spectroscopie Raman a valu le Prix Nobel en 1930 à son inventeur, Sir Chandrasekhra Venkata RAMAN. Cette technique consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est le suivant : les photons incidents sont absorbés et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer (processus Stokes) ou absorber (processus anti-Stokes) des phonons dans l'échantillon étudié. Le processus Stokes est schématisé dans la figure 3.8.

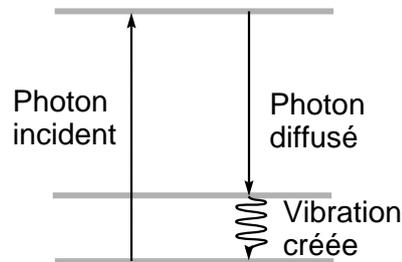


FIG. 3.8 – Principe du processus Stokes dans l'effet Raman

Deux types de règles régissent ce processus :

- la conservation de l'énergie qui est représentée sur le dessin précédent
- des règles de symétrie qui dépendent du matériau étudié

D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier. Ensuite la lumière diffusée est envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur. La lumière diffusée est détectée de préférence dans une direction autre que celle de la lumière réfléchiée par l'échantillon, sauf dans les montages sous microscope.

Nos expériences de spectroscopies Raman ont été réalisées avec l'aide de Patrice Bourson au laboratoire de recherche sur les Matériaux Optiques Photonique et Systèmes (LMOPS) à Metz avec un appareil LabRam de la société Jobin Yvon (Horiba). Cet appareil compact utilise un microscope confocal. L'acquisition d'un spectre se fait en quelques secondes grâce à un détecteur CCD refroidi. Une motorisation XYZ assure les

déplacements permettant de cartographier l'échantillon avec une résolution de l'ordre du micromètre dans les 3 directions.

3.4.1.2 Correction de la profondeur de pénétration

Il est nécessaire de corriger les profondeurs données par l'appareil, différentes de celles réellement sondées du fait que le faisceau pénètre dans un milieu d'indice élevé en utilisant un objectif de grande ouverture numérique [108, 109]. Comme on peut l'observer sur la figure 3.9, les faisceaux proches de l'incidence normale ne seront pas déviés alors que les plus rasants verront leur direction de propagation largement modifiée.

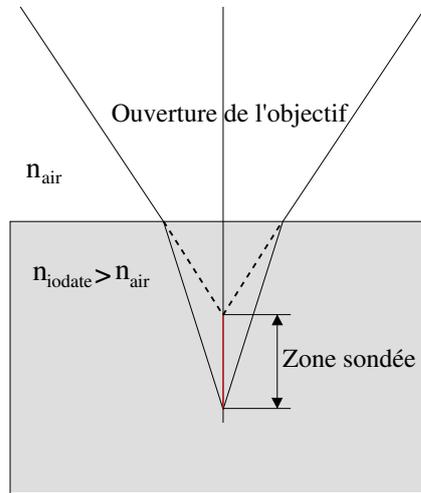


FIG. 3.9 – Influence de l'indice du matériau sur la profondeur sondée en μ -Raman

Le changement d'indice a donc un effet important sur la répartition spatiale de la puissance du laser. À partir de ces constatations, un coefficient correctif a été déterminé permettant de connaître la profondeur réellement sondée.

3.4.1.3 Essais sur échantillon non échangé

La figure 3.10 représente le spectre d'une plaquette n'ayant pas subi d'échange, pour différentes configurations de la polarisation et d'orientation du cristal.

Les pics ont été indexés en comparant nos spectres avec les données de la littérature [110, 111]. De plus, si on balaie en profondeur, le signal semble homogène et l'intensité des pics ne dépend pas de la position dans le cristal.

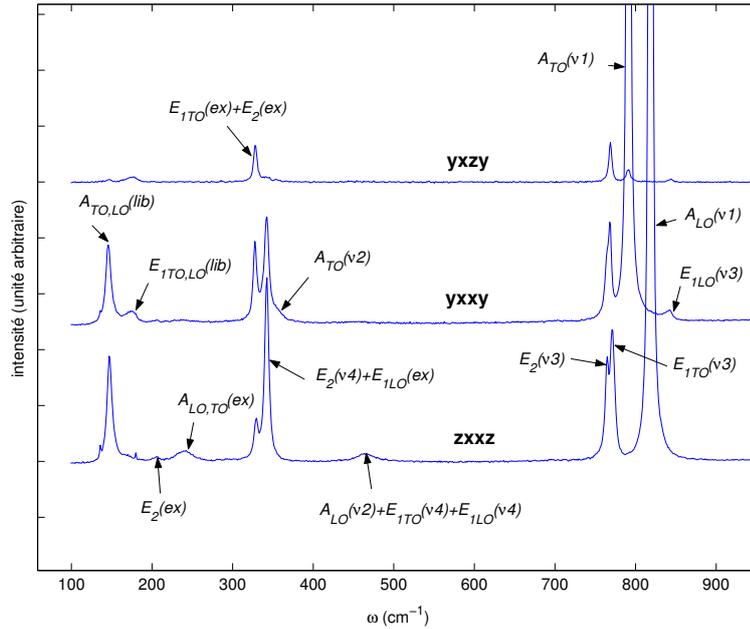


FIG. 3.10 – Spectres Raman du cristal "non-échangé" pour différentes configurations de polarisation et d'orientation du cristal

3.4.1.4 Spectres Raman de guides

L'analyse du spectre de surface d'un guide (Fig. 3.11) fait apparaître deux pics à 590 cm^{-1} et 755 cm^{-1} non identifiés dans la phase $\alpha\text{-LiIO}_3$ pure, qui correspondent à la solution solide $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$ étudiée en spectroscopie Raman par De Olivera [112].

Si l'on observe l'évolution des spectres en fonction de la profondeur dans les échantillons échangés (Fig.3.12), on s'aperçoit qu'ils évoluent entre celui d'une solution solide $\text{Li}_{(1-x)}\text{H}_x\text{IO}_3$ (Fig.3.11) en surface et le spectre de l'iodate de lithium pur observé précédemment.

L'évolution de l'intensité du pic à 590 cm^{-1} (facilement identifiable) pour 3 échantillons différents (Fig. 3.13) nous renseigne donc sur le profil de concentration en hydrogène. Les profils d'indice déterminés par spectroscopie m-lines sont également représentés sur ce graphique. La bonne corrélation entre ces 2 mesures indépendantes nous indique que la couche guidante est formée par la solution solide.

Les différences de forme entre les profils d'indice obtenus par m-lines et les profils Raman peuvent s'expliquer par la convolution du signal avec la réponse impulsionnelle du spectromètre [109] ou par les contraintes induites par la modification locale de la structure.

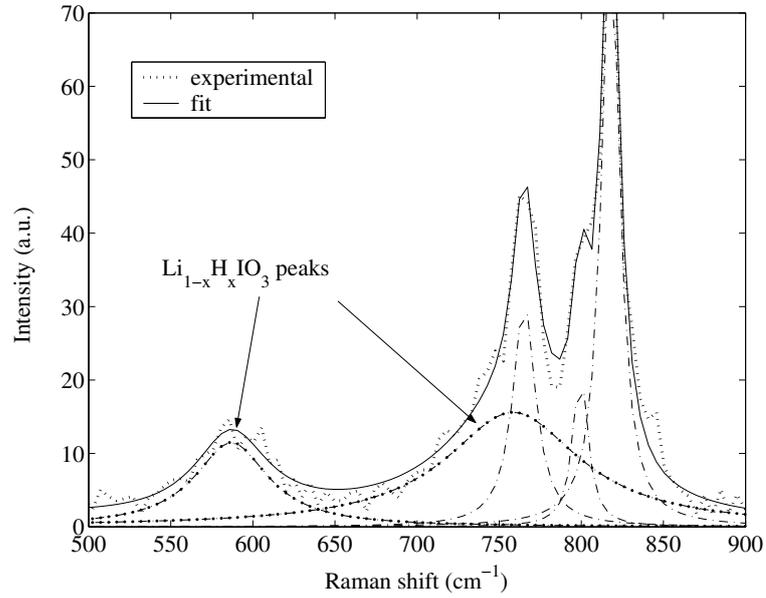


FIG. 3.11 – Fit du spectre en surface de l'échantillon 8-12 $z(xy)\bar{z}$. les pics à 590 cm^{-1} et 755 cm^{-1} sont caractéristiques de la solution solide $Li_{1-x}H_xIO_3$

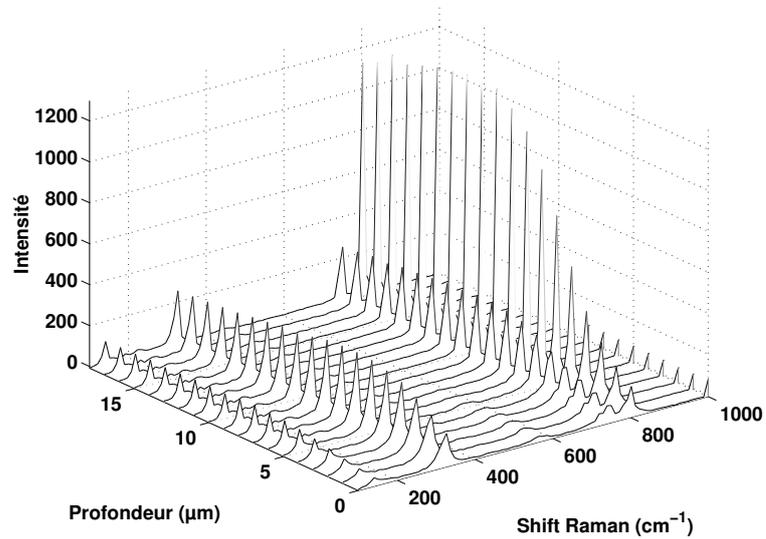


FIG. 3.12 – Evolution du spectre Raman en fonction de la profondeur de l'échantillon 8-3 $z(xy)\bar{z}$ échangé 34 minutes à 80°C

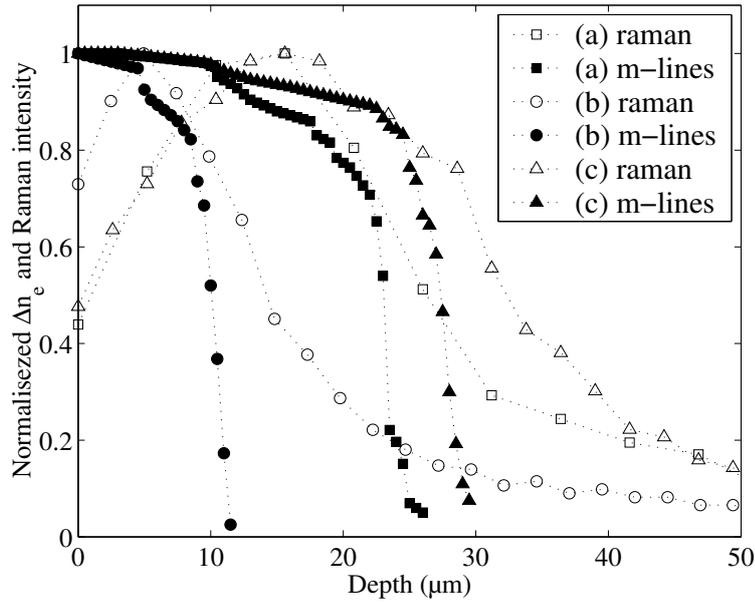


FIG. 3.13 – Evolution de l'intensité du pic 590 cm^{-1} pour 3 échantillons de profondeurs différentes. Les valeurs des profondeurs mesurées par spectroscopie m-lines sont pour le 8-1 : $1.9\ \mu\text{m}$, 8-3 : $6.5\ \mu\text{m}$, 8-12 : $8.9\ \mu\text{m}$ et 9-2 : $25.9\ \mu\text{m}$

3.4.1.5 Evolution du spectre lors d'un recuit

Lors du recuit, on note l'évolution des spectres Raman illustrée sur la figure 3.14.

On observe peu de modification des spectres lors des trois premiers recuits et une variation importante lors du dernier recuit pour lequel les intensités des pics sont bien supérieures. Ceci peut venir du fait que la diminution de la concentration en ions H^+ (qui diffuse dans le reste du matériau) dans la solution solide améliore la qualité cristalline.

Les expériences de μ -Raman se sont avérées fructueuses. D'après les résultats, il semble évident que peu ou pas d'ions chrome diffusent dans nos échantillons. Plusieurs mesures de luminescence complémentaires (pouvant témoigner de la présence du chrome [113]) ainsi que des mesures par microsonde réalisées à grenoble en attestent. Nous sommes bien en présence d'une solution solide $\text{Li}_{(1-x)}\text{H}_x\text{IO}_3$ due à un échange protonique.

3.4.2 Diffraction des rayons X

Comme nous l'avons vu précédemment dans le paragraphe (2.1.1), la présence d'hydrogène dans les sites interstitiels modifie les paramètres de maille de l'iodate de lithium. Les travaux de Le Roy et coll. [63] et de Hamid et coll. [64] donnent la correspondance

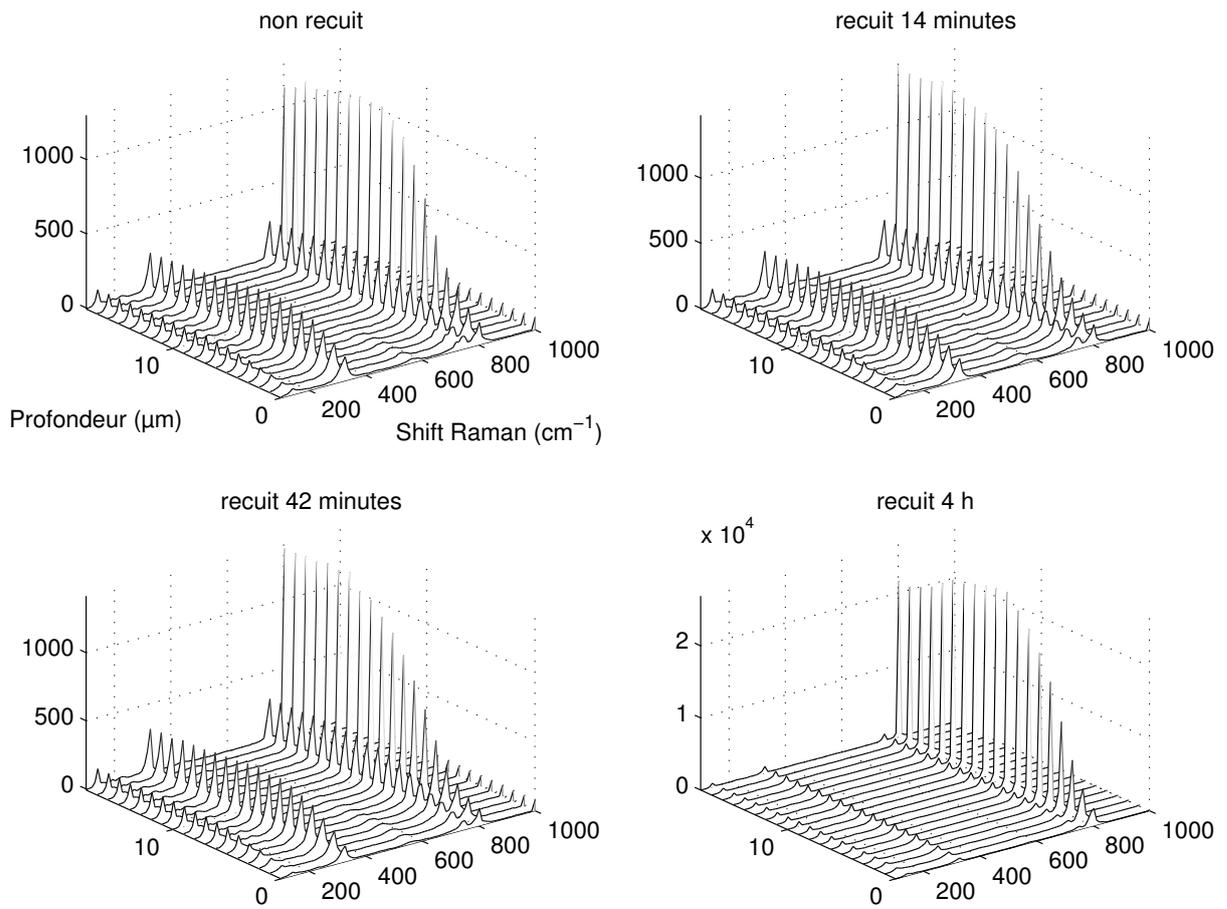


FIG. 3.14 – Evolution du spectre raman pour différents temps de recuit d'un échantillon.

entre la teneur en hydrogène de la solution solide et les paramètres de maille pour des compositions différentes :

$$a = 5.464 + 0.282x \quad (\text{in } \text{Å}) \quad (3.20)$$

$$c = 5.165 - 0.622x \quad (\text{in } \text{Å}) \quad (3.21)$$

3.4.2.1 Description de l'expérience

Les échantillons ont été analysés en réflexion sur le diffractomètre Bragg-Bretano θ - 2θ du laboratoire. L'observation se faisant perpendiculairement à l'axe optique, seuls les plans (00l) seront en condition de diffraction. De plus, la présence d'un axe de symétrie hélicoïdal interdit les réflexions $l=2n+1$. Etant donnée la bonne résolution de l'appareil, un dédoublement des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre qui constitue l'anticathode est observé. La profondeur de pénétration permet de voir la couche mince de quelques μm de solution solide et le substrat. Nous verrons donc, à chaque fois, deux pics caractéristiques de l'iodate pur situés à $2\theta_{[002]} = 34.7^\circ$ et $2\theta_{[004]} = 73.15^\circ$, et les différentes phases de solutions solides, dont la position des pics nous permet de déterminer la valeur du paramètre de maille c et ainsi la proportion x d'hydrogène en solution.

3.4.2.2 Résultats

L'étude a porté sur 5 guides dont les profondeurs et les indices en surface étaient différents. La figure 3.15 présente les spectres obtenus sur un échantillon pur (9-7) et pour un échantillon échangé (8-10). On observe un déplacement angulaire des pics de diffraction qui témoignent d'une modification importante du paramètre de maille, caractéristique de la solution solide, confirmant les observation de surface faite en spectroscopie Raman.

Les teneurs en hydrogène déduites de ces mesures pour différents échantillons sont synthétisés dans le tableau 3.2. En raison d'une incertitude importante sur l'indice de surface obtenu lors des reconstructions, la valeur de l'indice correspond à l'indice effectif du dernier mode mesuré par spectroscopie m-lines, le plus proche de l'indice de surface. Pour l'échantillon 8-9, la valeur est à prendre avec précaution car la reconstruction du profil, abrupt près de la surface, ne permet pas de déterminer l'indice avec précision.

A partir de ces données, nous avons tracé la variation d'indice de réfraction en surface en fonction de la teneur en hydrogène (Fig.3.16). La proportionnalité entre ces deux

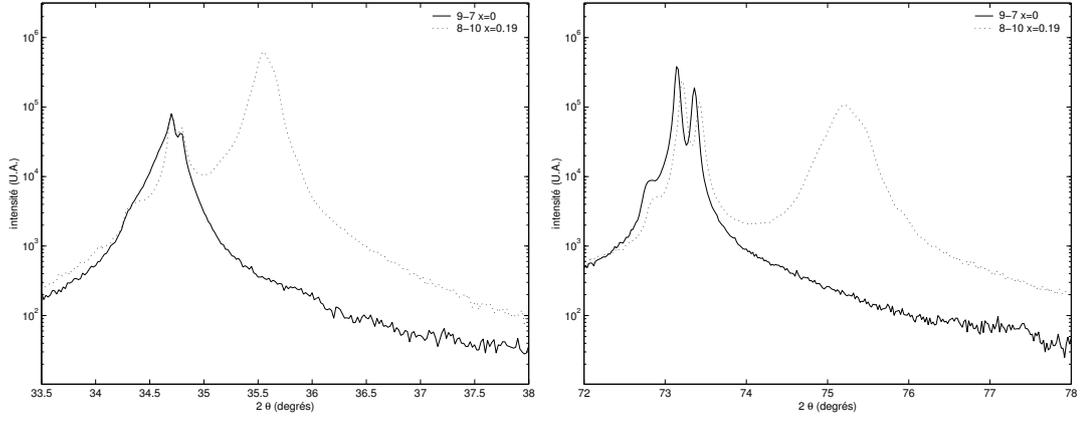


FIG. 3.15 – Spectres de diffraction des rayons X pour un échantillon pur et 1 échantillon échangé. (002) à gauche et (004) à droite.

Ech.	θ [002]	θ [004]	c en Å	x	n
9-7	34.70	73.14	5.16	0	1.739
A4	34.70	73.15	5.16	0	1.74
8-10	35.55	75.21	5.047	0.19	1.768
8-9	35.69	75.53	5.029	0.22	(1.764)
9-5	36.03	76.36	4.9826	0.3	1.777
9-1	36.16	76.68	4.965	0.33	1.7798
A4-1	36.25	76.80	4.959	0.34	1.792

TAB. 3.2 – Synthèse des résultats des expériences de diffraction des rayons x.

paramètres montre que l'élévation d'indice responsable du guidage est liée à l'échange protonique.

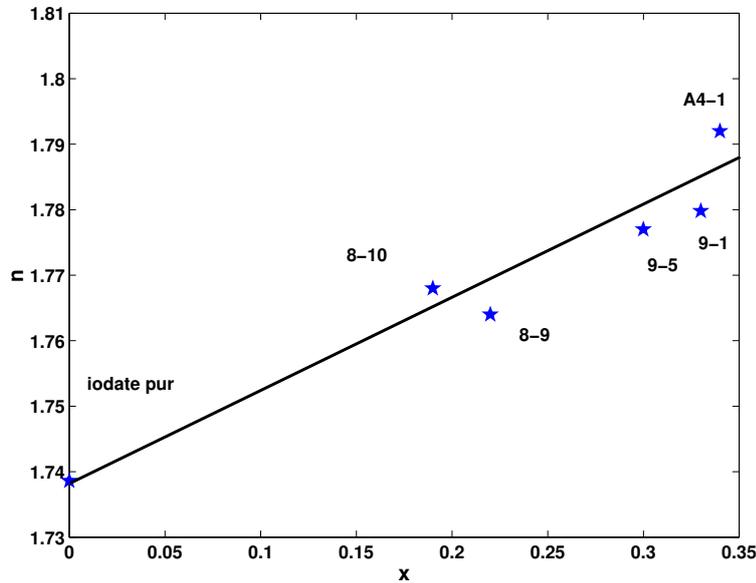


FIG. 3.16 – Indice de réfraction en fonction de la teneur en hydrogène x .

Sur certains clichés obtenus en spectroscopie m-lines, on s'aperçoit que certains guides présentent deux régimes de lignes différents. On peut en déduire qu'ils se composent de deux phases bien distinctes dans leur composition (Fig.3.17).

Si l'on observe le spectre de diffraction d'un tel guide, on s'aperçoit que ces deux régimes peuvent être dus à la présence de deux phases de solution solide ayant des teneurs en hydrogène différentes (Fig. 3.18).

L'existence de telles structures multiphasées s'explique par le fait que certaines teneurs en hydrogène donnent des structures plus stables que d'autres. Le Roy et coll. avaient déjà remarqué dans leurs travaux qu'il était plus facile de faire croître certaines compositions que d'autres, certaines n'ayant même pas pu être synthétisées.

3.5 Estimation du coefficient d'interdiffusion et de l'énergie d'activation du procédé d'échange

A partir des mesures des profondeurs des guides (largeur à mi-hauteur des profils d'indice) pour différents temps d'échange à une température donnée, on peut déterminer

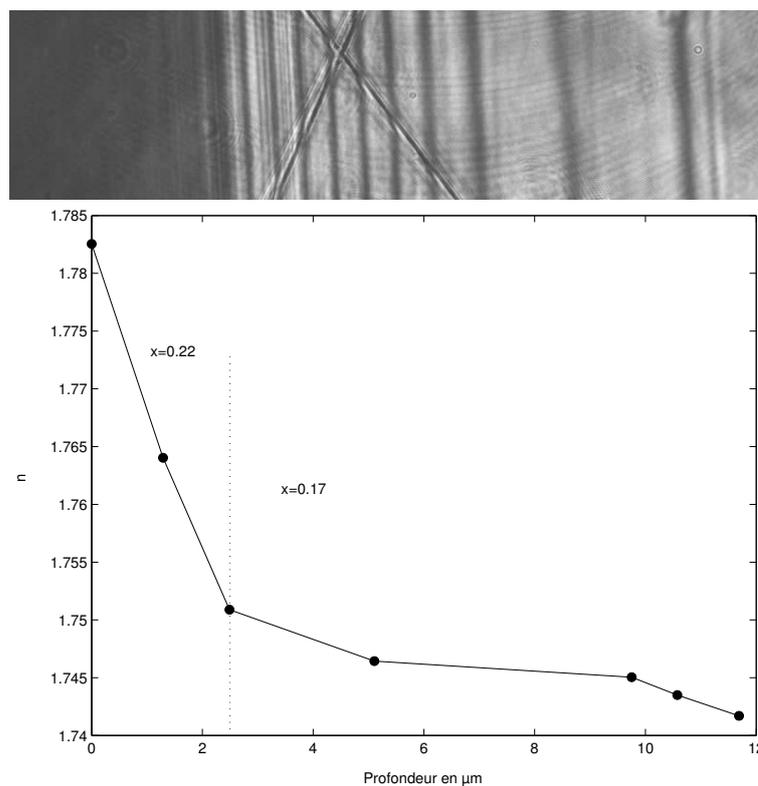


FIG. 3.17 – Cliché M-lines présentant 2 séries de lignes différents et profil reconstruit présentant les 2 régimes de modes différents séparés par la ligne verticale.

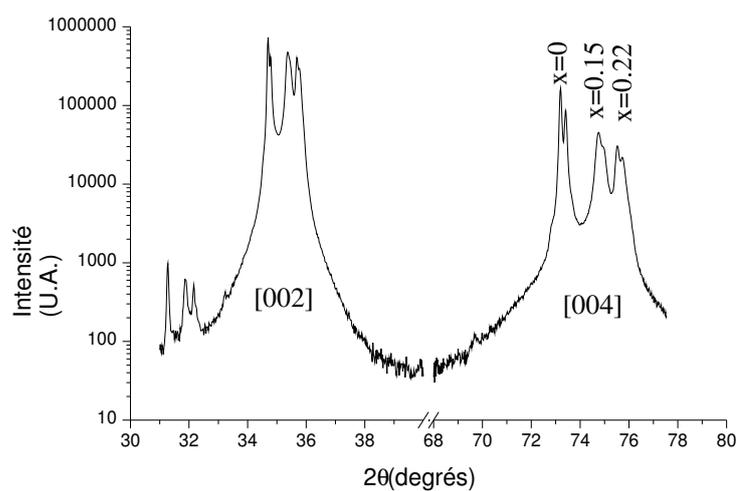


FIG. 3.18 – Spectre de diffraction d'un guide présentant 2 phases de solution solide de compositions différentes.

le coefficient d'interdiffusion $D(T)$, caractéristique du procédé d'échange. La connaissance de ce paramètre pour différentes températures permet de déterminer l'énergie d'activation et ainsi de discuter des mécanismes mis en jeu dans la diffusion.

Pour chaque température, nous avons déterminé le coefficient d'interdiffusion en utilisant la formule 3.18 qui relie la profondeur échangée à la durée de l'échange, relation vérifiée expérimentalement comme le montre le graphique de la figure 3.19 pour une série d'échanges à $80^\circ C$.

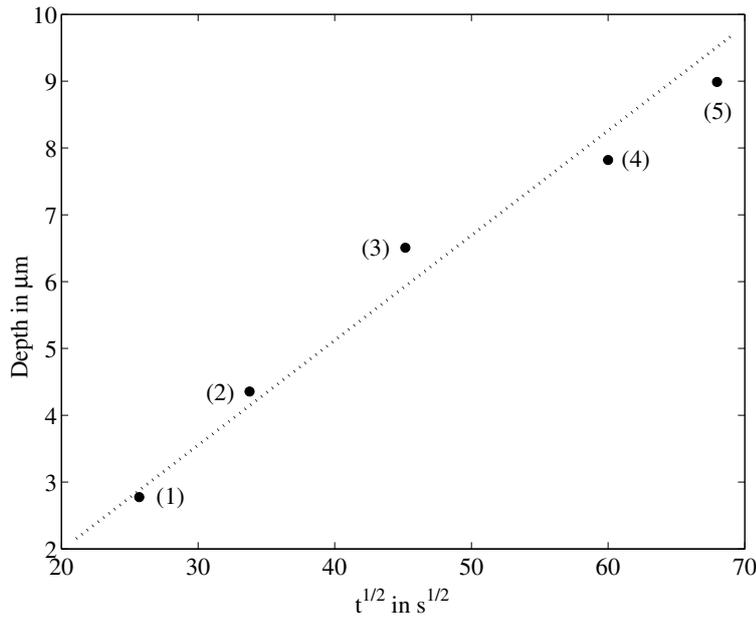


FIG. 3.19 – Profondeur des guides en fonction de la racine carrée du temps pour une série d'échanges à $80^\circ C$

Les valeurs de coefficient d'interdiffusion sont reportées dans le tableau 3.1 pour différentes températures d'échange. Lorsque l'on trace $\ln(D)$ en fonction de $1/T$ (Fig. 3.20), en accord avec la relation vue précédemment :

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

D_0 : facteur de fréquence.

la pente donne l'énergie d'activation E_a et l'ordonnée à l'origine fournit le facteur de fréquence D_0 . A partir des résultats du tableau 3.1, nous avons mesuré une énergie d'activation $E_a = 1$ eV et $D_0 = 3 \cdot 10^{10} \mu m^2/s$. Ces valeurs sont environ dix fois supérieures à celles mesurées dans $LiNbO_3$ [105]

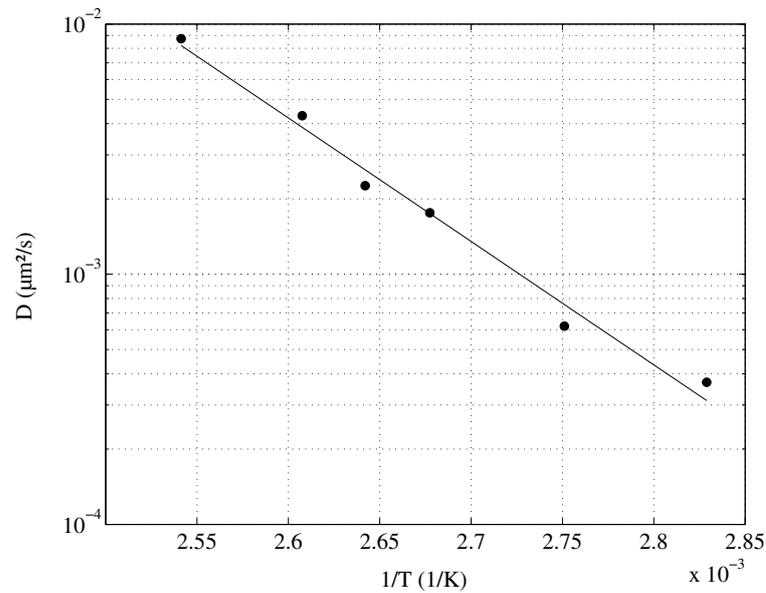


FIG. 3.20 – Coefficient de d'interdiffusion en fonction de l'inverse de la température

La diffusion d'une particule est liée à son environnement. En effet, dans un cristal, celle-ci va être amenée à rencontrer des obstacles lors de son déplacement dans la matrice. L'énergie nécessaire pour franchir ces obstacles peut être représentée par une barrière de potentiel (énergie d'activation) E_a qui dépend du type d'obstacle. Dans le cas de l'iodate de lithium, les ions oxygène forment des canaux suivant l'axe c à l'intérieur desquels se trouvent les ions Li^+ . Dans le cristal parfait, chaque site lithium est occupé par un ion lithium. Dans le cristal réel, du fait de la technique de fabrication en milieu acide, les cristaux contiennent une concentration importante de lacunes et d'impuretés.

Considérons une impureté (ion) se déplaçant à l'intérieur de l'un de ces canaux (Fig 3.21). Elle va rencontrer soit des ions lithium, soit des lacunes, soit des impuretés.

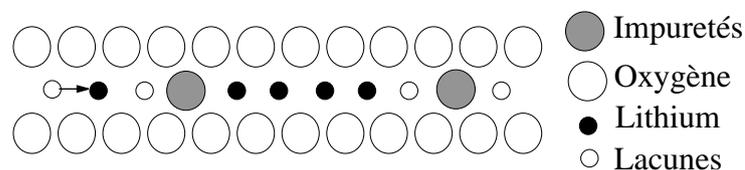


FIG. 3.21 – Représentation schématique du mécanisme de conduction lithium-lacune dans un canal

Les valeurs des énergies d'activation mesurées précédemment au laboratoire [78] par

spectroscopie d'impédance sont inférieures d'un facteur 3 environ (pour $285K < T$, $E_a = 0.32eV$) aux valeurs mesurées dans cette étude. Cependant, cette mesure ne prenait en compte que la mobilité des espèces au sein des canaux décrits précédemment. Il est possible que le mécanisme de diffusion des ions Li^+ possède bien une énergie d'activation de l'ordre de 0.3 eV mais dans notre cas, le processus limitant sera la diffusion de H^+ . Les formes des profils attestent en effet d'une mobilité des ions Li^+ bien supérieure à celle des protons. On peut donc imaginer que le passage d'un proton d'un site interstitiel à un autre au sein du cristal est plus coûteux en énergie que la diffusion dans les canaux.

Enfin, la valeur élevée des coefficients de diffusion, même à basse température, implique une évolution rapide des échantillons. La figure 3.22 représente les profils d'indice d'un guide après échange et après un stockage d'un mois à température ambiante.

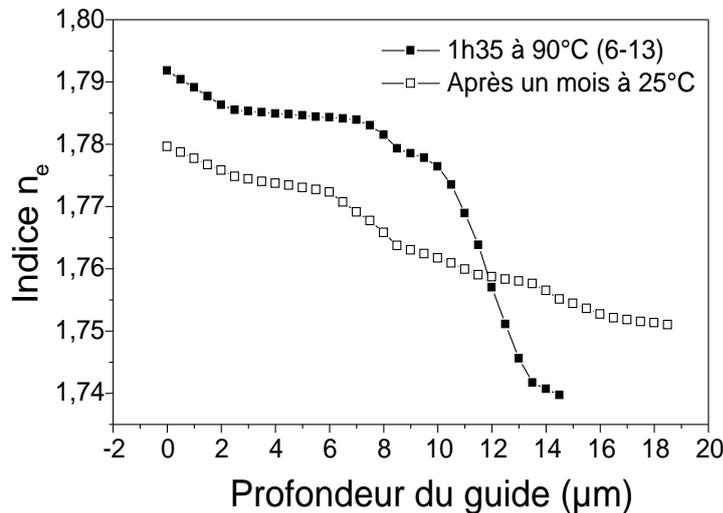


FIG. 3.22 – Profil d'indice d'un guide échangé 1h35 à $90^{\circ}C$ et son évolution lors d'un stockage d'un mois à température ambiante.

On voit clairement que la stabilité de ces guides est beaucoup trop faible pour pouvoir envisager leur utilisation dans des dispositifs intégrés.

3.6 Conclusion

Notre idée initiale était de faire diffuser des ions chrome ou fer de manière à modifier les indices de réfraction et conférer, dans le même temps, des propriétés de luminescence au matériau. Lors de cette étude nous n'avons pas atteint cet objectif. Néanmoins, nous avons

découvert qu'il était possible de faire diffuser des protons dans LiIO_3 et que leur présence modifiait considérablement les indices de réfraction du cristal conférant des propriétés de guidage de la lumière. Nous avons mis au point un procédé d'échange permettant la réalisation de guides d'onde de "bonne qualité", caractérisé la cinétique de diffusion des protons dans LiIO_3 et mis en évidence la formation d'une solution solide $\text{Li}_{(1-x)}\text{H}_x\text{IO}_3$.

Ce travail est à situer dans le cadre des nombreuses études concernant l'échange protonique pour la réalisation de guides d'ondes sur des matériaux optiquement non-linéaires. Cette technique n'avait jusqu'alors jamais été utilisée sur LiIO_3 . De plus, un argument très intéressant en faveur de cette étude est lié à formation de la solution solide constituant la couche guidante qui, d'après les calculs réalisés par Xue et Zhang [100, 101] possède des coefficients non-linéaires notablement supérieurs à l'iodate de lithium pur. La synthèse de ces travaux a été publiée dans *Optical Materials* [31].

Si au départ, on pouvait considérer que la conductivité ionique de LiIO_3 , bien connue, pouvait être un atout en faveur de l'échange d'ions, la valeur élevée des coefficients de diffusion des protons à température ambiante rend les guides instables donc inutilisables dans des dispositifs optiques. C'est ce dernier point qui nous a conduit à changer de manière importante notre sujet de recherche, tout en gardant notre objectif initial, la réalisation de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire. Nous avons alors décidé d'élaborer un matériau nanocomposite constitué d'inclusions de LiIO_3 au sein d'une matrice vitreuse. Les deux chapitres suivants décrivent respectivement les deux types de matrices utilisées :

- une matrice de SiO_2 synthétisée par voie sol-gel (Chapitre 4)
- une matrice de Laponite (argile synthétique) (chapitre 5).

Chapitre 4

Elaboration de nanocomposites $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$ par voie sol-gel

A la suite des résultats sur l'échange de protons, nous avons réorienté nos recherches en nous inspirant des travaux des équipes d'A. Ibanez (Laboratoire de Cristallographie, CNRS, Grenoble) [114] et P. Baldeck (LSP, UJF, Grenoble) [115] qui synthétisaient des nanocomposites constitués de molécules organiques dans des matrices de silice élaborées par voie chimique pour des applications en optique non-linéaire. Forts de leur expérience, nous nous sommes consacrés à la synthèse d'un nouveau matériau nanostructuré totalement inorganique afin de pallier les problèmes de stabilité et de fragilité des composés hybrides.

Après la présentation d'un état de l'art sur les nanocomposites pour l'optique non-linéaire, nous développerons dans ce chapitre la mise en oeuvre du procédé sol-gel pour la synthèse de nanocomposites $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$. Dans un premier temps, nous décrirons les principales propriétés structurales des matériaux massifs puis nous développerons plus longuement les résultats obtenus sur des couches minces tant du point de vue structural que du point de vue des propriétés optiques linéaires et non-linéaires.

4.1 Contexte et objectifs

4.1.1 Matériaux nanocomposites pour l'optique non-linéaire quadratique

Un nombre important de travaux portant sur les matériaux " composites " pour l'optique non linéaire quadratique a été publié ces dernières années. Il s'agit en premier lieu des études portant sur les composites organiques que nous avons présentées dans le chapitre 1 et sur lesquelles nous ne reviendrons pas. Le terme composite est aussi appliqué aux études récentes portant sur des matériaux inorganiques nanostructurés, comprenant une phase amorphe et une phase cristalline formée par des cristaux de tailles inférieures à la centaine de nanomètre. L'objectif de ces études est de former des matériaux présentant des propriétés ONL à l'aide de technologies alternatives. Le principe est le suivant : les nanocristaux confèrent au matériau les propriétés souhaitées et leur taille très inférieure à la longueur d'onde permet de limiter la diffusion de la lumière, et ainsi d'obtenir un matériau transparent.

Pour réaliser ces matériaux, des méthodes dérivées de la formation de verre, qui consiste à former une céramique puis à la cristalliser lors de recuits à haute température a permis d'élaborer des nanocomposites inorganiques présentant des réponses en génération de second harmonique. Deux équipes ont été particulièrement impliquées dans cette démarche ces dernières années. Une équipe Japonaise de Nagoaka a ainsi synthétisé de nombreux type de nanocristaux dans différentes matrices, KNbO₃ [116], SBN [117], LaBGeO₅ [118], BaTiGe₂O₈ [119]. Une équipe italo-russe a également été très présente dans ce domaine : LaBGeO₅ [120], KTP [121, 122].

En utilisant la méthode sol-gel, Li et coll. ont fabriqué des nanocristaux de KTP en matrice SiO₂ [123]. La formation de ce nanocomposite est obtenue par un recuit à haute température du gel contenant les différents éléments du composite.

Nos travaux s'intègrent dans cet important effort de recherche sur le développement de nouveaux matériaux composites pour l'optique non linéaire quadratique, concurrents des matériaux traditionnels obtenus sous forme cristalline, et présentant de nombreux avantages (facilité de mise en forme, propriétés mécaniques et optiques, coûts...).

4.1.2 Hypothèse de départ et objectifs

Notre méthode de formation du composite est sensiblement différente des études précédentes. Comme nous l'avons dit, nous nous sommes inspirés des travaux portant sur la formation de nanocristaux organiques en matrice sol-gel de SiO_2 , le composite étant obtenu en contrôlant la nucléation et croissance de la phase organique, préalablement dissoute dans le sol, à l'intérieur des pores de la matrice inorganique [124]. Plus précisément, la nucléation et la croissance des cristaux dans les pores du réseau de silice avaient lieu lors d'un abaissement de la température qui diminuait la solubilité et ainsi provoquait la nucléation [114].

Le LiIO_3 est soluble dans l'eau et une méthode similaire peut donc être appliquée pour former un composite $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$. La nucléation et la croissance des cristaux seront provoquées par une évaporation de l'eau et le confinement dans la matrice permettra d'obtenir des cristaux de tailles nanométriques.

Les principaux avantages de cette démarche sont :

- une facilité de mise en forme des couches minces (en vue d'élaboration de guides d'ondes) liée au procédé sol-gel
- la possibilité d'obtenir un matériau à la fois non linéaire et luminescent, par dopage de la matrice, pour une utilisation comme matériau auto-doubleur dans une cavité laser.

Nos objectifs initiaux sont d'étudier les potentialités de ce composite, sous forme massive et en couche mince, en optimisant tout particulièrement la réponse non linéaire du matériau.

4.2 Le procédé sol-gel

Dans un matériau pour l'optique, les impuretés et les défauts de taille supérieure ou du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de travail dégradent considérablement la qualité optique des composants. Outre la possibilité d'obtenir des matériaux d'une grande pureté exempts de ce type de défaut, le procédé sol-gel présente de nombreux atouts par rapport aux méthodes conventionnelles d'élaboration les plus couramment utilisées que sont la croissance cristalline pour les matériaux massifs ou les techniques de dépôts physiques ou chimiques mises en oeuvre dans la réalisation de films minces. La relative facilité de mise en forme et le faible coût des installations en font une alternative intéressante aux procédés classiques. Ainsi, le procédé sol-gel est aujourd'hui très largement utilisé dans

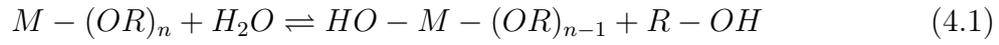
l'élaboration de matériaux pour l'optique.

La technique sol-gel consiste dans un premier temps à élaborer à basse température un sol liquide transparent contenant les constituants de base de l'oxyde final. Des réactions de condensation liant ces espèces accompagnées d'une évaporation des solvants conduisent à l'obtention d'un gel qui sera ensuite densifié par des traitements thermiques appropriés pour former une phase totalement inorganique.

4.2.1 Quelques éléments de Chimie

Les précurseurs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un atome métallique de valence n et R une chaîne alkyle ($-C_jH_{2j+1}$). L'utilisation de tels composés ayant été étudiée en détail pour l'obtention de silice [125], nous ne présenterons que les éléments spécifiques nécessaires à la compréhension de nos travaux.

On appelle réaction d'hydrolyse la réaction des alcoxydes avec l'eau. C'est une réaction de substitution nucléophile d'un groupe $-OR$ par un groupe $-OH$:



Selon la quantité d'eau et le type de catalyse, la réaction peut être totale (tous les groupements $O - R$ sont hydrolysés en $O - H$) ou partielle. Dans ce cas, deux molécules partiellement hydrolysées peuvent réagir entre elles par condensation pour donner soit une molécule d'eau :



soit une molécule d'alcool :



Dans le cas d'utilisation d'alcoxydes de silicium, ces deux réactions conduisent à l'obtention d'un réseau de silice poreux. Elles sont réversibles et leurs réactions inverses sont moins favorisées dans le cas des alcoxydes de silicium (non solubles dans l'eau) que pour d'autres métaux. C'est pourquoi, pour obtenir des gels bien réticulés, on se place dans des conditions expérimentales qui déplacent ces réactions dans le sens de la condensation. Les principaux facteurs, décrits dans les paragraphes suivants, qui gouvernent les réactions d'hydrolyse et de condensation sont le pH, la proportion d'eau d'hydrolyse, la nature des précurseurs alcoxydes et du solvant, la température [114].

4.2.1.1 Influence du pH

Son influence a été largement étudiée dans le cas des alcoxydes de silicium [126]. La catalyse basique favorise les réactions d'hydrolyse et conduit à des particules denses alors qu'une catalyse acide favorise les réactions de condensation et la formation d'espèces constituées de longues chaînes. C'est dans ce dernier cas que nous nous placerons afin d'obtenir une matrice transparente.

4.2.1.2 Le taux d'hydrolyse

C'est le rapport du nombre de moles d'eau ajoutées au nombre de moles de métal M. Son influence sur les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation apparaît assez complexe car l'eau ajoutée n'est en général pas totalement consommée, et parce que les molécules d'eau résiduelles, régénérées au moment de la condensation ou formées par estérification (inverse de la réaction d'hydrolyse), sont à prendre en compte.

4.2.1.3 Nature du solvant de dilution

Les alcoxydes de silicium ne sont pas miscibles dans l'eau, et la réaction d'hydrolyse n'est possible qu'en ajoutant un "cosolvant" pour homogénéiser le sol de départ. On utilise le plus souvent l'alcool correspondant à l'alcoxyde utilisé. Le solvant intervient également dans la cinétique des réactions. D'une façon générale un solvant polaire favorise les réactions d'hydrolyse et plus le taux de solvant est élevé, plus le temps de gélification et de séchage augmente. Le solvant peut également permettre une dilution du sol afin d'élaborer des dépôts de films minces.

4.2.2 Elaboration des sols

Dans le cadre de nos travaux nous avons utilisé des alcoxydes de silicium. Le tétraéthoxysilane (TEOS) de formule chimique $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ et le tétraméthoxysilane (TMOS) de formule chimique $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Le sol est préparé à température ambiante en mélangeant l'alcoxyde de silicium commercial, de l'eau distillée et de l'éthanol absolu dans un rapport molaire 1 : 1 : 1. Nous avons fixé le pH à une valeur acide comprise entre 1 et 2 par l'ajout d'acide chlorhydrique. Après une agitation violente de quelques heures, nous ajoutons une solution aqueuse saturée en LiIO_3 . L'eau présente dans la solution déséquilibre la réaction d'hydrolyse et une part importante de cette eau est consommée faisant précipiter l'iodate

de lithium. Il est nécessaire de le dissoudre à nouveau en ajoutant de l'eau jusqu'à obtenir une solution transparente. L'ajout de la solution aqueuse a sûrement un impact sur l'équilibre chimique des sols.

4.3 Etude des échantillons massifs

4.3.1 Préparation des échantillons massifs

Le sol préparé selon la méthode décrite précédemment est filtré à $0.2\mu\text{m}$ puis versé dans des moules en plastique fermés hermétiquement jusqu'à la gélification (quelques heures). Une légère ouverture est alors réalisée afin de permettre une évaporation lente des solvants. La vitesse de séchage est déterminante pour la qualité optique des gels obtenus et plusieurs semaines sont nécessaires pour obtenir un matériau exempt de fissures. Des échantillons transparents ont été obtenus pour des concentrations massiques en LiIO_3 allant de 0 à 30 % comme le montre la figure 4.1.



FIG. 4.1 – Photographie d'un échantillon d'environ 5 mm d'épaisseur de nanocomposite $\text{SiO}_2/\text{LiIO}_3$ dopé à 10% en masse.

Au delà de cette limite, des fissures apparaissent lors du séchage qui conduisent à terme à l'obtention d'une poudre. La durée de séchage (plusieurs semaines) est un inconvénient majeur dans l'étude du matériau. C'est pourquoi, nous avons décidé par la suite d'étudier des couches minces qui offrent, en plus de leur rapidité d'élaboration, des perspectives de compatibilité avec les technologies de fabrication des systèmes optiques intégrés. Nous détaillerons leur procédé d'élaboration et leur caractérisation dans le paragraphe 4.4.

La nucléation et la croissance se font donc par le départ de l'eau présente dans le réseau lors du séchage et de recuits à des températures comprises entre 50 et 200°C .

4.3.2 Microscopies

Une première observation au microscope optique métallographique des échantillons permet d'évaluer la qualité optique du matériau. De manière générale, la qualité optique des échantillons massifs est satisfaisante même si nous avons pu observer quelques défauts de taille supérieure à la limite de résolution du microscope ($\simeq 400\text{nm}$) dans la matrice. Une analyse plus fine a été menée en utilisant la technique de microscopie LFM (Lateral Force Microscopy)² qui permet de mettre en évidence, avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres, les différentes phases présentes à la surface d'un échantillon via la différence entre leurs coefficients de friction (Fig. 4.2).

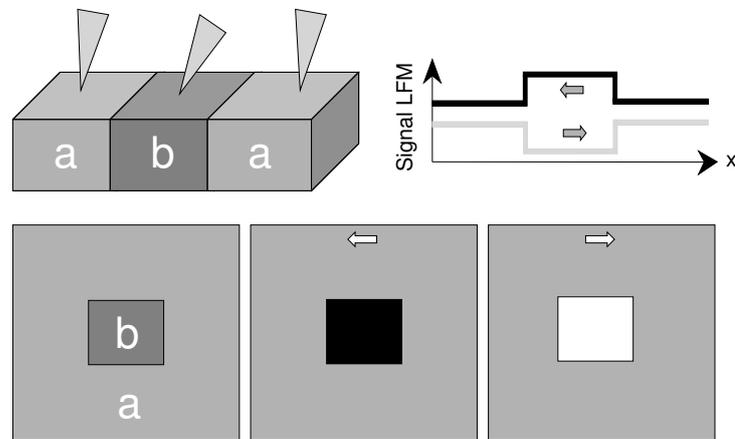


FIG. 4.2 – Principe de fonctionnement du microscope LFM

Lorsque la pointe passe d'une phase à une autre présentant un coefficient de friction différent, la déflexion du cantilever est modifiée. La discrimination d'un signal de topographie est possible en comparant les images aller et retour. En effet, le contraste en topographie sera le même sur les 2 images mais inversé sur les images LFM. Toutes les images réalisées au cours de cette étude comportent 256×256 pixels. Les échantillons sont enrobés dans une résine époxy puis polis avec une finition optique ($\sim 0.25\mu\text{m}$). On voit clairement apparaître, sur les images de la figure 4.3, les nanocristaux de LiIO_3 présentant un fort contraste avec la matrice.

La taille des cristaux est d'environ 150 nm et présente une dispersion assez faible sur tous les échantillons que nous avons étudiés. Une étude du rapport entre la surface occupée par les cristaux et celle occupée par la matrice permet de calculer le pourcentage

²Nous tenons à remercier l'ESIA pour la mise à disposition du microscope à force atomique.

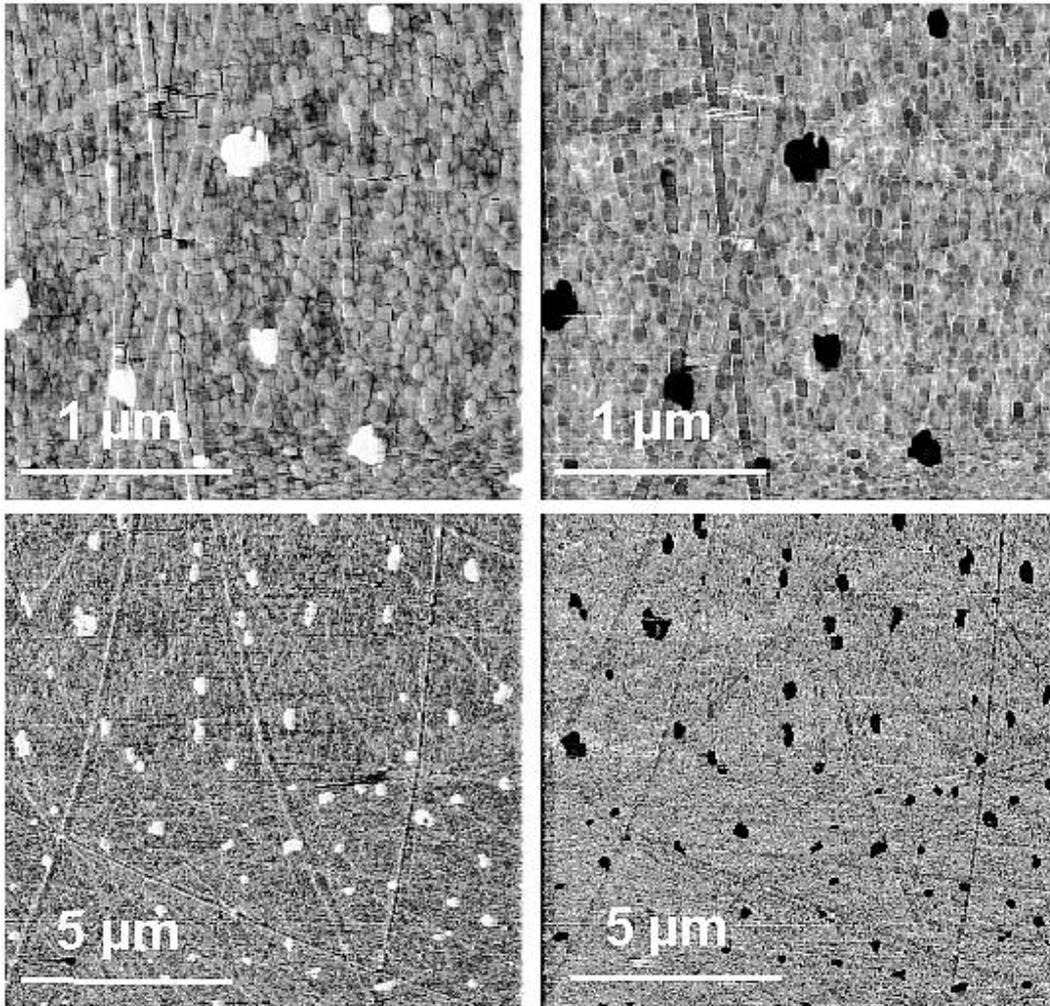


FIG. 4.3 – Image en microscopie LFM montrant le contraste entre la matrice et les cristaux de LiIO_3 (blancs sur les images "aller" à gauche et noirs sur les images "retour" à droite) pour un échantillon dopé à 16.5% en masse.

volumique $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$. La comparaison de ce rapport avec le rapport déterminé par les quantités introduites lors de l'élaboration du sol montre que la quasi totalité de la solution de LiIO_3 initialement introduite est cristallisée.

4.3.3 Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction de poudres sont obtenus sur des échantillons, secs (densifiés) ou recuits et broyés. La figure 4.4 montre les spectres comparés d'une poudre de LiIO_3 pur (gris clair) et d'un composite dopé à 16,5% en masse (noir). On voit que l'iodate de lithium cristallise à température ambiante au sein de la matrice sous la forme hexagonale non-centrosymétrique α . La large bande centrée sur 30° est la signature de la structure amorphe de la matrice.

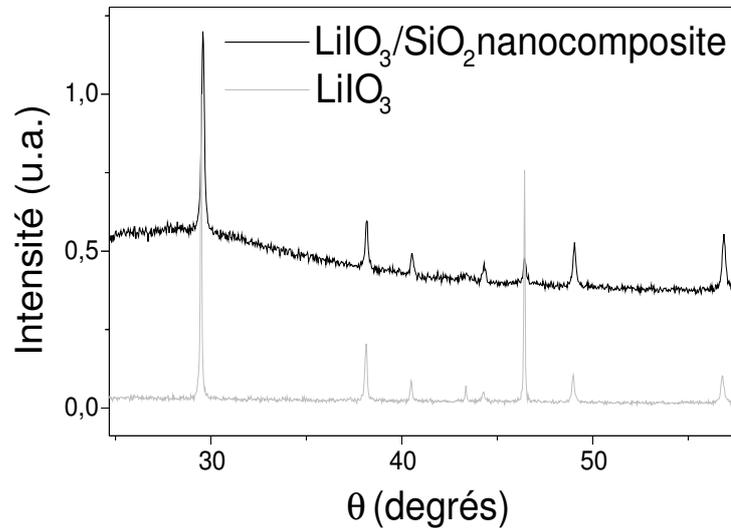


FIG. 4.4 – Spectres de diffraction des rayons X d'une poudre de LiIO_3 et d'un nanocomposite $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$ dopé à 16,5 % en masse

4.3.3.1 Mesure de taille et formule de Sherrer

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Trois paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction :

La contrainte : Les contraintes déforment la maille : cela produit un décalage du pic. Si chaque cristallite est soumis à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition

de pics voisins qui se superposent. On a donc une répartition de contraintes que l'on peut souvent modéliser comme une distribution normale (Fig. 4.5). Par rapport à un échantillon non contraint, on a une augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction qui s'écrit [127] :

$$\beta_{contraintes} = 4e.tan(\theta) \quad (4.4)$$

où e est le symbole utilisé en cristallographie pour désigner la valeur maximale de la microcontrainte. On voit que cet élargissement augmente avec θ . Si on raisonne en terme de vecteur d'onde k qui s'écrit :

$$k = \frac{4\pi sin(\theta)}{\lambda} \quad (4.5)$$

l'élargissement β d'un pic de diffraction peut être vu comme une variation du vecteur d'onde δk telle que :

$$\delta k = \frac{2\pi cos(\theta)}{\lambda} \beta \quad (4.6)$$

Ainsi, la contribution de la contrainte à l'élargissement des pics de diffraction peut s'écrire :

$$\delta k^{contraintes} = 2ek \quad (4.7)$$

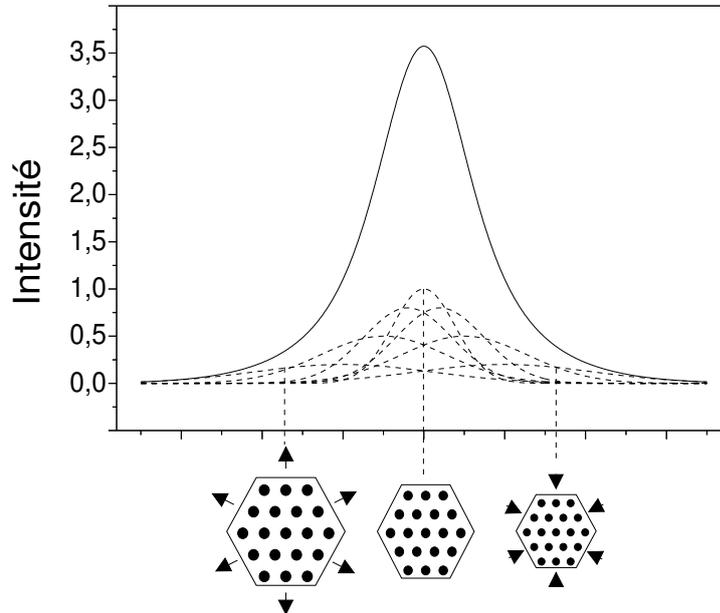


FIG. 4.5 – Effet des microcontraintes sur l'élargissement des pics

La taille des cristallites : Plus les cristallites sont petits, plus les pics sont larges.

Lorsque l'on est en condition de Bragg pour un plan de la famille (hkl) ($2\theta = 2\theta_{hkl}$), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Si nous nous écartons légèrement des conditions de Bragg ($2\theta = 2\theta_{hkl} + \epsilon$), il n'y a alors qu'un léger déphasage α entre les rayons diffractés par deux plans successifs mais les intensités s'additionnent également. En fait, le rayon diffracté par le premier plan atomique sera annulé par le premier rayon en opposition de phase, donc le rayon diffracté par le plan d'équation $k_x + k_y + k_z = m$ avec $m = \pi/\alpha$. S'il y a moins de m plans dans le cristallite, l'intensité ne sera pas nulle pour cet angle de diffraction $2\theta_{hkl} + \epsilon$. Ce sera le cas si le cristallite est plus petit que $m.d$, d étant la distance interréticulaire des plans (hkl). Par rapport à un pic mesuré sur un échantillon présentant des cristallites de taille $\gg m.d$, on observe un élargissement du pic β_{taille} qui est donné par la formule de Scherrer :

$$\beta_{taille} = \frac{f \cdot \lambda}{\tau \cos \theta} \quad (4.8)$$

où f est un facteur de forme qui vaut 1 ou 0,9 (selon la forme supposée du cristallite), τ représente une moyenne volumique de taille du cristallite qui est parfois notée $\langle L \rangle_{vol}$, et λ la longueur d'onde des rayons X. On peut également l'écrire en fonction du vecteur d'onde en utilisant l'équation 4.6 :

$$\delta k^{taille} = \frac{2\pi f}{\langle L \rangle_{vol}} \quad (4.9)$$

L'appareil : Une part significative de l'élargissement des pics peut être attribuée à l'appareil (δk^{inst}). Cette élargissement est en général plus faible que celui induit par les deux facteurs précédents et surtout, il est mesurable sur le spectre d'un échantillon monocristallin de grande taille et peu contraint. Dans notre cas, cette mesure a été faite sur une poudre de LiIO_3 .

Afin de prendre en compte la réponse spectrale de l'appareil, Wagner et Aqua ont proposé une équation parabolique qui semble donner une approximation acceptable de la déconvolution réelle des termes δk^{mes} (mesuré) et δk^{inst} (instrument) [128] :

$$\frac{\delta k^{total}}{\delta k^{mes}} = 1 - \left(\frac{\delta k^{inst}}{\delta k^{mes}} \right)^2 \quad (4.10)$$

le terme δk^{total} ne tenant compte que des contributions de la taille et des contraintes à l'élargissement des pics. En considérant que l'élargissement dû à la taille et aux contraintes

est de type Lorentzien, on peut écrire une loi de comportement :

$$\delta k^{total} = \frac{2\pi}{\langle L \rangle} + 2ek \quad (4.11)$$

Si on trace δk^{total} en fonction de k , la pente sera égale à $2e$ et l'ordonnée à l'origine $2\pi / \langle L \rangle$. Nous avons observé que l'élargissement était peu dépendant de l'angle de Bragg θ indiquant une contribution prédominante de l'effet de taille devant la contrainte. Dans toute la suite, nous mesurerons la taille à partir du terme δk^{total} , déduit de la valeur expérimentale δk^{mes} à l'aide de l'expression 4.10, comme :

$$\langle L \rangle = \frac{2\pi}{\delta k^{total}} \quad (4.12)$$

Une mesure représentative du δk^{total} ne sera possible que si la condition de "déteçtabilité" $\delta k^{mes} \geq \delta k^{inst} / 2$ est satisfaite, soit lorsque :

$$\delta k^{total} \geq \frac{5}{6} \delta k^{inst} \quad (4.13)$$

Dans notre cas, et en supposant que la contribution due aux contraintes est négligeable, la limite supérieure de déteçtabilité en taille sera d'environ 200 nm.

4.3.3.2 Etalonnage de l'expérience et résultats

Dans un premier temps, nous avons réalisé un spectre de diffraction sur une poudre de LiIO₃ provenant d'un monocristal massif broyé grossièrement. La largeur à mi-hauteur du pic (101) à 29,5° a été mesurée égale à 0,0720°. Ceci est assimilable à la contribution de l'instrument à l'élargissement des pics de diffraction $\delta k^{inst} = 0,00427 \text{ \AA}^{-1}$. Les tailles des cristaux mesurées sur des nanocomposites pour différentes concentrations massiques de LiIO₃ et différentes températures de recuit sont reportées dans le tableau 4.1.

A la vue de ces résultats, il semble très délicat d'établir des relations entre les paramètres d'élaboration et la taille des cristaux.

4.3.4 Discussion sur les propriétés structurales des échantillons massifs

Les tailles de cristaux mesurées par diffraction des rayons X se situent entre 37 et 187 nm. Les mesures de tailles par diffraction des rayons X sont en bon accord avec les observations effectuées à partir des images en microscopie LFM.

échantillon	% m. LiIO ₃	T°C Recuit	$\Delta\theta$ en °	δk^{total} en Å ⁻¹	taille en nm
LiIO ₃ massif	100	-	0,0720	$\delta k^{inst}=0,00427$	∞
T14rec1	9	100	0.1785	0.0088	71
T14rec2	9	150	0.1212	0.0046	137
T8sec	9.5	25	0.1066	0.0034	187
T8150	9.5	150	0.1094	0.0036	175
T7po	15	25	0.1958	0.01	63
T71	15	25	0.1634	0.0078	81
T13rec4	16.6	60	0.1671	0.0080	78
T13rec1	16.6	100	0.3017	0.0168	37
T13rec2	16.6	150	0.2522	0.0137	46
T9sec	17.4	25	0.1175	0.0043	147
T9sec2	17.4	25	0.1246	0.0048	130
T4sat1	17.8	25	0.1150	0.0041	154
T4sat2	17.8	25	0.1305	0.0053	118
T18	20.3	25	0.1	0.0028	227 (invalide)
T19sec	20.5	25	0.1552	0.0072	88
T10	24	25	0.1569	0.0073	86
T10rec1	24	150	0.1429	0.0063	100
T10-380	24	380	0.4613	0.0267	24
T12temp50b	28	50	0.1806	0.0090	70
T12rec3	28	80	0.2158	0.0113	55
T12rec1	28	100	0.1437	0.0063	99
T12temp100	28	100	0.1087	0.0035	177
T12temp150	28	150	0.2099	0.0109	57
T12temp200	28	200	0.2914	0.0162	39

TAB. 4.1 – Valeurs des tailles mesurées sur des échantillons pour différentes concentrations massiques en LiIO₃ et différentes températures de recuit

L'influence de la concentration en LiIO_3 a été étudiée et malgré une étude sur un très grand nombre d'échantillons, aucune relation n'a pu être établie entre ce paramètre et la taille des cristaux. Cependant, d'autres paramètres (le pH du sol, le taux d'hydrolyse, l'ajout d'eau par la solution de LiIO_3 , le séchage) ont sûrement un impact sur la structure du composite. Leurs influences, sûrement corrélées, sont difficilement mesurables et auraient nécessité une étude systématique.

Il est fréquent que le confinement et la faible taille modifient les propriétés thermodynamiques d'un matériau cristallisé. Des analyses ont été réalisées sur des échantillons massifs pour une gamme de température couvrant toutes les transformations de LiIO_3 entre 25 et 500°C (Fig. 4.6). Comme nous l'avons vu dans le chapitre sur les propriétés physiques, une première transition de phase a lieu, pour les monocristaux de LiIO_3 , entre 180°C et 230°C (selon les conditions de croissance et de préparation de l'échantillon [58]), conduisant à la structure centrosymétrique β stable jusqu'à la température de fusion vers 430°C. Cette transition n'est pas assez marquée pour être observée sur un nanocomposite. La température de fusion de petits cristaux confinés dans une matrice poreuse varie avec leur taille [129, 130]. A partir de mesures sur des échantillons fortement dopés (17% en volume de LiIO_3), avec une taille de cristaux de l'ordre de 150 nm, le pic endothermique témoin de la fusion a pu être identifié à une température très proche de celle du LiIO_3 monocristallin (Fig.4.6). Malgré des signaux très faibles, nous pouvons supposer que pour des tailles de cristaux de l'ordre de la centaine de nanomètres, les caractéristiques thermodynamiques du matériau nanocristallisé dans la matrice ne sont pas affectées.

Les expériences de diffraction des rayons X ont toujours été réalisées sur des poudres de composite. Il se pourrait que l'étape de broyage modifie la cristallisation voire même la provoque. Les expériences d'analyse thermique différentielle nous confirment la présence de LiIO_3 cristallisé dans des échantillons massifs non broyés, comme nous le verrons également avec la génération de second harmonique.

4.3.5 Génération de second harmonique sur les échantillons massifs

Les échantillons n'étant pas orientés, l'expérience de GSH sur des échantillons massifs consiste simplement à mesurer, pour une onde fondamentale en incidence normale, l'intensité du signal de second harmonique en fonction de différents paramètres (polarisation, épaisseur des échantillons, concentration en LiIO_3 ...)

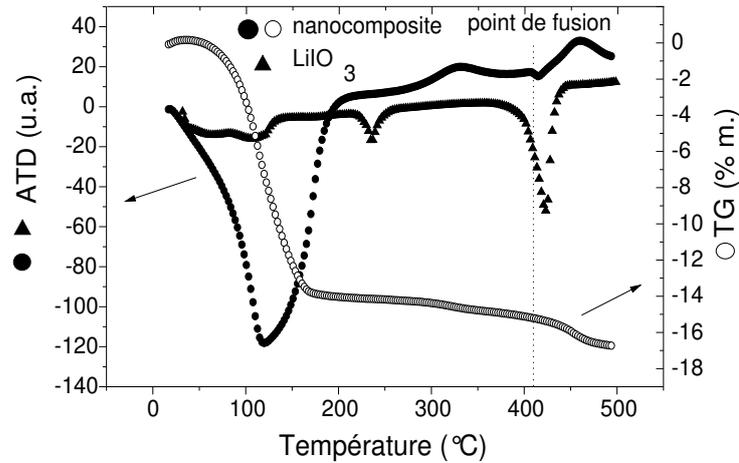


FIG. 4.6 – ATD-TG d'un nanocomposite dopé à 17% en LiIO_3 et ATD d'un monocristal de LiIO_3

4.3.5.1 Mesure en puissance

Afin de vérifier la relation quadratique entre l'intensité de l'onde fondamentale I_ω et celle de l'onde de second harmonique $I_{2\omega}$, nous avons fait varier la puissance lumineuse incidente. La relation quadratique mise en évidence dans la figure 4.7 nous assure que le phénomène observé est bien de la GSH, validant ainsi notre premier objectif ; réaliser un matériau possédant des propriétés non-linéaires quadratiques.

4.3.5.2 Mesure en fonction de la concentration

La figure 4.8 montre une augmentation du signal de SH lorsque l'on augmente la quantité de LiIO_3 dans le composite. Les différents symboles représentent les résultats normalisés de trois séries différentes de trois échantillons.

Ces deux mesures démontrent que le signal de second harmonique est bien dû à la présence de cristaux de LiIO_3 .

4.3.6 Conclusion sur les matériaux massifs

Dans cette étude, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser par le procédé sol-gel, un matériau composite inorganique transparent présentant des propriétés optiques non-linéaires. Nous avons également démontré par des mesures de GSH que ces propriétés non-linéaires étaient bien dues à la présence des nanocristaux.

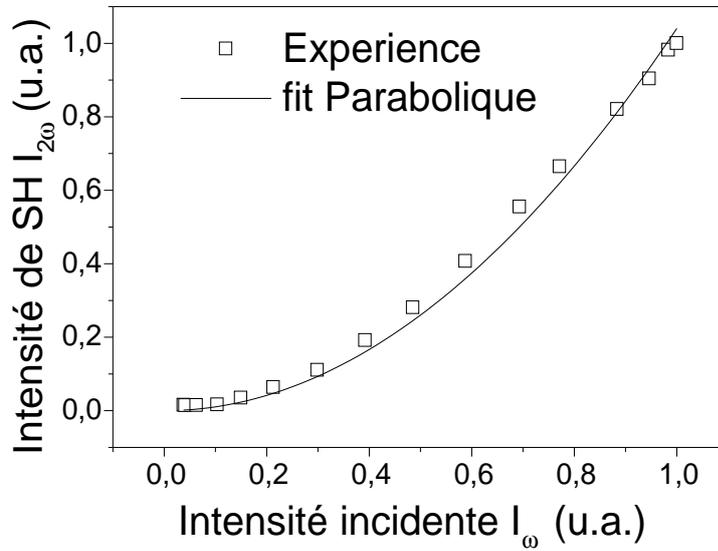


FIG. 4.7 – Evolution de l'intensité de SH à 2ω en fonction de l'intensité du laser à ω sur un échantillon massif dopé à 16.5% en masse

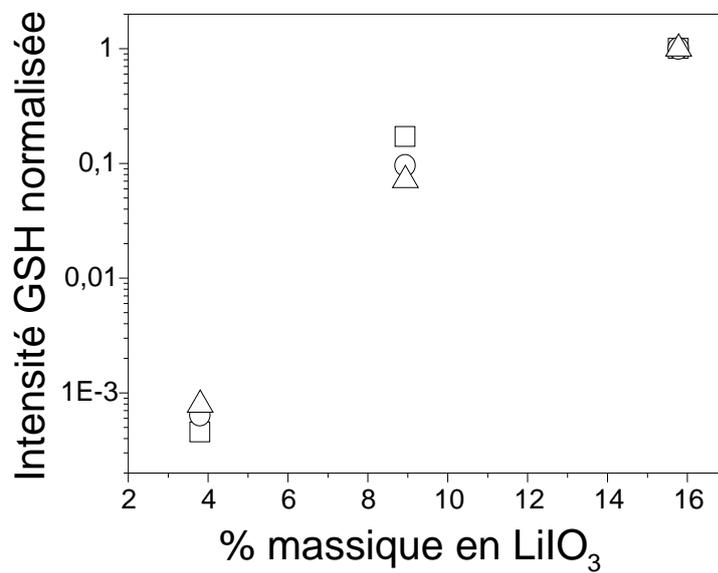


FIG. 4.8 – Evolution de l'intensité de SH à 2ω en fonction de la concentration massique en LiIO_3 dans le composite

Cependant, le temps nécessaire au séchage et la difficulté d'élaborer des échantillons sans défaut font des échantillons massifs des objets d'étude inadaptés. Nous avons donc orienté nos travaux vers l'élaboration de couches minces. En effet, outre la rapidité d'élaboration, l'étude des couches minces nous a semblé plus en adéquation avec les applications éventuelles d'un tel matériau.

4.4 Etude de couches minces

4.4.1 Préparation des échantillons

Nous avons utilisé les techniques de dip et spin coating (soit respectivement trempage et centrifugation) pour l'élaboration des couches minces. Leur principe est illustré dans le schéma de la figure 4.9.

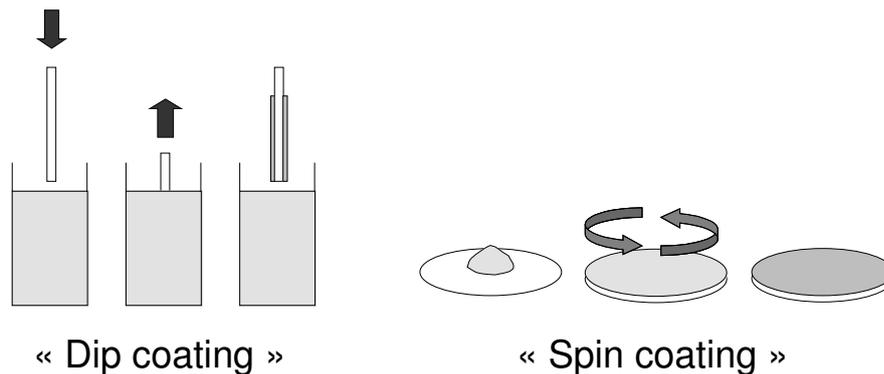


FIG. 4.9 – Techniques de "dip" et "spin" coating utilisées dans l'élaboration des couches minces.

Les premiers essais ont été réalisés sur les machines de dip coating du LPMCN, puis nous avons développé deux "petites" machines de dip et spin coating au laboratoire afin d'étudier en temps réel l'influence des différents paramètres d'élaboration.

Le dépôt nécessite l'utilisation d'un sol dilué. En effet, le séchage des couches étant quasiment instantané, les contraintes occasionnées par la perte de volume sont importantes et les couches épaisses se craquèlent immédiatement lors du séchage ou de recuits à basse température. La dilution du sol permet donc de diminuer l'épaisseur des couches. Dans notre cas, nous avons travaillé avec un rapport molaire alcoxyde : eau : éthanol variant entre 1:1:5 et 1:1:12. Les couches sont déposées sur des substrats de verre (lames

de microscope) préalablement nettoyées au détergent puis à l'aide de papier optique et de méthanol. La vitesse de tirage permet de contrôler l'épaisseur, nous avons choisi une vitesse de 15 cm par minute permettant d'obtenir des couches d'environ 200 nm d'épaisseur par tirage. Cette épaisseur apparaît comme la limite supérieure au delà de laquelle la qualité optique des couches n'est plus satisfaisante. Il est donc nécessaire de déposer plusieurs couches de manière à avoir suffisamment de matière pour la génération d'un signal de second harmonique détectable. La transition de phase $\alpha\text{-LiIO}_3 \Rightarrow \beta\text{-LiIO}_3$ limite la température de recuit à 200°C environ. Or cette température n'est pas suffisante pour obtenir une bonne densification du réseau et la couche présente alors en surface des caractéristiques assez éloignées de celles du verre rendant ainsi difficile l'adhérence d'une seconde couche. Nous avons essayé de résoudre ce problème en intercalant entre deux couches de nanocomposite (matrice de SiO₂) une fine couche (quelques nm) de TiO₂ également réalisée par voie sol-gel. Malgré cette procédure il demeure délicat de déposer plus de 3 couches nanocomposites en conservant de bonnes propriétés optiques.

4.4.2 Nucléation sous champ et orientation des nanocristaux

Comme nous le verrons lors de la description du modèle développé dans le §5.7, l'orientation des cristaux permet d'augmenter de manière significative l'efficacité de génération de second harmonique.

4.4.2.1 Principe

L'iodate de lithium présente une polarisation spontanée suivant l'axe *c* d'environ 1.5 C/m² à température ambiante [83, 84]. Le moment dipolaire résultant est :

$$\vec{\mu} = \frac{\vec{P}}{N} \quad (4.14)$$

où $N = 1.49 \cdot 10^{28} \text{m}^{-3}$ est le nombre de moment dipolaire μ par unité de volume égal à $\mu = 1.01 \cdot 10^{-28} \text{C.m}$. Cette valeur est supérieure à celle observée sur les cristaux organiques de NPP ($\mu = 2.33 \cdot 10^{-29} \text{C.m}$ [115]) pour lesquels une orientation utilisant un champ électrique externe s'est avérée efficace. L'orientation des nanocristaux semble toutefois difficile après densification de la matrice de silice. Il est donc primordial pour nous de les orienter dès la nucléation. En effet, lors de la nucléation, la minimisation de l'énergie libre favorise un alignement du moment dipolaire avec les lignes de champ. Ce procédé d'orientation a été utilisé ou décrit dans plusieurs travaux [131, 132, 133].

4.4.2.2 Dispositif expérimental

Pour appliquer un champ électrique transversal dans une couche mince, on utilise généralement une décharge Corona. Elle consiste à produire un claquage partiel de l'air grâce au champ intense généré par une pointe soumise à un haut potentiel. Ces charges vont ensuite se déposer à la surface de la couche. Le champ électrique sera donc généré par la différence de potentiel entre les charges de surface et la masse qui est ici le support métallique de l'élément chauffant de l'expérience (Fig. 4.10).

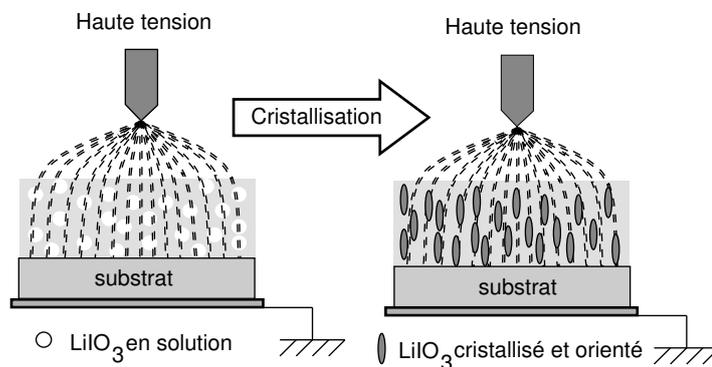


FIG. 4.10 – Schéma du dispositif expérimental de décharge Corona et du processus de nucléation sous champ

Il est possible en général de polariser des couches déposées sur de simples lames de verre, celles-ci s'étant révélées suffisamment "conductrices". Le dispositif utilisé est constitué d'une pointe de platine-irridium disposée à une distance de la surface comprise entre 1 et 2 cm de la surface sur laquelle on applique une tension variant de 5 à 15 kV.

4.4.3 Caractérisations structurales des couches minces

4.4.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur les couches minces est délicate étant donnée la faible quantité de matière et les difficultés rencontrées lors de l'élaboration de multicouches. Les spectres de diffraction exploitables ont été réalisés sur des couches épaisses présentant de mauvaises qualités optiques. Ces couches sont réalisées en déposant une goutte du sol sur le substrat et en la laissant sécher lentement. L'étude de la morphologie des couches

minces reposera donc essentiellement sur des observations en microscopie AFM, LFM et confocale.

La figure 4.11 montre deux spectres obtenus sur des couches épaisses nanocomposites dopées à 16,5 % en masse de LiIO_3 . Une étude similaire à celle menée sur les échantillons massifs nous montre que LiIO_3 cristallise dans la phase α et que la taille des cristaux, comme nous le verrons par la suite en microscopie, est du même ordre de grandeur que dans le matériau massif soit $\sim 150\text{nm}$.

Le léger renforcement du pic (002) de $\alpha\text{-LiIO}_3$, dans le spectre de l'échantillon ayant subi une orientation par décharges Corona, montre une orientation préférentielle de l'axe c (porteur de la polarisation spontanée) des cristaux parallèlement aux lignes de champ donc perpendiculairement à la surface.

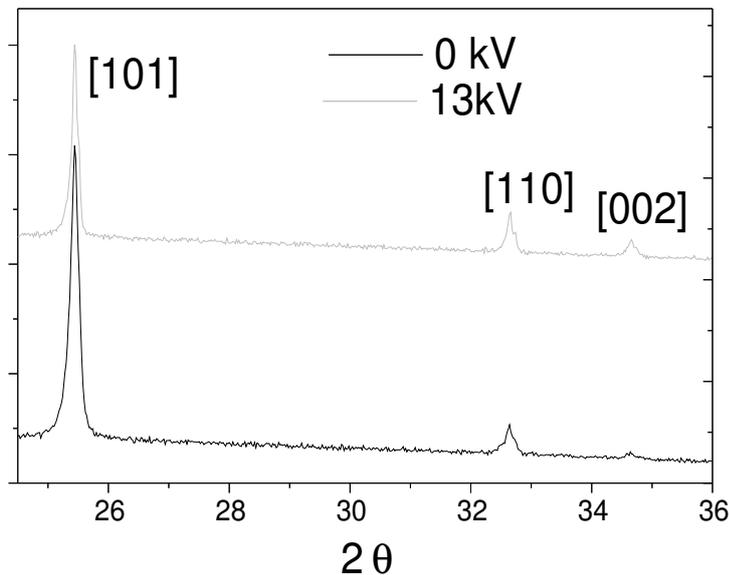


FIG. 4.11 – Spectres de diffraction des rayons X de couches minces de nanocomposite, dopé à 16,5% massique de LiIO_3 , non-orienté (noir) et orienté par décharge Corona (gris clair)

Le dispositif expérimental ne nous permet pas de distinguer les deux origines possibles de cette orientation partielle. Elle peut être attribuée soit à une efficacité limitée de l'orientation (tous les cristaux ne sont pas parfaitement alignés le long des lignes de champ) soit à une inhomogénéité de l'orientation dans le plan (des zones sont orientées et d'autres pas). Nous verrons ultérieurement et de manière plus significative la confirmation de cette deuxième possibilité dans l'étude des propriétés non-linéaires des couches minces.

4.4.3.2 Microscopie AFM, LFM et confocale

L'épaisseur des couches a été mesurée par microscopie AFM en imageant la bordure entre la couche et le substrat. Selon la dilution du sol de départ, cette épaisseur a été mesurée, pour des monocouches, entre 100 nm (sol dilué avec un rapport molaire alcoxyde : eau : éthanol de 1 : 1 : 12) et 200 nm (sol dilué avec un rapport molaire alcoxyde : eau : éthanol de 1 : 1 : 5). Les images en microscopie LFM (Fig. 4.12-a) et confocale³ (Fig. 4.12-b) montrent des cristaux de taille similaire à celles observées dans les échantillons massifs mais avec une dispersion de taille plus faible.

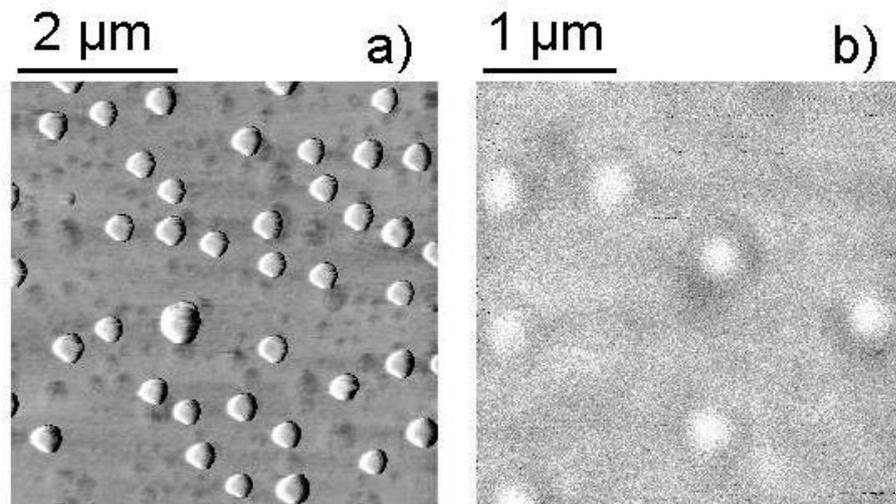


FIG. 4.12 – Images d'une couche mince de composite $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$ dopé à 16% en masse de LiIO_3 a) en microscopie LFM, b) en microscopie confocale

On remarque que pour de fortes concentrations ($\geq 20\%$ en masse), des trous d'environ $2\mu\text{m}$ apparaissent, visibles sur les images topographiques AFM (Fig.4.13-a) et confocales (Fig.4.13-b).

Ces défauts ayant des conséquences dramatiques sur les qualités optiques des couches minces, il est donc préférable de ne pas dépasser des concentrations massiques de 17%.

³Le principe de la microscopie confocale est de filtrer le signal lumineux hors focus, pour ainsi obtenir une haute résolution tout en augmentant le rapport signal/bruit. Ceci est obtenu par le passage des faisceaux lumineux au travers d'un micro-diaphragme (pinhole) placé au niveau du plan focal image de l'objectif. Les mesures en microscopie confocale ont été réalisées avec la collaboration du GAP Biomédical de l'école de physique de Genève.

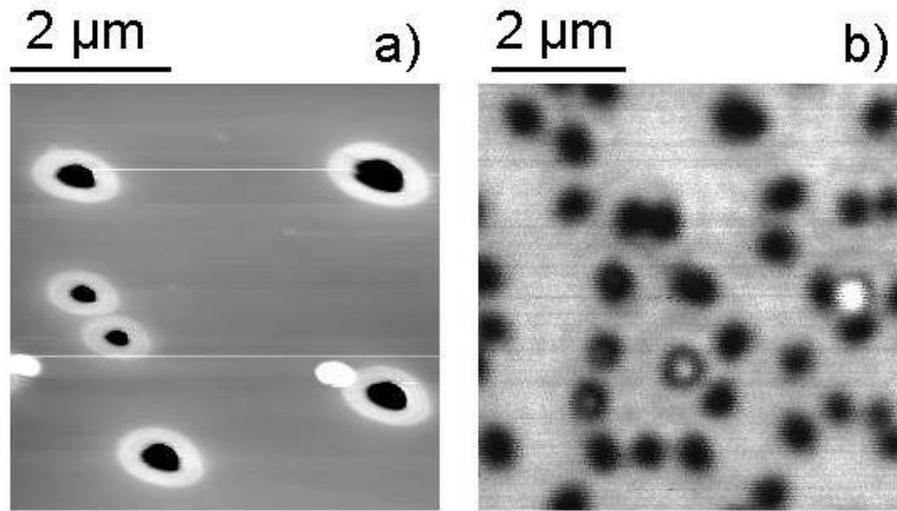


FIG. 4.13 – Images d’une couche mince de composite LiIO₃/SiO₂ dopé à 20% en masse de LiIO₃ a) en microscopie AFM, b) en microscopie confocale

4.4.4 Mesures de transmission optique des couches

La transmission optique a été mesurée dans le domaine de longueurs d’onde 0.3-2.5 μm pour différentes concentrations en LiIO₃ sur un spectromètre UV-Visible Perkin-Helmer (au LPMCN) en utilisant une lame de microscope vierge comme référence. Une diminution de la transmission pour des longueurs d’ondes comprises entre 350 et 950 nm a été observée lorsque la concentration en LiIO₃ augmente (Fig. 4.14).

L’absorption de LiIO₃ dans ce domaine de longueur d’onde étant très faible [89], on peut en déduire que l’absorption dans le matériau nanocomposite est principalement due à des effets de diffusion aux interfaces nanocristaux-matrice. En effet, l’atténuation de la lumière due à la diffusion dépend de la taille des particules R , de leur dispersion dans la matrice et du vecteur d’onde \vec{k} proportionnellement à $k^8 R^7$ [134]. De plus, comme nous l’avons vu sur les images de la figure 4.13, l’apparition de trous augmente de manière considérable l’absorption par diffusion du matériau composite.

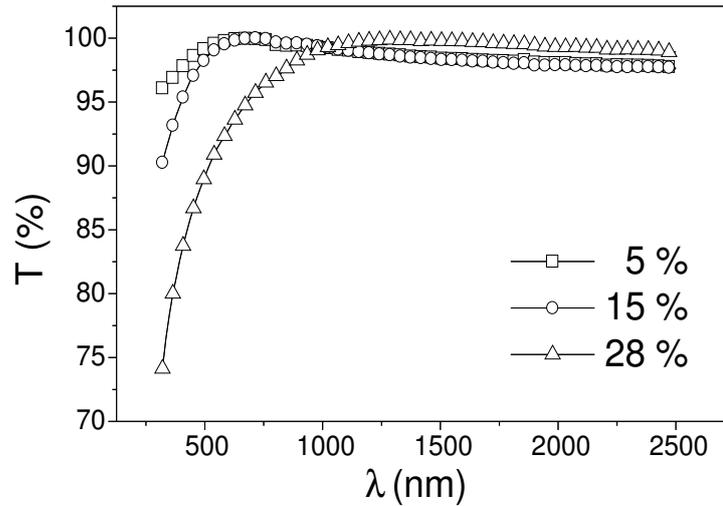


FIG. 4.14 – Transmission des couches minces $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$ pour différentes concentrations massiques en LiIO_3

4.5 Génération de second harmonique sur des couches minces orientées.

Pour des raisons identiques à celles exposées dans le paragraphe 4.4.3.1 sur la diffraction des rayons X, l'observation de génération de second harmonique n'a pu se faire que sur des couches épaisses au détriment de la qualité optique des couches. La figure 4.15 montre les mesures obtenues sur le dispositif de franges de Maker pour un échantillon dopé à 16,5% en masse de LiIO_3 .

Les résultats expérimentaux sont comparés au modèle exposé dans l'équation 1.26. On peut déduire du bon accord entre les points expérimentaux et les résultats théoriques, que l'orientation est efficace dans la zone illuminée par le faisceau Laser. Le fait que cette orientation n'apparaisse pas aussi clairement lors d'expériences de diffraction des rayons X provient du fait que l'orientation n'est effective que dans quelques petites zones de l'échantillon. Il est possible de les sonder en optique non-linéaire, la taille du faisceau n'excédant pas quelques dizaines de μm^2 , alors que les rayons X analysent une surface de l'ordre du cm^2 .

Le procédé d'orientation par nucléation sous champ produit une orientation stable dans le temps contrairement à une orientation de molécules dans une matrice densifiée où une relaxation (de plus ou moins longue durée) est généralement observée.

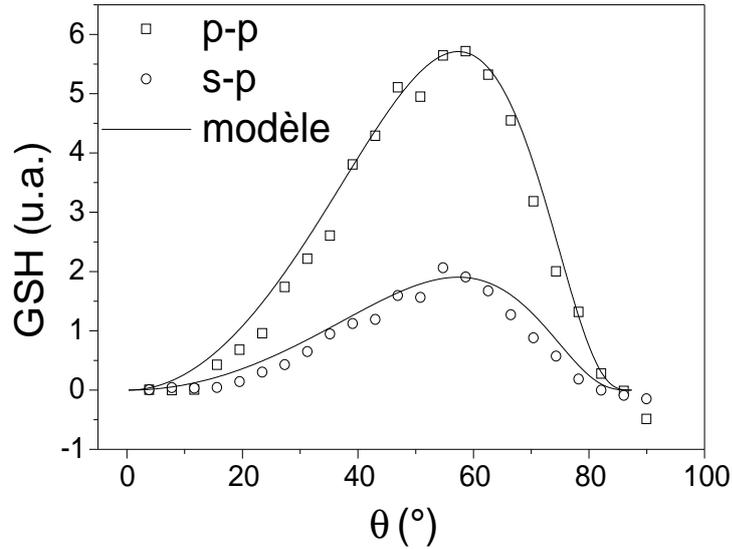


FIG. 4.15 – Franges de Maker obtenues sur une couche épaisse de nanocomposite LiIO₃/SiO₂ orienté par décharges Corona pour les polarisations p-p et s-p. Les courbes continues sont calculées pour une lame de LiIO₃ Z-cut

4.6 Conclusion

Lors de ce travail, nous avons synthétisé un nanocomposite LiIO₃/SiO₂ par méthode sol-gel. Nous avons montré que l'iodate de lithium cristallise au sein de la matrice de silice dans la structure hexagonale α qui présente des propriétés optiques non-linéaires. Des observations en microscopie AFM, LFM et confocales combinées avec une étude en diffraction des rayons X ont révélé la présence de nanocristaux de taille comprise entre 50 et 200 nm aussi bien dans les échantillons massifs que sous forme de couches minces. Les faibles effets de diffusion pour des cristaux de cette taille conduisent à l'obtention d'un matériau transparent. Enfin, un signal de second harmonique a pu être observé sur des échantillons massifs dont l'intensité dépend de la concentration en LiIO₃. Sur les couches minces, la GSH a été améliorée par l'orientation des nanocristaux.

Ces résultats ont montré le potentiel dans le domaine de l'optique non-linéaire d'un tel matériau et une synthèse de ces travaux a été publiée dans *Journal of non-crystalline solids* [135]. Cependant, de nombreux éléments rendent délicat son élaboration :

- la technique sol-gel fait appel à des réactions d'hydrolyse pour lesquelles la quantité d'eau introduite dans le sol est déterminante dans l'équilibre. L'ajout d'une solution aqueuse de LiIO₃ rompt cet équilibre et rend peu reproductible l'élaboration des

sols.

- la concentration en LiIO_3 est limitée à 17% en masse sous peine de détériorer les qualités optiques du matériau.
- les difficultés rencontrées dans l'élaboration de couches d'épaisseur supérieure à quelques centaines de nanomètres nuisent à la réalisation de guides d'ondes.

D'après les travaux de C. Le Luyer [136] nous avons remplacé la matrice de silice par une matrice de Laponite. Cette argile synthétique offre l'avantage d'être dispersable dans l'eau, de tolérer le dépôt sous forme de couches épaisses avec de forte concentrations en LiIO_3 et de posséder des propriétés optiques proches de celles de la silice. Dans le chapitre suivant, nous allons donc exposer les résultats des travaux concernant l'élaboration du nanocomposite utilisant cette nouvelle matrice.

Chapitre 5

Couches nanocomposites

LiIO_3 /Laponite

5.1 Déjà, à l'époque des Mayas...

La peinture bleue des Mayas avait gardé tout son mystère jusqu'au moment où les premiers archéologues en pénétrant dans les cités mayas furent éblouis par la beauté des peintures murales. C'est en 1931 qu'H.E. Merwin observa le premier sur les peintures de Chichen Itza (Yucatan) le Bleu maya. La magnifique couleur bleue à forte tonalité turquoise similaire à la couleur de la mer des Caraïbes fut l'objet de nombreux travaux de recherches à partir de 1962.



FIG. 5.1 – Peinture murale de Cacaxtla utilisant le "bleu Maya".

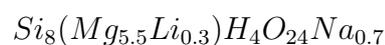
Les chercheurs ont réussi à démontrer que ce pigment est composé d'un mélange chauffé d'argile et d'indigo (colorant). Le secret de son extraordinaire résistance et de sa brillance tient à sa structure chimique. Le mécanisme de fixation de l'indigo sur l'argile explique la solidité du pigment Bleu maya. En effet la fixation irréversible du colorant entraînerait des modifications dans les propriétés de l'argile et coïnciderait avec le départ de l'eau zéolitique. Les molécules d'argile se dilatent au contact de l'indigo et forment une sorte de « cage » qui emprisonne la couleur ; c'est la structure en « brique creuse » tout à fait caractéristique de l'attapulгите qui permet le phénomène. Cependant cette protection des pigments ne permet pas d'expliquer la brillance particulière du Bleu maya. Les chercheurs ont découvert que le pigment renferme de minuscules « paillettes » de métal, des nanoparticules de fer. Il semblerait que la taille extrêmement petite de ces particules influe sur les propriétés optiques de la peinture. Dans les atomes de fer, l'excitation des électrons provoque une émission de photons, qui amplifieraient la couleur brillante du Bleu maya [137].

Les Mayas avaient donc fabriqué un nanocomposite à base d'une argile naturelle dont certaines propriétés optiques (luminescence) étaient dues à la faible taille des "paillettes" de métal. Ce matériau composite présente ainsi quelques similitudes structurales avec le matériau que nous avons synthétisé. Espérons que sa résistance soit également comparable...

Dans un premier temps, nous présenterons dans ce chapitre la Laponite et nous décrirons le procédé d'élaboration des échantillons. Ensuite, nous détaillerons les propriétés structurales du nanocomposite ainsi que le mécanisme de cristallisation de l'iodate de lithium dans la matrice. Les propriétés optiques des guides d'ondes seront discutées puis nous décrirons les propriétés optiques non-linéaires de ce matériau en nous appuyant sur différents modèles analytiques ou numériques. Enfin, nous donnerons quelques solutions technologiques pour l'élaboration de structures périodiques dont nous simulerons les performances de génération de second harmonique.

5.2 La Laponite

La Laponite est une argile de synthèse dont la formule chimique est la suivante :



Sa maille est monoclinique prismatique de groupe d'espace $C2/m$ avec les paramètres $a=5.25 \text{ \AA}$, $b=9.09 \text{ \AA}$, $c=9.6 \text{ \AA}$ et $\beta=99^\circ$ [138]. Cette structure se présente sous la forme

d'une couche d'octaédres, dont deux sites sur trois sont occupés par un atome de magnésium et un sur trois par un atome de lithium, entourée de deux couches de tétraédres, tous occupés par des atomes de silicium (Fig.5.2).

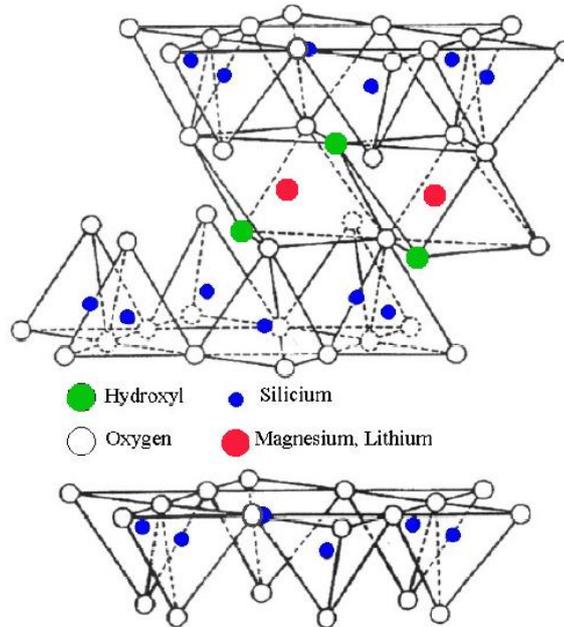


FIG. 5.2 – Structure cristallographique schématisée de la Laponite

Les cristaux de Laponite se présentent sous la forme de plaquettes dont l'épaisseur correspond à la dimension de la maille suivant c (9.6 \AA). Les ions sodium sont répartis dans les espaces inter-plaquette. La Laponite peut être modifiée par l'ajout d'agents dispersants. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé la Laponite commercialisée sous le nom de "Laponite JS" dont la composition chimique de la base sèche est la suivante :

SiO ₂	50.2%
MgO	22.2%
Li ₂ O	1.2%
Na ₂ O	7.5%
P ₂ O ₅	5.4%
F	4.8%

Nous avons choisi de travailler avec la Laponite JS car elle présente une concentration massique maximale de 18% dans l'eau permettant de conserver le sol au moins 1

mois. Nous avons également testé les Laponites RD et RDS qui donnent des résultats satisfaisants mais pour lesquelles des temps de gélification plus courts ont été observés.

En milieu aqueux, les particules de Laponite se dispersent pour former une suspension colloïdale et possèdent des charges de signes différents à leurs surfaces. En effet, les bords des plaquettes sont chargés positivement alors que les faces sont chargées négativement [139] (Fig.5.3).

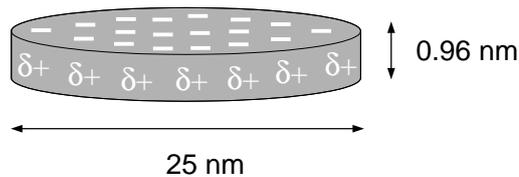


FIG. 5.3 – Répartition des charges sur une plaquette de Laponite

5.3 Méthode d'élaboration des couches minces

5.3.1 Préparation de la solution

La Laponite est dispersée dans de l'eau distillée dans une concentration massique variant de 3 à 10% sous une agitation vigoureuse. Lorsque la suspension colloïdale est transparente (les plaquettes sont dispersées dans l'eau), une solution aqueuse de LiIO_3 est ajoutée. Les masses de Laponite et de LiIO_3 sont calculées de manière à faire varier le rapport massique $\text{LiIO}_3/\text{Laponite}$ entre 0.1 et 5, soit une concentration volumique maximale en LiIO_3 de l'ordre de 60%⁴. Par exemple, pour préparer une solution contenant 50% en volume de LiIO_3 , on disperse 1.5 g de Laponite dans 40 g d'eau puis on ajoute une solution réalisée en dissolvant 6 g de poudre d'iodate de lithium dans 10 g d'eau. Après agitation et passage aux ultra-sons nécessaire à une bonne dispersion des plaquettes, on obtient une suspension colloïdale transparente. Cette solution est ensuite filtrée (filtre $0.4\mu\text{m}$) afin d'éliminer tous les agrégats de Laponite non dispersés.

⁴On voit apparaître un avantage conséquent par rapport aux matrices de silice par voie sol-gel où la concentration volumique maximale en LiIO_3 n'excédait pas 20%

5.3.2 Dépôt des couches minces

Les couches minces sont déposées en utilisant les mêmes techniques que pour les dépôts sol-gel. Cependant, la structure des couches minces, qui absorbe les contraintes de cisaillement par coulisement des plaquettes les unes sur les autres (cf §5.4.1), autorise des dépôts beaucoup plus épais sans fissuration lors du séchage. De manière générale, en ajustant la vitesse de tirage ou de rotation de la tournette, et la proportion de Laponite dans la solution de départ, nous pouvons obtenir des couches minces d'épaisseurs comprises entre 200 nm et 3 μm .

5.4 Structure du composite

5.4.1 Couches de Laponite pure

Les particules s'orientent parallèlement au substrat de manière à former une structure en "mur de briques" schématisée sur la figure 5.4-a [136].

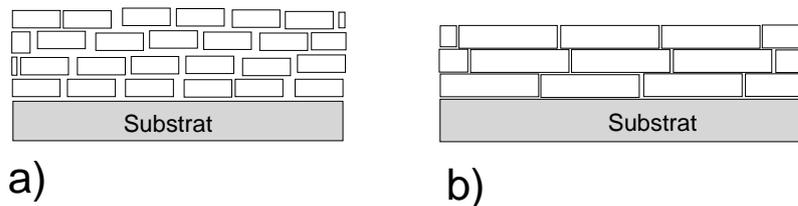


FIG. 5.4 – Schéma de l'arrangement des particules de Laponite déposées en couche mince (a) après recuit (b)

L'orientation des plaquettes parallèlement au substrat implique que l'axe cristallographique c soit perpendiculaire à la surface. Le diagramme de diffraction (Fig.5.5) fait apparaître des pics bien définis par rapport à ceux observés sur le spectre d'une poudre.

Pour bien comprendre le spectre de rayons X, il faut considérer que le dépôt est constitué de deux réseaux imbriqués. Le premier, qui constitue la base, est constitué d'un empilement d'un nombre entier de plaquettes de Laponite. Le deuxième est un empilement de ce motif intercalé avec des couches d'eau. Nous travaillons avec la raie K_{α} du cuivre à une longueur d'onde de 1.54 Å.

La position du pic à 27.5° (repéré par un carré) correspond à une distance interréticulaire de 3.27 Å. Ceci correspond à une réflexion (003) d'une plaquette de Laponite

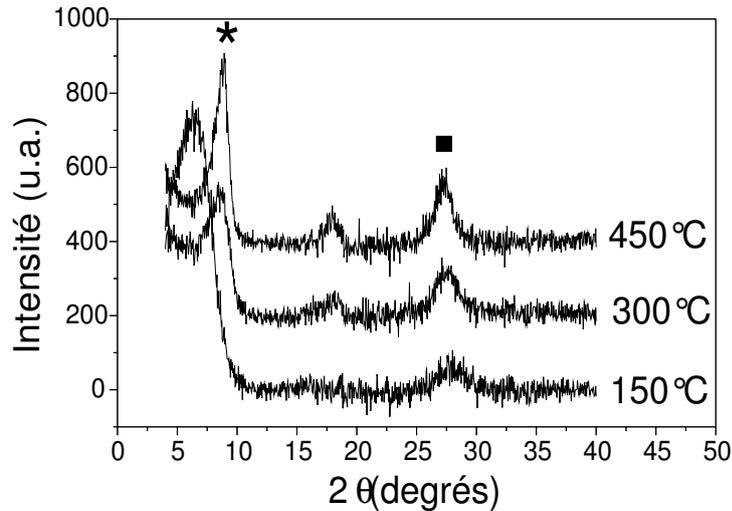


FIG. 5.5 – Spectre de diffraction des rayons X d'un dépôt de 3 couches de Laponite JS pure recuit à différentes températures

($c=9.6 \text{ \AA}$). La diminution de la largeur à mi-hauteur de ce pic lors du recuit indique une augmentation de l'épaisseur des particules élémentaires dont la taille d_{pe} passe de 2.8 nm à 5.1 nm entre les recuits à 150°C et 450°C. Cela signifie que le motif de base du réseau passe d'un empilement de 3 plaquettes de Laponite à 5 (en moyenne). Le départ de l'eau inter-lamellaire permet aux particules de s'aggréger, formant un ordre à plus grande distance, responsable de l'affinement du pic (003). La position de ce pic, résultant de la diffraction de la structure interne de la (ou de l'aggrégat) de plaquettes, n'est pas modifiée lors du recuit.

Parallèlement, le décalage vers les grands angles du pic à 8.5° (repéré par une étoile sur le spectre de diffraction) indique une diminution des espaces interparticules. En effet, la modification de la position angulaire de ce pic lors du recuit implique que le paramètre de maille du réseau responsable de la réflexion est modifié alors que le réseau à l'origine des autres pics de diffraction reste inchangé. Qi et coll. [140] ont étudié l'évolution de la position angulaire de ce pic en fonction de la pression. Ils ont montré qu'il était possible d'en déduire le nombre de monocouches d'eau présentes dans les espaces interparticules. Ils considèrent la structure composée de couches de Laponite de 1 nm et de monocouches d'eau de 0.3 nm. Lors de l'application d'une pression croissante, le nombre de couches d'eau passe de 5 à 3. Lors d'un recuit, il est possible d'imaginer que l'épaisseur de cette couche d'eau diminue également. Nous pouvons donc assimiler ce pic à une réflexion (001)

de ce sur-réseau qui aurait pour paramètre de maille moyen l'épaisseur d'une plaquette de Laponite à laquelle on ajoute l'épaisseur moyenne d'une couche d'eau dans le réseau :

$$d_{(001)} = e_{Lap} + e_{eau} \quad (5.1)$$

avec $e_{Lap} \simeq 1nm$. L'épaisseur de la couche d'eau au cours du recuit ainsi que les caractéristiques des pics et des distances réticulaires correspondantes sont recensées dans le tableau 5.1

T recuit ($^{\circ}C$)	$2\theta_{(003)}$ ($^{\circ}$)	FWHM ₍₀₀₃₎ ($^{\circ}$)	d_{pe} (\AA)	$2\theta_{(001)}$ ($^{\circ}$)	$d_{(001)}$ (\AA)	e_{eau} (\AA)
150 $^{\circ}C$	27.95	3.1482	28.9	6.03	14.65	4.65
300 $^{\circ}C$	27.51	2.7351	33.2	8.15	10.85	0.85
450 $^{\circ}C$	27.26	1.7782	51.1	8.6	10.281	0.28

TAB. 5.1 – Données issues des spectres de rayons X permettant la description de la structure pour les différentes températures de recuit

La diminution de l'épaisseur moyenne de la couche d'eau est témoin du départ de l'eau contenue dans le réseau lors du chauffage. L'évolution de la structure lors du recuit est schématisée sur la figure 5.4. Nous verrons ultérieurement que cette densification attribuée au départ de l'eau a un impact sur la cristallisation du $LiIO_3$ dans ces espaces interparticules.

La structure en forme d'empilement de plaquettes (ou d'agrégat de plaquettes) a pu être observée en microscopie AFM en mode contact-intermittent [141] comme le montrent les images de la figure 5.6. La mesure de leur taille ($\simeq 38.5$ nm de diamètre et $\simeq 2$ à 3 nm d'épaisseur) est en bon accord avec les mesures faites sur les spectres de rayons X ainsi qu'avec les données du fabricant [139].

5.4.2 Couches nanocomposites

5.4.2.1 Cristallisation de $LiIO_3$ dans la matrice

Une première observation au microscope optique montre une bonne qualité optique des couches avant recuit. On observe assez peu de gros défauts sur les couches dont le sol a été filtré à $0.4 \mu m$. En revanche, en l'absence de filtrage, des structures de taille assez importante sont présentes, correspondant probablement à des amas de plaquettes de Laponite non-dispersées ainsi qu'à des impuretés.

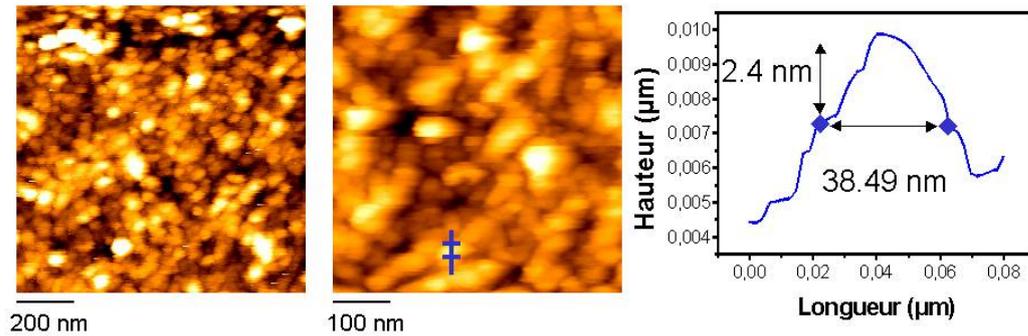


FIG. 5.6 – Image en microscopie AFM en mode contact-intermittent de la surface d’une couche mince de Laponite pure. On observe les plaquettes de Laponite

L’étude de couches minces (entre 200 nm et quelques μm d’épaisseur) a montré que le séchage des couches à des températures voisines de 100°C n’engendrait pas de cristallisation de l’iodate de lithium. Les couches sont stables plusieurs semaines. La nucléation peut alors être déclenchée par un traitement thermique entre 150°C et 210°C pendant quelques heures. Les cristaux de LiIO_3 semblent s’orienter naturellement avec l’axe x perpendiculaire au plan de la couche comme le montre le spectre de diffraction des rayons X de la figure 5.7.

L’iodate de lithium cristallise sous forme de nanocristaux en formant des domaines, de quelques μm à quelques mm, composés d’amas de nanocristaux organisés. La taille des cristaux a été mesurée, à partir de l’élargissement des pics, à des valeurs comprises entre 10 et 30 nm. L’orientation de l’axe x des nanocristaux perpendiculairement au plan de la couche implique une orientation naturelle de l’axe c dans le plan de la couche. Ceci a pu être mis en évidence sur des images de microscopie optique en lumière polarisée. En effet, du fait de la biréfringence de LiIO_3 , la couleur est modifiée en fonction de l’orientation des cristaux (Fig.5.8).

On voit sur cette image que la croissance démarre d’un centre de nucléation (probablement un défaut) et se propage dans toutes les directions du plan.

Enfin, il est important de noter que la cristallisation des couches ne détériore pas, dans la majorité des cas, leurs qualités optiques. Les couches restent transparentes comme on peut le constater sur l’image en microscopie en incidence rasante de la figure 5.9, et cela grâce à la taille nanométrique des cristaux de LiIO_3 et de Laponite.

De ce point de vue, un de nos objectifs est atteint : la formation du nanocomposite s’avère assez "facile" au niveau technologique et les concentrations de LiIO_3 introduites

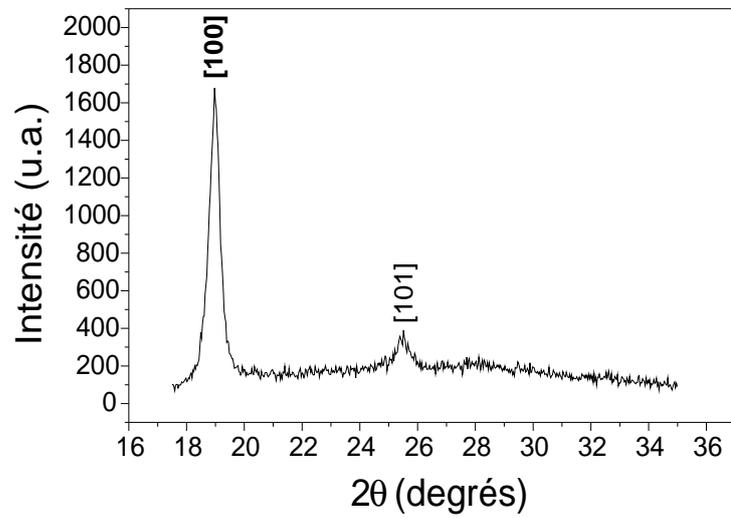


FIG. 5.7 – Spectre de diffraction des rayons X d’une couche mince fortement dopée (57% Vol.) : le pic prépondérant correspond aux plans (100) et montre une orientation préférentielle de l’axe x perpendiculaire au plan de la couche

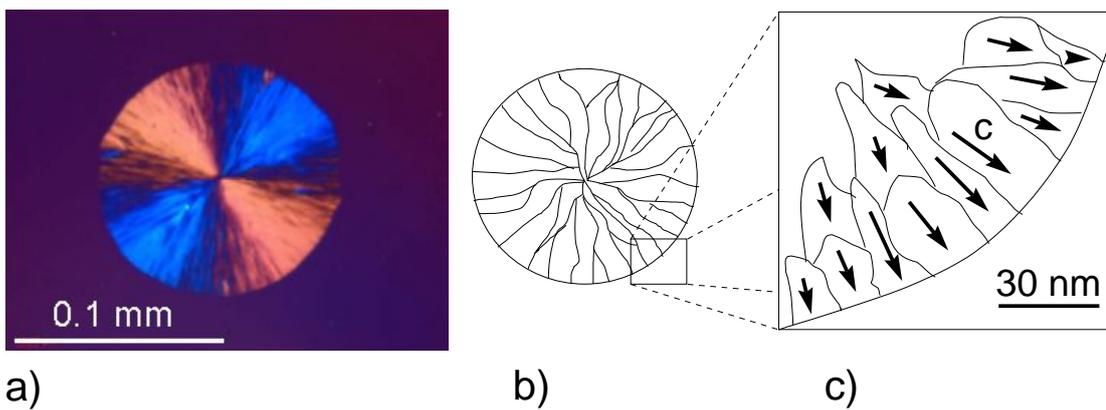


FIG. 5.8 – a) Image en microscopie en lumière polarisée d’une couche mince dopée à 50%Vol. en LiIO_3 . Les schémas b) et c) donnent une représentation de l’amas de nanocristaux constituant le domaine

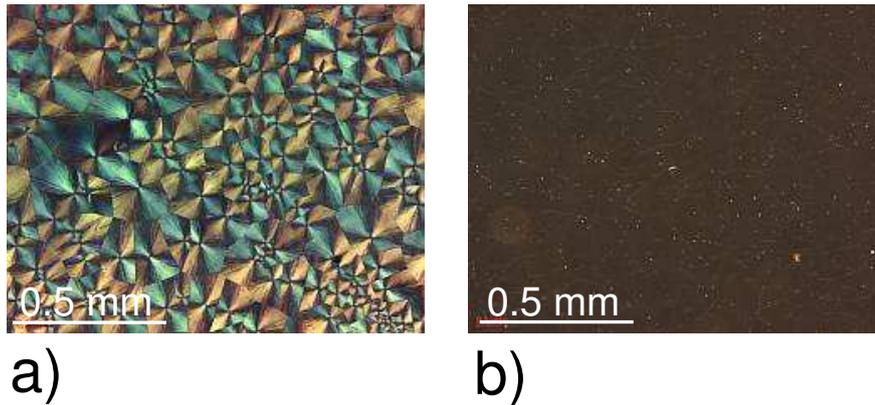


FIG. 5.9 – Image d'une couche mince nanocomposite dopée à 50% vol. de LiIO_3 en microscopie a) en lumière polarisée et b) en incidence rasante

sont très nettement supérieures au composite $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$. Un autre aspect très intéressant de cette partie est l'orientation "naturelle" des cristaux qui, on le verra, permet d'améliorer de manière significative les propriétés ONL du composite.

5.4.2.2 Cinétique de cristallisation

L'étude de la cinétique de cristallisation a démontré une grande influence de la température du recuit et de la concentration en LiIO_3 dans le composite. La figure 5.10 montre la taille des domaines pour trois recuits de quatre jours à des températures de 150°C (Fig.5.10-a), 180°C (Fig.5.10-b) et 210°C (Fig.5.10-c).

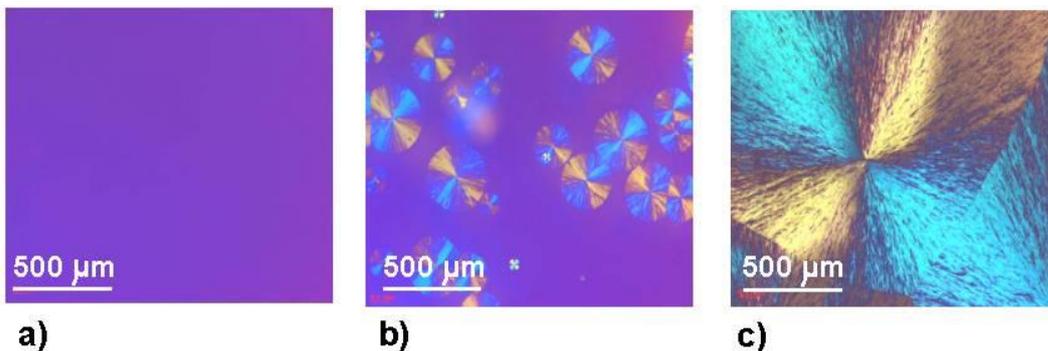


FIG. 5.10 – Images en microscopie en lumière polarisée de couches minces dopées à 50% en volume pour des recuits de 4 jours à des températures de a) 150°C , b) 180°C et c) 210°C

On constate que la vitesse de cristallisation augmente rapidement avec la température. La taille des domaines, en revanche, semble indépendante de la température et semble plutôt reliée au nombre de centres de nucléation, donc au nombre de défauts présents dans la couche. Un nombre important de défauts engendrera un nombre important de domaines et ainsi leur taille sera limitée. Ceci est visible sur la figure 5.11 qui montre une séquence d'images en lumière polarisée réalisées lors d'un recuit à 210°C sur un échantillon dopé à 38% en volume. Il apparaît clairement que la cristallisation démarre rapidement à partir des gros défauts visibles sur la première image.

5.4.2.3 Cristallisation en surface

Nous avons observé, après un stockage dans des conditions d'humidité et de température non contrôlées, un "blanchissement" sur des échantillons déjà cristallisés. La figure 5.12 montre des images de topographie AFM et les images en microscopie en incidence rasante (permettant de mettre en évidence les défauts en surface) avant (Fig.5.12-a et Fig.5.12-b) et après (Fig.5.12-c et Fig.5.12-d) cette dégradation.

On voit apparaître de "gros cristaux" en surface et cela engendre une augmentation de la rugosité donc une dégradation de la qualité optique de la couche. Pour expliquer ce phénomène, nous pouvons imaginer que l'humidité ambiante absorbée par la Laponite redissout l'iodate de lithium. Ce gonflement augmente les interstices du réseau et autorise la diffusion de la solution qui recristallise en surface. Ce problème peut s'avérer limitant en vue d'applications. Néanmoins, nous avons déposé sur certains échantillons une couche de SiO_2 jouant un rôle de protection. En effet, on a observé peu de dégradation sur ces échantillons en les stockant sans précautions particulières.

Nous avons également remarqué, dans certaines conditions, un blanchissement de la surface des échantillons directement après le recuit. Ce problème apparaît pour des couches fortement dopées recuites directement après le tirage. Dans ce cas, l'iodate de lithium cristallise en surface pour former des cristaux de plus grosse taille ($\gg 100\text{nm}$), comme le montre l'étude en microscopie que nous avons menée. Nous avons en effet observé la présence de LiIO_3 en surface en microscopie LFM. Le fort contraste entre les images aller et retour confirme bien la présence des deux phases LiIO_3 et Laponite (Fig.5.13).

Nous avons également pu observer la présence de plaquettes de Laponite entre les cristaux d'iodate de lithium en microscopie AFM en mode contact-intermittent (Fig.5.14).

Cette formation de gros cristaux en surface peut s'expliquer, dans le cas d'échantillon recuits directement après l'élaboration de la couche, par le fait que la matrice n'a pas

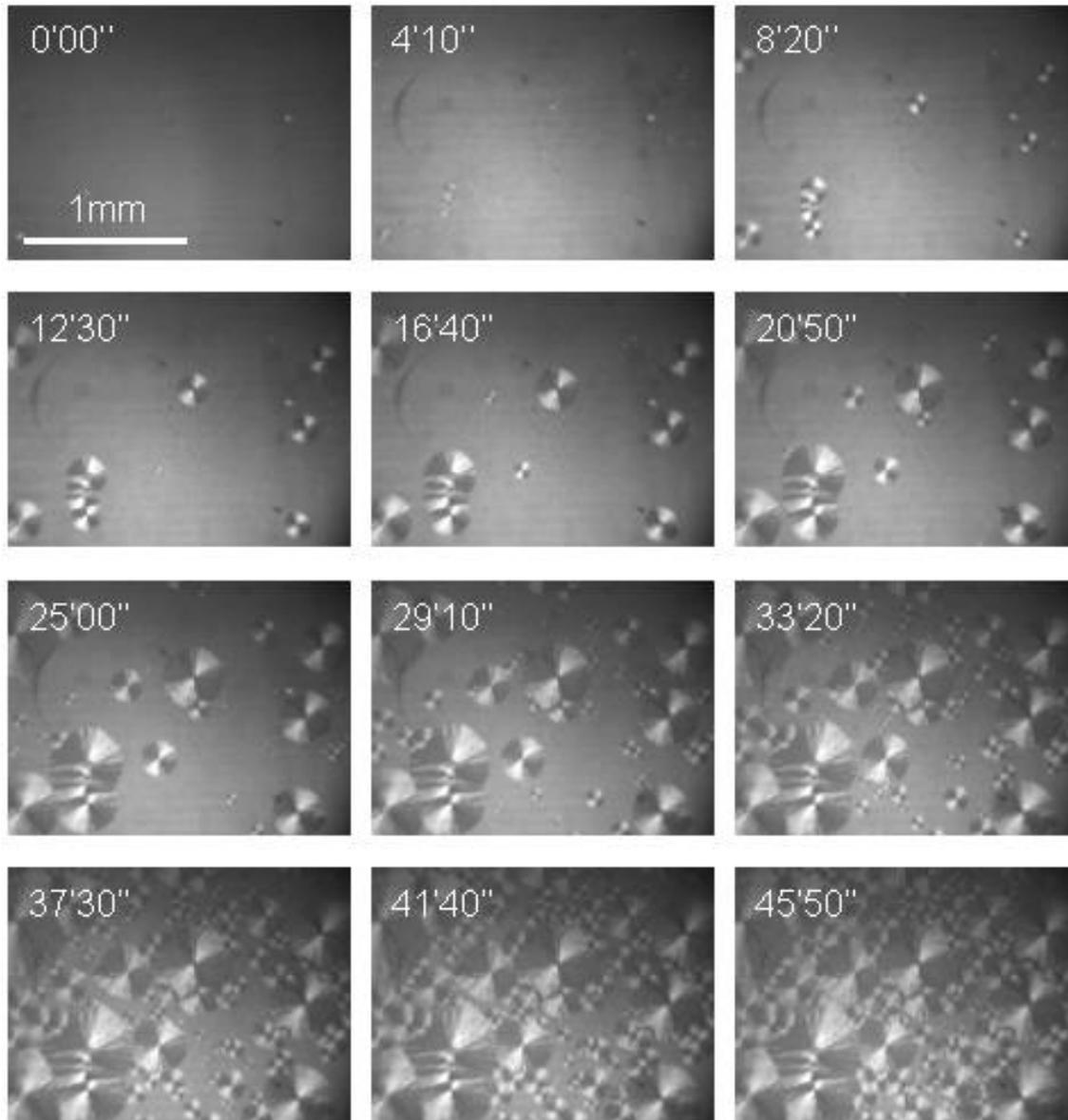


FIG. 5.11 – Séquence d'images en lumière polarisée prises lors du recuit à 210°C d'une couche de nanocomposite dopée à 38% en volume

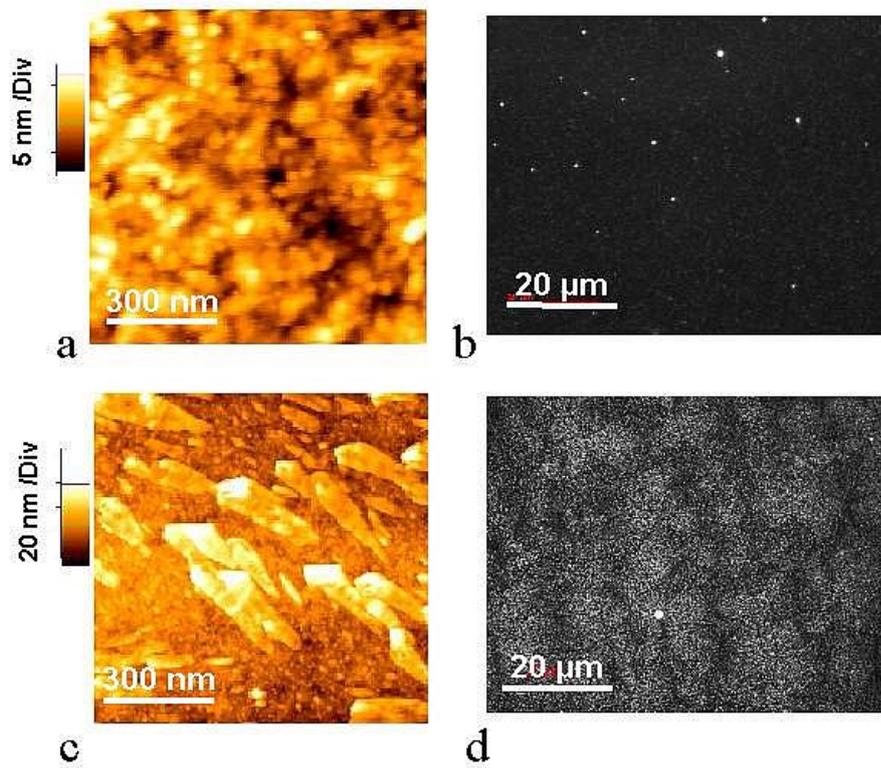


FIG. 5.12 – Images AFM de la topographie de la surface d'un échantillon a) avant cristallisation en surface, c) après cristallisation en surface et images en microscopie en incidence rasante b) avant cristallisation en surface, d) après cristallisation en surface

eu le temps de se densifier et que la contraction rapide du réseau sous l'effet de la haute température fait ressortir la solution de LiIO_3 en surface, comme lorsque l'on presse une éponge humide.

Les essais de dépôt par voie sol-gel d'une fine couche de protection en silice ont montré qu'il était possible de retarder l'apparition de cristaux en surface sans toutefois perturber la cristallisation au sein de la couche ni dégrader les qualités optiques.

5.4.2.4 Remarques

Nos premières mesures en diffraction des rayons X sur le composite LiIO_3 /Laponite n'ont pas été réalisées sur des couches minces (déposées par tirage) mais sur des couches plus épaisses. Le spectre présenté sur la figure 5.15 est celui d'une couche relativement épaisse obtenue par séchage à 100°C d'une goutte de solution. Tous les pics de la phase $\alpha\text{-LiIO}_3$ sont présents mais on observe peu d'élargissement donc des tailles de cristaux

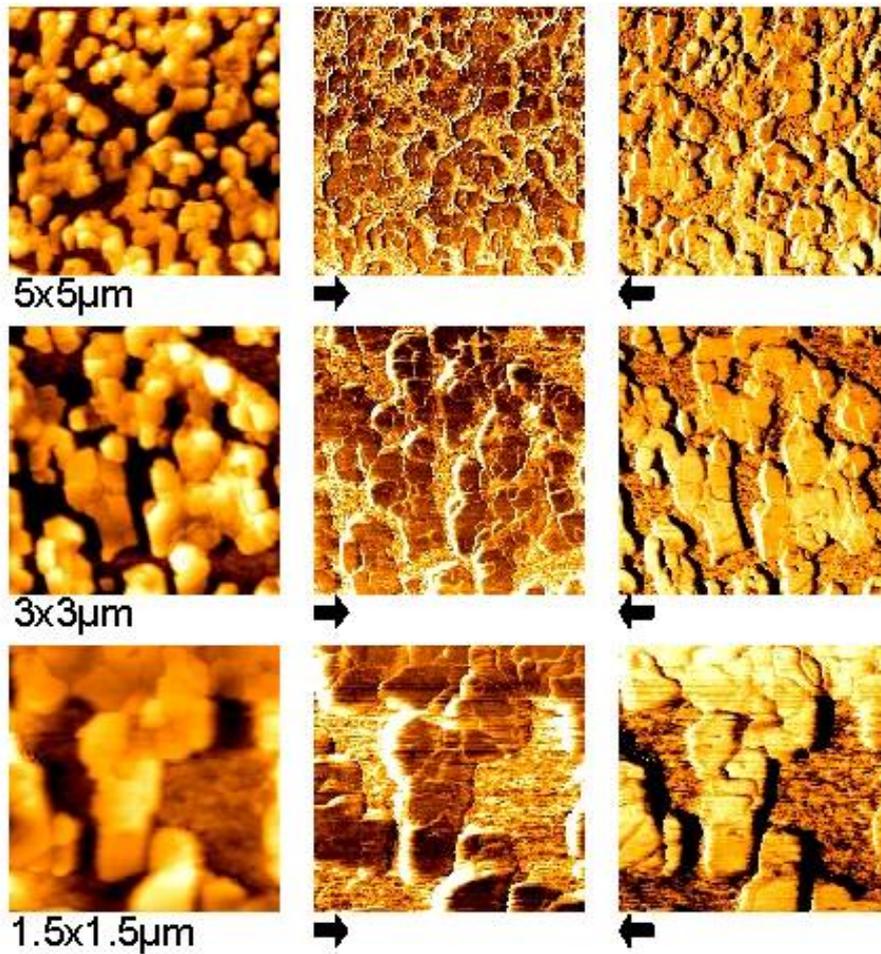


FIG. 5.13 – Images topographiques (à gauche) et LFM (aller et retour) pour des couches minces fortement dopées et recuites sans séchage. On voit un contraste important entre les gros cristaux de LiIO_3 en surface et la Laponite.

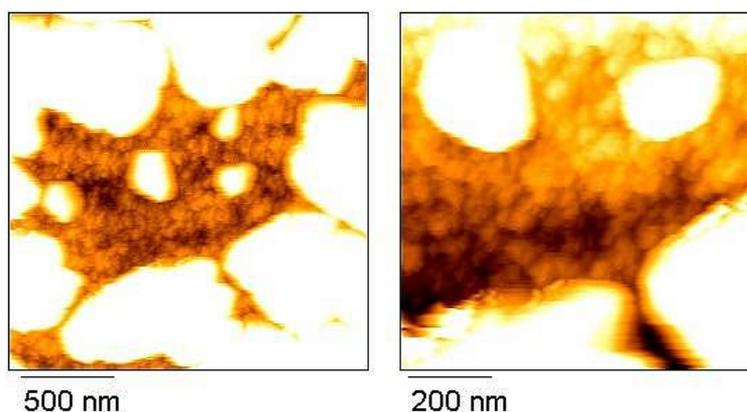


FIG. 5.14 – Image en microscopie AFM en mode non-contact des plaquettes de Laponite entre les cristaux de LiIO_3 .

supérieures à 200 nm.

Etant donné le procédé de dépôt de la couche, on peut imaginer que la structure en "mur de briques" d'une couche mince de Laponite est ici plutôt en "château de cartes" laissant des interstices de plus grand volume où les cristaux d'iodate de lithium peuvent croître quasi librement (Fig.5.16). Le désordre de la couche ne permet plus une orientation naturelle de l'axe c des cristaux dans le plan de la couche et on voit très clairement que le spectre de rayons X fait apparaître tous les pics de la structure de LiIO_3 indiquant l'absence totale d'orientation préférentielle.

Cette expérience confirme le fait que l'orientation des nanocristaux de LiIO_3 , observée dans les couches minces, provient de la structure même de la couche de Laponite.

Lors de séchages ou de recuits de ces couches épaisses à plus haute température, nous avons parfois observé la formation de NaIO_3 . Du fait de leur position dans la structure de la Laponite, les ions Na^+ se désolidarisent facilement pour passer en solution, phase nécessaire à la formation de l'iodate de sodium. La figure 5.17 montre l'indexation des pics de NaIO_3 sur le spectre de diffraction d'une couche mince dopée à 40% vol. et recuite à 150°C.

Les conditions d'élaboration ayant conduit à l'obtention de la phase NaIO_3 n'ont pas été clairement identifiées. Cependant, dans les conditions optimales d'élaboration des couches définies au cours de cette étude, nous n'avons pas noté la présence de cette phase.

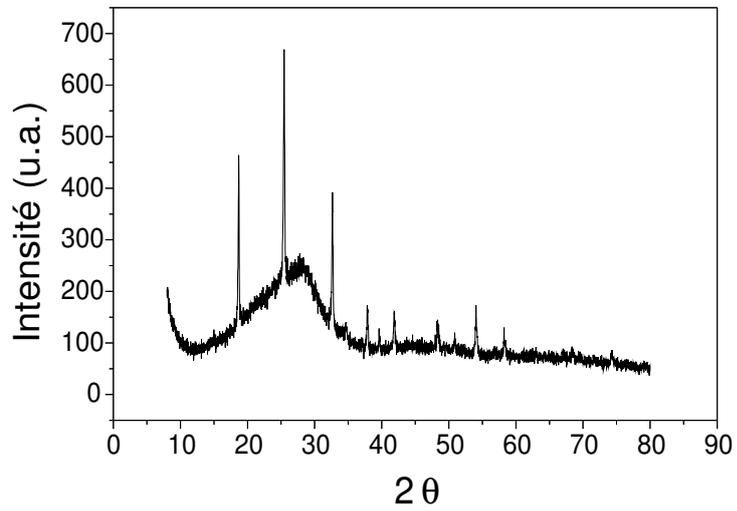


FIG. 5.15 – Spectre de diffraction d'une couche épaisse de nanocomposite avec 40% vol. de LiIO_3

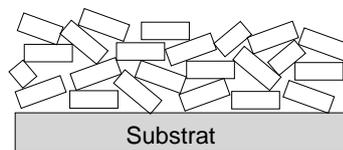


FIG. 5.16 – Schéma de la structure en "château de cartes" obtenue lors du séchage d'une couche épaisse.

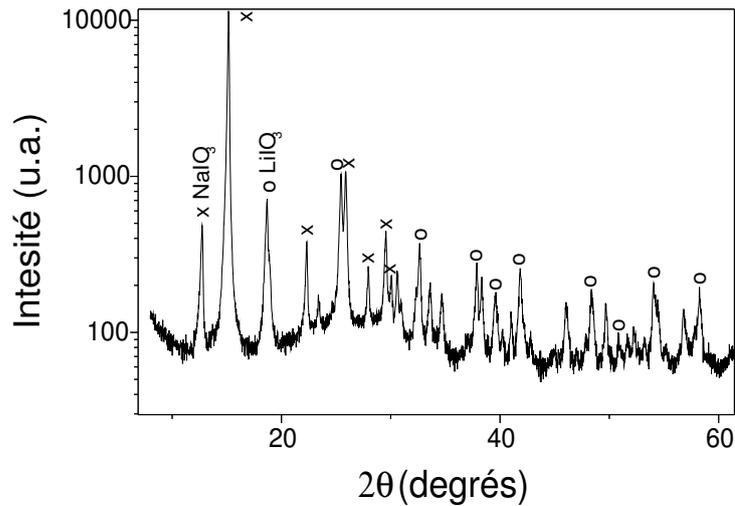


FIG. 5.17 – Indexation des pics correspondant à LiIO_3 et NaIO_3 sur un spectre de diffraction obtenu sur une couche épaisse de Laponite avec 40% vol. de LiIO_3 .

5.5 Orientation des nanocristaux

5.5.1 Orientation dans le plan de la couche

5.5.1.1 Dispositif expérimental

En plus de l'orientation naturelle de l'axe c dans le plan de la couche, il est possible d'imposer une orientation préférentielle de l'axe c en appliquant un champ électrique pendant la phase de cristallisation. Pour cela, deux électrodes d'or ont été déposées sur les bords de la couche par pulvérisation cathodique (Fig.5.18).

5.5.1.2 Influence de la température sur la résistivité de la couche

Nous avons constaté que pour des températures élevées lors d'expériences d'orientation dans le plan, les électrodes se dégradent rapidement et des structures apparaissent dans la couche mince (Fig.5.19).

Ceci est dû à la chute brutale de la résistivité des couches minces lorsque la température augmente. Nous avons mesuré la résistance de la couche en fonction de la température pour une tension DC et nous avons constaté une chute lorsque la température est supérieure à 160°C (Fig.5.20).

Cette chute de résistivité, réversible, conduit à une augmentation du courant dans la

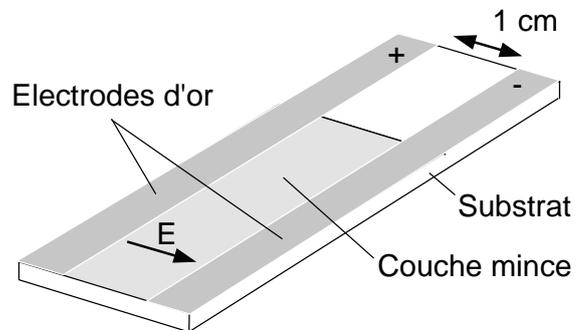


FIG. 5.18 – Disposition des électrodes pour l'orientation de l'axe c des nanocristaux dans le plan de la couche.



FIG. 5.19 – Dégradation des électrodes et de la couche consécutive à l'application d'un trop fort courant électrique.

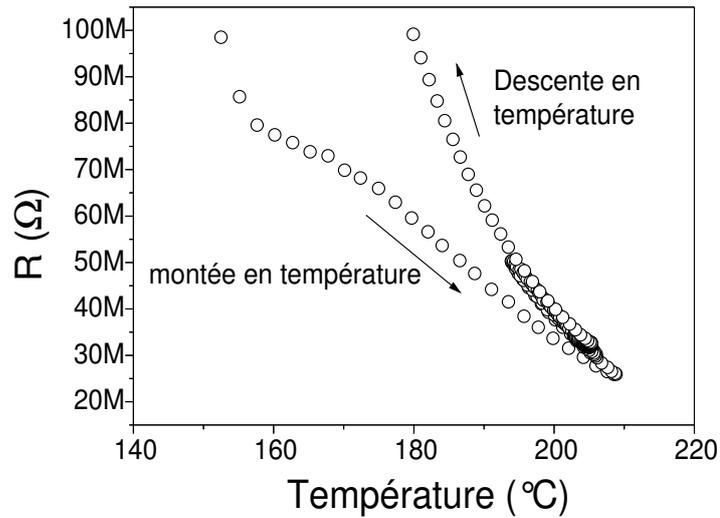


FIG. 5.20 – Résistance d’une couche mince en fonction de la température

couche. La présence de ce courant continu implique probablement des réactions électrochimiques responsables de la dégradation des électrodes et de la formation des structures observées sur la figure 5.19.

Deux solutions sont envisageables pour résoudre ce problème. L’une consiste à travailler en dessous de cette température critique de 160°C afin de limiter le courant dans la couche. Dans ce cas le champ appliqué est supérieur et on constate une meilleure qualité des couches après traitement. Néanmoins, la cristallisation est plus lente à basse température ce qui implique des temps de traitement beaucoup plus longs. L’autre solution consiste au contraire à travailler à plus haute température avec des champs électriques plus faibles et pendant des temps beaucoup plus courts. Les meilleurs résultats en terme d’efficacité d’orientation et de qualité de la couche après traitement ont été obtenus avec une tension de l’ordre de 500V appliquée sur des électrodes distantes d’environ 1 cm à une température de 210°C . Dans ces conditions, un traitement de 15 minutes est suffisant.

Une étude des propriétés diélectriques sur différentes smectites a montré que la conductivité de type ionique conduit à la formation d’une charge d’espace [142] et dépend de la quantité d’eau absorbée par la couche. Pour la Laponite, en dessous de 20% d’eau, la conductivité peut être considérée comme négligeable. Cette étude attribue le mécanisme de conduction à la migration de cations. La présence d’un courant continu dans la couche donnera donc inévitablement lieu à des réactions électrochimiques aux électrodes.

5.5.1.3 Observation de l'orientation des nanocristaux

La figure 5.21, obtenue en lumière polarisée, montre l'effet du champ électrique sur la morphologie des domaines. On voit clairement une déformation de ces derniers le long des lignes de champ.



FIG. 5.21 – Image en microscopie en lumière polarisée d'une couche mince dopée à 50% Vol. de LiIO_3 soumise à un champ électrique dans le plan de la couche pendant la cristallisation

Nous verrons lors de la caractérisation optique non-linéaire qu'il s'agit d'une orientation préférentielle de l'axe c des nanocristaux parallèlement au champ électrique.

5.5.2 Orientation perpendiculairement au plan de la couche

Des essais d'orientation par décharge Corona ont été menés afin d'orienter l'axe c des nanocristaux perpendiculairement à la couche. La technique Corona permet l'application de champs beaucoup plus forts sans risque de dégradation de la couche étant donné le faible courant la traversant (quelques μA). Nous avons pu observer sur certains spectres de diffraction de rayons X, l'efficacité de cette technique. En effet, la prédominance des pics (002) sur les spectres de la figure 5.22 réalisés sur des couches épaisses de composite dopées à 40%vol. en LiIO_3 montre bien l'alignement de l'axe c des nanocristaux perpendiculairement à la surface.

Des expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur des couches minces mais en raison de la faible surface des zones orientées, elles n'ont pas donné de résultats. Cependant, la microscopie en lumière polarisée a permis de mettre en évidence l'absence de domaines dans la zone orientée (Fig.5.23).

Ceci implique que dans cette zone, l'axe c des nanocristaux n'est plus dans le plan de la couche. L'étude des franges de Maker de couches orientées par cette technique montre

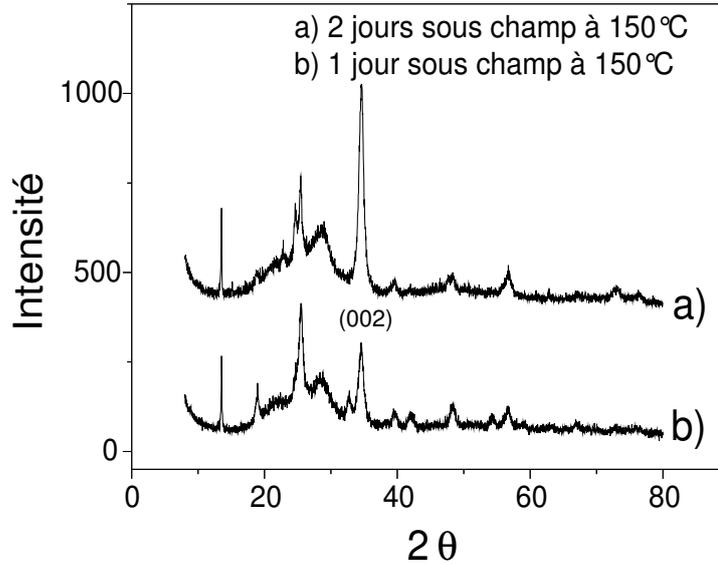


FIG. 5.22 – Spectres de diffraction de rayons X obtenus sur deux couches épaisses de nanocomposite dopées à 40%vol. soumises à des décharges Corona pendant le recuit.

une orientation efficace de l'axe c des cristaux perpendiculairement à la surface de la couche (§5.7.4.2).

5.6 Formation de guides d'onde

Une couche mince nanocomposite déposée sur du verre forme un guide d'onde plan, l'indice de réfraction du composite étant supérieur à celui du substrat. Nous avons caractérisé ces guides par la méthode de spectroscopie m-lines, le couplage par prisme témoignant des qualités optiques des couches.

5.6.1 Indices de réfraction

Les indices effectifs des modes des guides d'ondes ont été mesurés pour les polarisations TE et TM. Les caractéristiques des guides (épaisseur et indices n_{TE} et n_{TM} de la couche) ont été calculées à partir des indices effectifs des modes par la méthode décrite dans l'annexe A dans le cas d'un guide à saut d'indice.

La Laponite déposée en couche mince est naturellement birefringente. Nous avons mesuré des indices pour des couches minces égaux à $n_{TE}=1.451$ et $n_{TM}=1.492$, valeurs

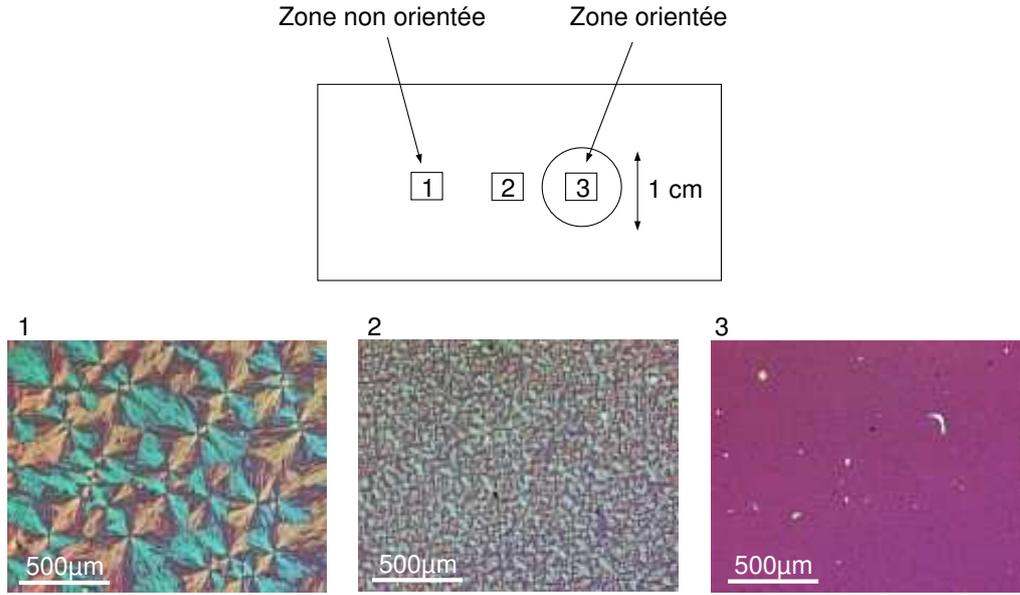


FIG. 5.23 – Images en microscopie en lumière polarisée d’une couche orientée par décharge Corona

comparables à celles données dans la littérature concernant des couches minces de Laponite RD ($n_{TE} = 1.456$ et $n_{TM} = 1.495$) [136]. Des mesures d’indice réalisées sur des couches de nanocomposite non-orientées pour différentes concentrations en LiIO_3 figurent dans le tableau 5.2. Nous avons constaté une relation de proportionnalité entre les indices de réfraction et la proportion en LiIO_3 dans le composite, relation que nous avons cherché à modéliser.

La théorie de Maxwell-Garnett [143] permet de décrire le comportement optique linéaire de matériaux composites. Dans le cas d’un composite constitué d’une fraction volumique f d’inclusions de constante diélectrique ϵ_a dans une matrice de constante diélectrique ϵ_b , la constante diélectrique moyenne du matériau peut s’écrire :

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_b \left(\frac{1 + 2\beta f}{1 - \beta f} \right) \quad (5.2)$$

avec :

$$\beta \equiv \frac{\epsilon_a - \epsilon_b}{\epsilon_a + 2\epsilon_b} \quad (5.3)$$

Théoriquement, ce modèle est valable uniquement lorsque la fraction volumique $f \ll 1$. Mais en fait, il est généralement considéré comme valide jusqu’à $f = 0.5$ [144]. L’indice de réfraction est égal à $\sqrt{\epsilon}$. Nous avons reporté sur la figure 5.24 les valeurs expérimentales

%vol. LiIO ₃	n_{TE}	n_{TM}	Δn
0	1.4510	1.4920	0.041
25	1.5616	1.5836	0.022
33.5	1.5658	1.5894	0.024
40	1.6144	1.6330	0.019
45.5	1.6015	1.6197	0.018
62.5	1.7116	1.7181	0.007
100	1.8440	1.8440	0

TAB. 5.2 – Indices de réfraction et biréfringence (Δn) mesurés pour des couches de nanocomposites en fonction de la concentration volumique en LiIO₃ pour $\lambda = 543.5$ nm.

des indices en fonction de la fraction volumique en LiIO₃. Nous avons également reporté les prédictions du modèle de Maxwell-Garnett qui sont en bon accord avec nos relevés expérimentaux.

5.6.2 Influence de la température de recuit

La figure 5.25 montre l'évolution des indices TE et TM pour des multicouches à 33.5% et 40% vol. pour des températures de recuits comprises entre 100°C et 300°C.

Deux phénomènes sont en compétition :

- la densification de la couche par évaporation de l'eau qui a tendance à faire augmenter l'indice
- la dilatation thermique qui a tendance à le faire diminuer.

5.6.3 Atténuation des guides

L'image de la figure 5.26 représente la lumière diffusée à la surface d'un guide. La mesure de sa décroissance permet de mesurer l'atténuation des guides (cf. §1.3.2.2).

Nous avons mesuré des atténuations de l'ordre de 2dB/cm sur des guides dopés à 25% vol. dans lesquels l'iodate de lithium est cristallisé. Cette valeur augmente considérablement lorsque l'on augmente la concentration en LiIO₃. La figure 5.27 montre les images en microscopie en lumière polarisée de guides dopés à 50% vol. de LiIO₃ au cours d'un recuit de cristallisation. La valeur de l'atténuation mesurée est donnée sous la photographie pour des temps de recuits de 30 minutes, 1 heure et 5 heures.

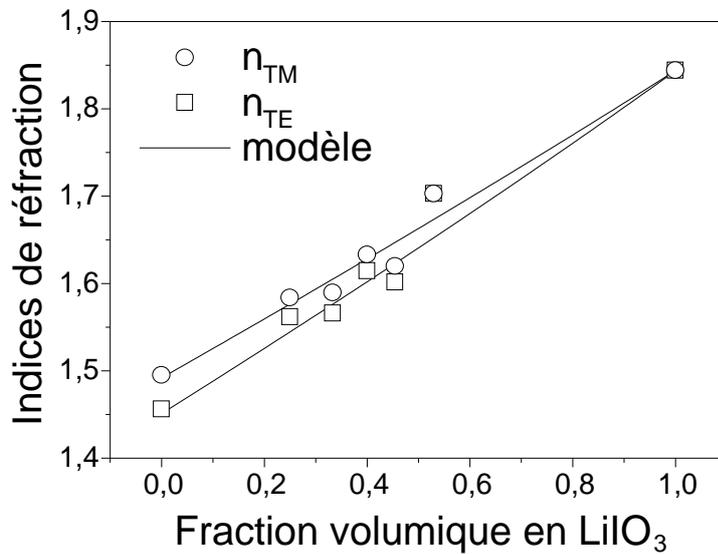


FIG. 5.24 – Indices de réfraction ordinaires et extraordinaires des composites mesurés par spectroscopie m-lines ($\lambda = 543.5 \text{ nm}$) en fonction de la fraction volumique en iodate de lithium. Les courbes en noir représentent les résultats du modèle de Maxwell-Garnett

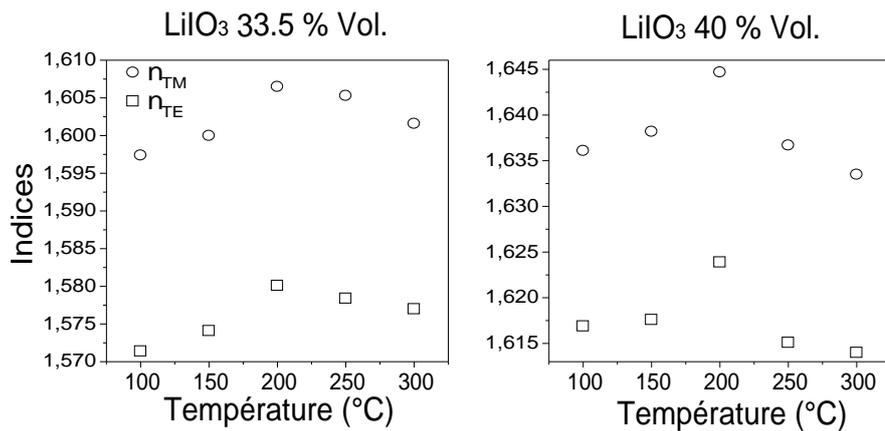


FIG. 5.25 – Variation des indices de réfraction en fonction de la température de recuit des couches composites de compositions de 33.5 et 40% (mesures par spectroscopie m-lines)

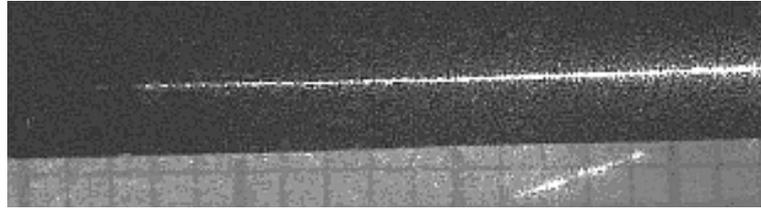


FIG. 5.26 – Lumière diffusée à la surface d'un guide d'onde nanocomposite dopé à 25% Vol. en LiIO_3

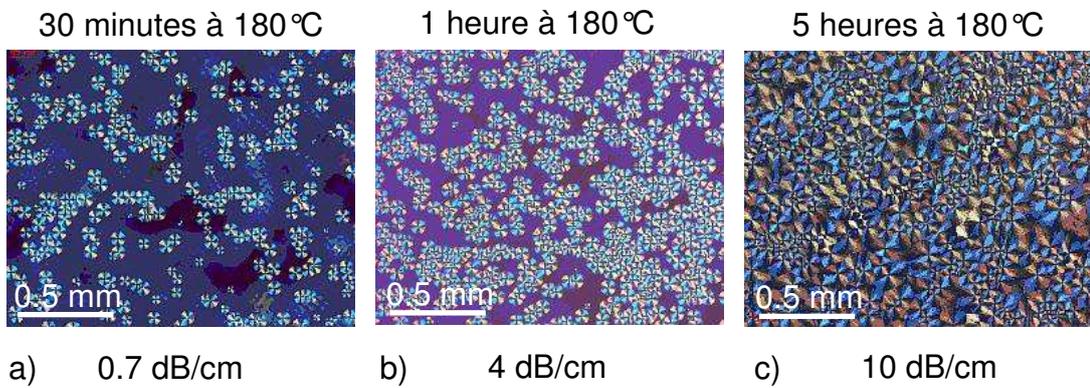


FIG. 5.27 – Photographies en microscopie en lumière polarisée de guides d'ondes et atténuation mesurée pour des recuits à 180°C pendant a) 30 minutes, b) 1 heure et c) 5 heures

On voit clairement que l'atténuation augmente considérablement au fur et à mesure de la formation des domaines pour atteindre une valeur d'environ 10 dB/cm lorsque tout l'iodate de lithium est cristallisé. Lors de la cristallisation de l'iodate de lithium, la surface des couches est parfois légèrement dégradée ce qui rend difficile le couplage par prisme et augmente considérablement la diffusion en surface. D'autre part, on observe souvent, dans des échantillons fortement dopés, que la limite entre les domaines est visible par microscopie en lumière diffusée. Il est donc probable que la présence de défauts diffusants à ces frontières soit une des causes principales de la forte atténuation. L'augmentation de la taille des domaines (donc la diminution du nombre de joints inter-domaines) peut être une première solution efficace pour réduire l'atténuation, la deuxième consistant à améliorer la qualité optique des couches en optimisant la procédure d'élaboration (filtrage plus fin, dépôt sous atmosphère propre...).

En conclusion, le contrôle de l'épaisseur des couches (par la viscosité des sols, le nombre de couches, la vitesse de tirage) ainsi que la possibilité d'ajuster l'indice de réfraction en modifiant la concentration en LiIO_3 , nous permettent de réaliser des guides d'ondes. Cependant, un travail important reste à fournir pour comprendre finement l'origine de l'atténuation afin de pouvoir la diminuer.

5.7 Génération de second harmonique

Dans cette partie, nous allons décrire les propriétés optiques non-linéaires du composite en nous appuyant sur les résultats expérimentaux et sur des descriptions théoriques spécifiques à la génération de second harmonique dans des matériaux composites [145, 146, 147, 148, 149].

5.7.1 Mesure du coefficient non-linéaire effectif d_{eff} du composite

Le paramètre prépondérant pour déterminer les performances d'un matériau pour la génération de second harmonique est son coefficient non-linéaire effectif d_{eff} . Cependant, la détermination de ce coefficient par la comparaison du niveau de GSH du composite et d'un échantillon de référence, demande de connaître la nature de la GSH à savoir si les contributions des inclusions non-linéaires dans le matériau s'additionnent comme dans une poudre auquel cas, la puissance de second harmonique sera proportionnelle à la longueur de matériau traversée ($P_{2\omega} \propto L.P_{\omega}^2$) (cf. éq. 5.34) ou s'il existe une cohérence au sein du matériau induisant une relation quadratique ($P_{2\omega} \propto L^2.P_{\omega}^2$). Une expérience permettant

de déterminer le comportement du matériau ($P_{2\omega} \propto L$ ou $P_{2\omega} \propto L^2$) consiste donc à mesurer la GSH en fonction de l'épaisseur.

5.7.1.1 GSH en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

La figure 5.28 montre la génération de second harmonique mesurée pour un composite contenant 50% vol. de LiIO_3 en fonction de l'épaisseur de la couche. Sur la gamme d'épaisseur étudiée (0-7 μm), il est délicat d'affirmer si l'on a affaire à un comportement linéaire ou si l'on observe un comportement quadratique, témoin d'une cohérence dans le matériau, les effets collectifs étant plus facilement visibles pour des épaisseurs supérieures à la longueur de cohérence du matériau qui est de 9 μm comme nous le verrons par la suite.

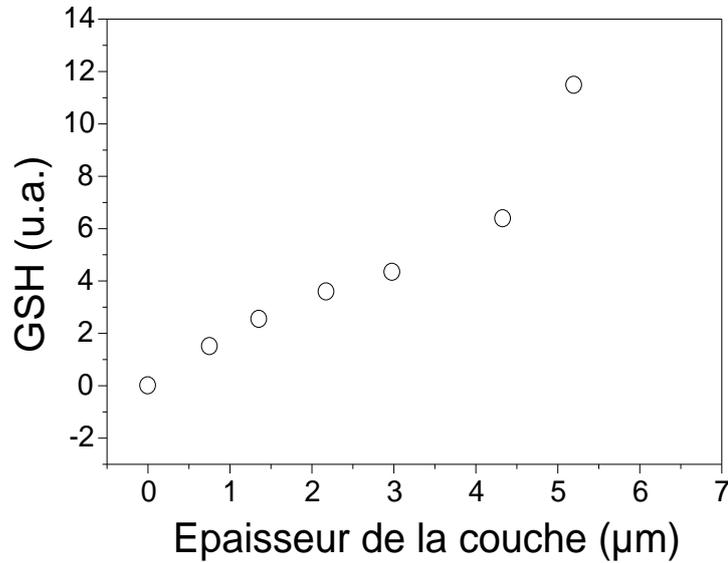


FIG. 5.28 – Signal de GSH en fonction de l'épaisseur des échantillons pour un nanocomposite contenant 50% Vol. de LiIO_3

5.7.1.2 Coefficient non-linéaire du composite d_{eff}

La mesure précédente ne permettant pas d'affirmer la présence d'une cohérence entre les différentes sources de GSH dans le matériau, nous allons faire l'hypothèse qu'elle existe. La puissance de second harmonique $P_{2\omega}$ est alors proportionnelle aux carrés du coefficient non-linéaire d , de la longueur de cohérence L_c et de la puissance incidente P_ω :

$$P_{2\omega} \propto d^2 L_c^2 P_{\omega}^2 \quad (5.4)$$

Nous avons mesuré le coefficient non-linéaire effectif de notre matériau en comparant le niveau de GSH d'un échantillon dopé à 50% vol., dans la configuration donnant le plus de signal, à celui d'une référence de quartz. Nous avons utilisé une lame de quartz x-cut en polarisation P-P. Le coefficient non-linéaire sollicité est le coefficient $d_{11} = 0.5$ pm/V. La longueur de cohérence du quartz est $L_c = 20\mu m$ (les valeurs des indices utilisées dans le calcul sont issues de la référence [150]). Dans le cas du quartz, la tension maximale mesurée aux bornes du tube photomultiplicateur (PM) est de 12 V. La puissance mesurée dans les mêmes conditions sur un échantillon nanocomposite dopé à 50% vol. et d'épaisseur $e = 0.78\mu m$ correspond à une tension de 180 mV. En supposant que la réponse du PM est linéaire dans la gamme de mesure (ce qui est en général le cas), nous pouvons directement écrire le rapport des puissances lumineuses comme le rapport des tensions :

$$\frac{P_{2\omega}}{P_{2\omega}^{ref}} = \frac{V^{comp}}{V_{2\omega}^{ref}} \quad (5.5)$$

A l'aide des expressions 1.26 et 5.5, on peut écrire le coefficient non-linéaire effectif du matériau composite :

$$d_{eff} = \frac{L_c}{e} d_{11} \sqrt{\frac{\eta_{comp} P_{2\omega}^{comp}}{\eta^{ref} P_{2\omega}^{ref}}} \equiv \frac{L_c}{e} d_{11} \sqrt{\frac{\eta_{comp} V^{comp}}{\eta^{ref} V^{ref}}} \quad (5.6)$$

avec η :

$$\eta = \frac{(n_{\omega} + 1)^3 (n_{2\omega} + 1)^3 (n_{2\omega} + n_{\omega})}{128 n_{2\omega}} \quad (5.7)$$

Les valeurs de η calculées pour le quartz et pour le composite sont respectivement $\eta_{quartz} = 4.18$ et $\eta_{comp} = 5.41$. Nous avons mesuré une valeur de d_{eff} égale à 1.6 pm/V.

5.7.2 Comment représenter ce matériau ?

5.7.2.1 Considérations structurales

Au début du paragraphe 5.7.1.2, nous avons fait l'hypothèse d'une cohérence entre les différentes sources responsables de la GSH. Ainsi, nous avons pu estimer la valeur du coefficient non-linéaire effectif du composite. Cette cohérence sous entend que le matériau est homogène suivant la direction de propagation de la lumière. Nous avons vu lors de la description structurale, qu'une observation en lumière polarisée de la surface des échantillons montrait une auto-organisation des nanocristaux de manière à former de larges

domaines dont la taille est largement supérieure à l'épaisseur d'une couche. Nous pouvons donc à priori considérer que pour un point donné de la surface, l'orientation des cristaux est la même dans toute l'épaisseur de l'échantillon, ce qui justifie l'hypothèse de cohérence (§5.7.1). Le matériau étant homogène dans son épaisseur, la réponse non-linéaire du composite sera alors considérée comme la somme des contributions de chaque point de la surface sondé par le faisceau incident. La valeur du coefficient d_{eff} mesurée précédemment peut être calculée en prenant en compte l'ensemble des orientations vues par le faisceau. Nous verrons lors des comparaisons des résultats donnés par différents modèles analytiques et matriciels avec les résultats expérimentaux que cette hypothèse est tout à fait valable.

5.7.2.2 Calcul analytique de d_{eff}

Le coefficient non-linéaire effectif d'un composite ne peut généralement pas être déterminé de manière analytique. Cependant, dans le cas d'une fraction volumique $p \ll 1$ d'inclusions sphériques non-linéaires a dans une matrice b , des travaux ont montré que la susceptibilité non-linéaire de second ordre peut s'écrire [151] :

$$d_{eff} = p d_{eff}^{(a)} \left(\frac{3\epsilon_{2\omega}^b}{\epsilon_{2\omega}^a + 2\epsilon_{2\omega}^b} \right) \left(\frac{3\epsilon_{\omega}^b}{\epsilon_{\omega}^a + 2\epsilon_{\omega}^b} \right)^2 \quad (5.8)$$

Cette expression prend en compte le coefficient non-linéaire $d_{eff}^{(a)}$, la fraction volumique p dans le composite mais également la variation locale du champ électrique qui dépend uniquement des propriétés optiques linéaires du composite. Les valeurs des permittivités diélectriques ont été déduites des valeurs des indices de réfraction (cf. §2.3.1 et 5.6.1) à l'aide de la relation : $\epsilon = n^2$.

Du fait de l'orientation préférentielle de l'axe c dans le plan de la couche, nous pouvons calculer une valeur moyenne pour $d_{eff}^{(a)}$. Si l'on considère une orientation de l'axe c du cristal par rapport à E_{ω} donnée θ , $d_{eff}^{(a)}(\theta)$ s'écrit :

$$d_{eff}^{(a)}(\theta) = \sqrt{2(2d_{15}^2 + d_{13}d_{33})\sin(\theta)^2\cos(\theta)^2 + d_{13}^2\sin(\theta)^4 + d_{33}^2\cos(\theta)^4} \quad (5.9)$$

La valeur moyenne de d_{eff} est déterminée en intégrant $d_{eff}(\theta)$ entre 0 et 2π (ce qui revient à prendre en compte toutes les orientations possibles de l'axe c dans le plan de la couche) :

$$\langle d_{eff}^{(a)} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d_{eff}^{(a)}(\theta) \cdot d\theta \quad (5.10)$$

soit en prenant $d_{33} = 7 \text{ pm/V}$, $d_{31} = d_{15} = 4 \text{ pm/V}$, $d_{eff}^{(a)} = 6.2 \text{ pm/V}$. En reportant cette valeur dans l'équation 5.8, on obtient une valeur de d_{eff} pour le matériau composite naturellement orienté égale à 2.36 pm/V .

Par ailleurs, des travaux théoriques [147] de Boyd et coll. et expérimentaux [152] de Fisher et coll. ont montré que si l'on considère le matériau non plus comme composé d'inclusions sphériques mais d'une succession de couches alternativement linéaires et non-linéaires, et que l'on considère uniquement des champs électriques polarisés dans le plan de la couche puisque nous travaillons en incidence normale (s), la continuité de la composante tangentielle du champ électrique impose que le coefficient d_{eff} du matériau s'écrive simplement en fonction de la fraction volumique :

$$d_{eff} = p d_{eff}^{(a)} \quad (5.11)$$

Dans ce cas, en prenant la valeur $d_{eff}^{(a)} = 6.2 \text{ pm/V}$ pour le coefficient moyen des couches non-linéaires, on obtient un coefficient d_{eff} pour le matériau composite naturellement orienté de 3.1 pm/V . Cette valeur semble un peu plus éloignée de la valeur expérimentale que celle donnée par la formule 5.8 mais pourrait sembler plus adaptée à la description structurale de notre matériau où l'iodate de lithium cristallise dans les espaces inter-particules de Laponite (donc dans le plan de la couche) en formant des plaquettes.

Si ces modèles permettent d'obtenir un bon ordre de grandeur du coefficient non-linéaire effectif des structures composites en tenant compte de la modification du champ électrique au passage de la matrice au nanocristal, ils ne sont pas adaptés à la simulation des éventuelles interactions entre les contributions de chaque cristal pour des structures complexes présentant des orientations différentes des nanocristaux ou des dispersions sur la taille et l'orientation des cristaux. Il est donc nécessaire, pour décrire de manière fidèle le comportement non-linéaire d'un matériau quelconque de prendre en compte tous ces paramètres. C'est pour cette raison que nous avons développé un modèle matriciel.

5.7.3 Modélisation matricielle du comportement non-linéaire des matériaux composites

En nous inspirant des travaux de Bethune [145], nous avons réalisé un modèle numérique matriciel permettant de représenter le matériau composite Laponite/ LiIO_3 comme une succession de couches linéaires et non-linéaires (schéma Fig.5.29). Ainsi, nous calculons la génération de second harmonique à partir d'une structure multicouche dont nous avons défini entièrement la géométrie. Pour des raisons de simplification nous ne tiendrons

pas compte de la biréfringence du matériau qui peut également être introduite dans le modèle [146].

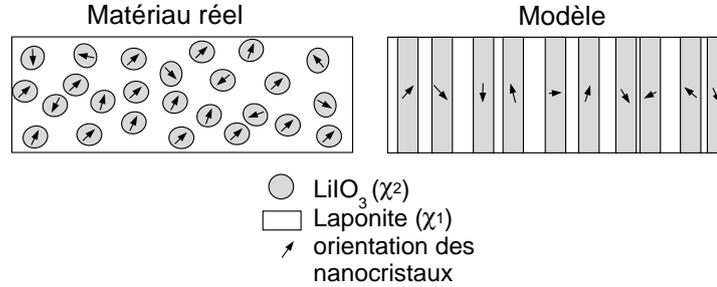


FIG. 5.29 – Modélisation du nanocomposite comme un multicouche

Le calcul proposé par Bethune se réalise en trois grandes étapes :

a) Calcul du champ $E_j(\omega)$ dans chacune des couches en utilisant une méthode matricielle "classique", largement utilisée dans le calcul des propriétés optiques (réflexion, transmission et absorption) des systèmes multicouches.

b) Calcul de la polarisation non-linéaire P^{NL} et de l'onde liée E_s

c) Calcul de l'onde libre en utilisant une méthode matricielle modifiée et enfin, calcul de l'intensité de GSH.

a) Nous allons considérer une alternance de couches linéaires/non-linéaires d'épaisseur d_i comme représenté sur la figure 5.30. L'axe z est normal aux interfaces et le plan x - y est le plan d'incidence. La conservation de la composante tangentielle du champ E à l'interface $i - j$ permet d'écrire la relation :

$$E_i = M_{ij} E_j \quad (5.12)$$

avec E_i comprenant deux composantes pour les propagations :

$$E_i = \begin{bmatrix} E_i^+ \\ E_i^- \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

et E_i^+ et E_i^- les amplitudes des champs se propageant respectivement vers les $z > 0$ et vers les $z < 0$, et M_{ij} la matrice de transfert suivante :

$$M_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

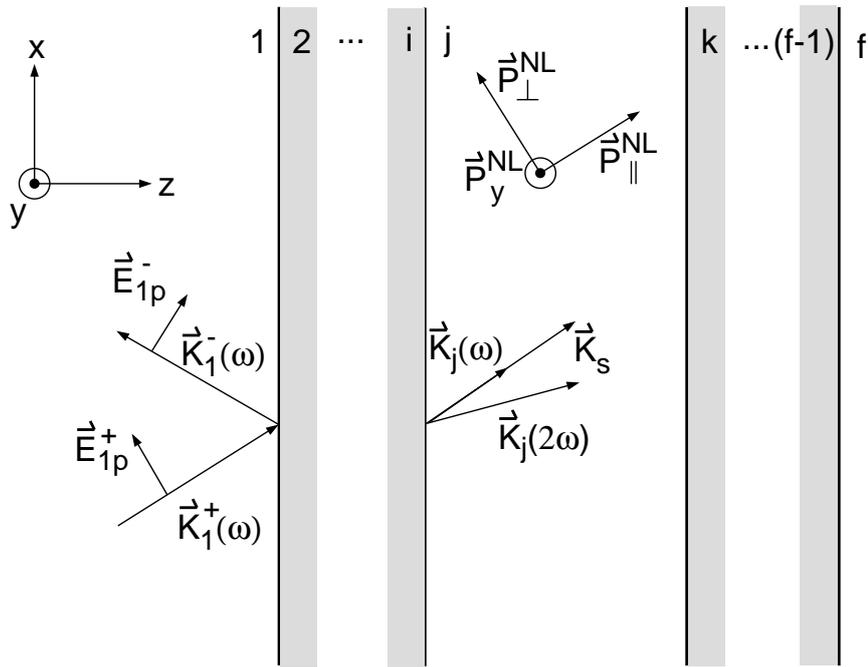


FIG. 5.30 – Représentation schématique d'un multicouche montrant (dans la couche 1) le repère utilisé, et l'orientation des champs électriques associés aux vecteurs d'onde \vec{k}_1^+ et \vec{k}_1^- pour une polarisation p et (dans la couche j) les composantes du vecteur de polarisation non-linéaire \vec{P}^{NL} associé à l'onde source de vecteur d'onde \vec{k}_s

Ici, r_{ij} et t_{ji} sont les coefficients de réflexion et de transmission de l'amplitude du champ au passage de l'interface $i-j$. Pour des raisons de symétries, $M_{ij}^{-1} = M_{ij}$. Il faut également prendre en compte la propagation dans la couche :

$$E_i(z_i + d_i) = \Phi_i E_i(z_i) \quad (5.15)$$

avec

$$\Phi_i = \begin{bmatrix} \phi_i & 0 \\ 0 & \bar{\phi}_i \end{bmatrix} \quad (5.16)$$

où ϕ_i est le terme de déphasage qui s'écrit :

$$\phi_i = \exp(in_i \cos(\theta_i) k_o d_i) \quad (5.17)$$

avec n_i l'indice de réfraction et θ_i l'angle de propagation. On peut donc écrire la matrice de transfert totale :

$$T(\omega) \equiv M_{f(f-1)} \Phi_{(f-1)} M_{(f-1)(f-2)} \Phi_{(f-2)} \dots M_{21} \quad (5.18)$$

Le coefficient de réflexion pour le faisceau incident est donné par :

$$r = -T_{21}/T_{22} \quad (5.19)$$

Finalement, on calcule les amplitudes des champs électriques pour chaque couche par l'expression :

$$E_j = M_{j(j-1)} \Phi_{(j-1)} M_{(j-1)(j-2)} \dots \Phi_2 M_{21} \begin{bmatrix} 1 \\ r \end{bmatrix} \quad (5.20)$$

b) Pour calculer la polarisation non-linéaire P^{NL} , on utilise la relation suivante (calcul pour les deux sens de propagation) :

$$P^{NL} = d \cdot E(\omega) E(\omega) \quad (5.21)$$

où d est le tenseur non-linéaire exprimé dans le repère x, y, z prenant en compte l'orientation du cristal. On exprime ensuite les composantes de ce vecteur dans un repère particulier (cf Fig. 5.30) :

$$\vec{P}^{NL} = \vec{P}_y^{NL} + \vec{P}_\perp^{NL} + \vec{P}_\parallel^{NL} \quad (5.22)$$

Dans ce repère, on peut écrire les 3 composantes du champ électrique de l'onde liée engendré par la polarisation non-linéaire comme :

$$\vec{E}_s = E_{sy} \hat{e}_y + E_{s\perp} \hat{e}_\perp + E_{s\parallel} \hat{e}_\parallel \quad (5.23)$$

soit :

$$\vec{E}_s = \frac{4\pi}{\epsilon_s - \epsilon_j} (\vec{P}_y^{NL} + \vec{P}_\perp^{NL}) - \frac{4\pi}{\epsilon_j} \vec{P}_\parallel^{NL} \quad (5.24)$$

avec ϵ_s et ϵ_j les permittivités respectives à 2ω et ω de la couche j . Cette onde liée se propage avec un vecteur d'onde $k_j = 2k_\omega$.

c) En addition aux *ondes liées* générées dans la couche j , on peut avoir des *ondes libres* à la fréquence 2ω , solutions de l'équation de propagation pour $\vec{E}(2\omega)$ avec les vecteurs d'onde $\vec{k}_{2\omega}$, transmises par la couche i . En considérant que la pompe n'est pas déplétée lors de la propagation dans le matériau, la polarisation non-linéaire dans chaque couche agit comme une source indépendante d'onde libre de second harmonique et on peut donc calculer le champ de l'onde libre pour chaque couche non-linéaire séparément (en posant $\vec{P}^{NL} = 0$ dans les autres couches) puis sommer les contributions sur toutes les couches. Le fait de considérer un matériau isotrope implique que la polarisation \vec{P}_y^{NL} va générer uniquement une onde libre polarisée s alors que les polarisations \vec{P}_\perp^{NL} et \vec{P}_\parallel^{NL} vont générer uniquement des ondes libres polarisées p . La continuité des champs électriques et magnétiques (liés + libres) aux interfaces $i - j$ et $j - k$ conduit aux expressions :

$$E_i = M_{ij}E_j + M_{is}E_s \quad (5.25)$$

$$M_{kj}\Phi_j E_j + M_{ks}\Phi_s E_s = E_k \quad (5.26)$$

avec E_s l'amplitude du champ électrique de l'onde liée à 2ω dans la couche j et E_i , E_j et E_k les amplitudes du champ électrique des ondes libres à 2ω dans les couches i , j et k . Les matrices M_{is} et M_{ks} réalisent la projection de l'onde liée sur l'onde libre pour une couche donnée. Les matrices Φ pour les ondes à 2ω sont les mêmes que celles de l'onde fondamentale en remplaçant k_o par $2k_o$.

En utilisant les matrices inverses de M et ϕ , il devient possible d'éliminer E_j des équations 5.25 et 5.26 pour donner :

$$E_k = M_{kj}\Phi_j(M_{ji}E_i + S_j) \quad (5.27)$$

où S_j peut être vu comme une onde libre supplémentaire provenant de la polarisation non-linéaire dans la couche j ,

$$S_j \equiv (\bar{\Phi}_j M_{js} \Phi_s - M_{js}) E_s \quad (5.28)$$

Nous pouvons maintenant déterminer directement les amplitudes des champs électriques à 2ω , $E_1^-(j)$ et $E_f^+(j)$ (avant la première et après la dernière interface) dues à la polarisation

non-linéaire dans la couche j . En supposant qu'aucune onde libre à 2ω n'entre dans le système, en reportant la matrice de transfert à 2ω , l'équation 5.27 s'écrit :

$$R_{jf} \begin{bmatrix} E_f^+(j) \\ 0 \end{bmatrix} - L_{j1} \begin{bmatrix} 0 \\ E_1^-(j) \end{bmatrix} = S_j \quad (5.29)$$

où $R_{if} \equiv \bar{\phi}_j M_{jk} \bar{\phi}_k M_{k(k-1)} \dots \bar{\phi}_{(f-1)} M_{(f-1)f}$ et $L_{j1} \equiv M_{ji} \phi_i M_{i(i-1)} \dots \phi_2 M_{21}$ décrivent la propagation de part et d'autre de la couche j . La résolution de l'équation 5.29 donne :

$$\begin{bmatrix} E_f^+(j) \\ E_1^-(j) \end{bmatrix} = \frac{1}{(R_{11}L_{22} - R_{21}L_{12})} \begin{bmatrix} L_{22} & -L_{12} \\ R_{21} & -R_{11} \end{bmatrix} S_j \quad (5.30)$$

où R et L sont les éléments des matrices R_{jf} et L_{j1} . Les champs de sortie polarisés s seront donnés par les résultats de l'équation 5.30 pour des champs source polarisés suivant y et les champs de sortie polarisés p seront la somme des solutions l'équation 5.30 pour des champs source polarisés \perp et \parallel . Il s'agit maintenant d'ajouter les contributions de toutes les couches pour trouver le champ électrique total et en déduire l'intensité du signal de second harmonique généré.

Afin d'illustrer le modèle présenté, nous allons donner les résultats de simulations que nous comparerons aux calculs analytiques et aux résultats expérimentaux.

5.7.3.1 Simulation de l'influence de la longueur de matériau traversée et de la taille des cristaux

Pour simuler de manière fidèle le comportement d'un matériau non-orienté selon la direction de propagation, nous générons de manière aléatoire l'orientation des cristaux. Pour éviter toute configuration particulière, nous moyennons tous les résultats sur plusieurs calculs avec des orientations aléatoires différentes. ceci revient à simuler le signal généré par un spot laser dont la section ne se réduit pas à un point.

La figure 5.31 représente les résultats de la modélisation matricielle de l'intensité du signal de GSH en fonction de l'épaisseur de matériau nanocomposite traversée dans le cas où les cristaux ne sont pas orientés.

Le comportement linéaire montre que le signal global à la sortie du matériau est la somme des contributions de chaque cristal. On peut donc établir un modèle analytique basé sur le modèle de génération de second harmonique dans les poudres [153] où aucune cohérence optique n'a lieu entre les signaux générés par les différents cristaux. On peut alors écrire que le signal de GSH total est égal au signal généré par un cristal isolé,

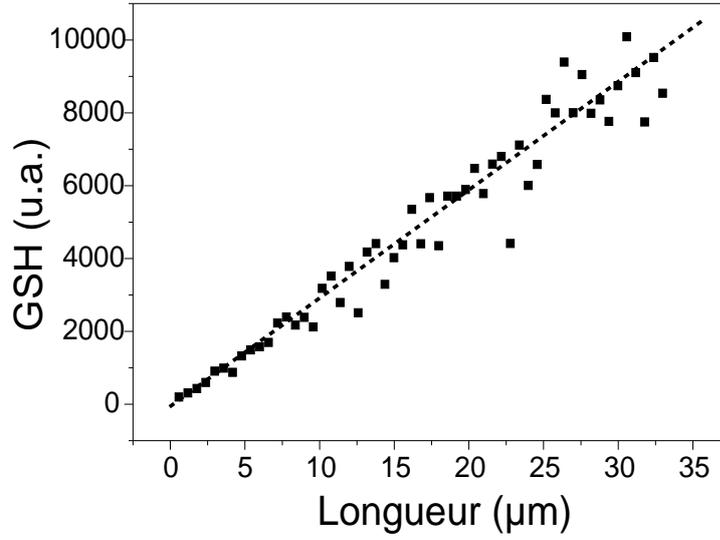


FIG. 5.31 – Simulation du signal de GSH en fonction de la longueur de matériau composite traversée pour un matériau non-orienté

multiplié par le nombre de cristaux traversés :

$$I_{total} = n_{cristaux} \cdot I_{cristal} \quad (5.31)$$

Or, la génération de second harmonique par un cristal est proportionnelle à sa longueur au carré :

$$I_{cristal} = \alpha \cdot L_{cristal}^2 \quad (5.32)$$

Et le nombre de cristaux traversés est égal à :

$$n_{cristaux} = \frac{L_{total}}{f_{\text{LiIO}_3/\text{Laponite}} \cdot L_{cristal}} \quad (5.33)$$

où $f_{\text{LiIO}_3/\text{Laponite}}$ est la fraction linéaire de LiIO_3 par rapport à la matrice qui peut être reliée au pourcentage volumique de LiIO_3 . On peut donc écrire l'intensité finale du signal de GSH comme :

$$I_{total} = \frac{\alpha \cdot L_{cristal}}{f_{\text{LiIO}_3/\text{Laponite}}} L_{total} \quad (5.34)$$

La formule 5.34 montre une dépendance linéaire du signal de second harmonique en fonction de la taille des cristaux. Nous avons donc simulé le signal de GSH en fonction de la taille des cristaux pour un rapport volumique $\text{LiIO}_3/\text{Laponite}$ constant. Les résultats présentés dans la figure 5.32 confirment bien cette dépendance linéaire.

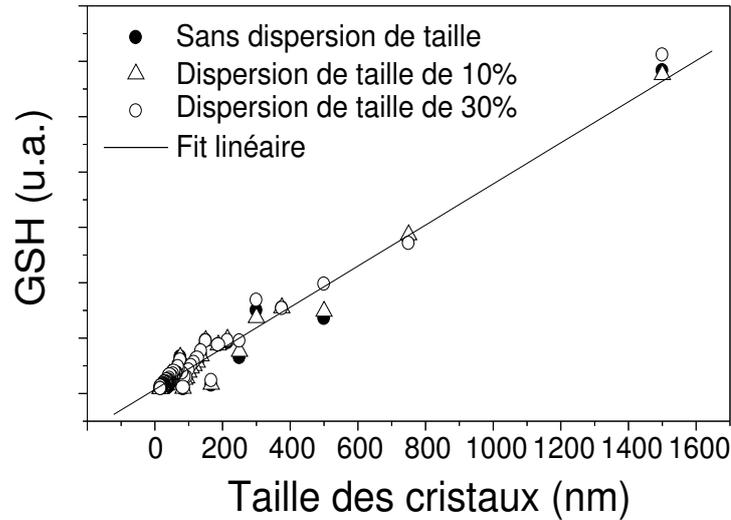


FIG. 5.32 – Simulation du signal de GSH en fonction de la taille des cristaux pour une fraction volumique de LiIO_3 constante dans le composite

Or, comme nous l'avons vu précédemment (cf. §5.7.2.1), nous avons supposé que le matériau nanocomposite présentait une orientation homogène suivant la direction de propagation. Il ne peut par conséquent pas être décrit par ce modèle. Cependant, ce calcul relativement simple permet de valider le modèle matriciel pour des échantillons totalement désordonnés.

5.7.3.2 Influence de la concentration en LiIO_3 et de l'orientation

La figure 5.33 montre la variation de l'intensité en polarisation S-P du signal de second harmonique pour une plaquette de LiIO_3 x-cut et différentes concentrations en LiIO_3 pour des nanocomposites dans lesquels les cristaux sont orientés soit avec l'axe c dans toutes les directions du plan de la couche (Fig.5.33-a), soit avec l'axe c dans le plan de la couche et perpendiculaire à la direction de polarisation de l'onde incidente (Fig.5.33-b), dans ces deux cas, l'orientation est constante dans la direction de propagation. Le résultat de simulation d'un composite présentant un désordre total dans le plan et dans la direction de propagation a également été tracé (Fig.5.33-c). On voit que le signal des deux matériaux orientés pour un nanocomposite à 50% de LiIO_3 en volume n'est que 4 à 5 fois inférieur à celui du matériau massif mais par contre, très nettement supérieur à celui du composite désordonné.

Le modèle analytique présenté dans l'équation 5.11 a été tracé (triangles sur la Fig.5.33)

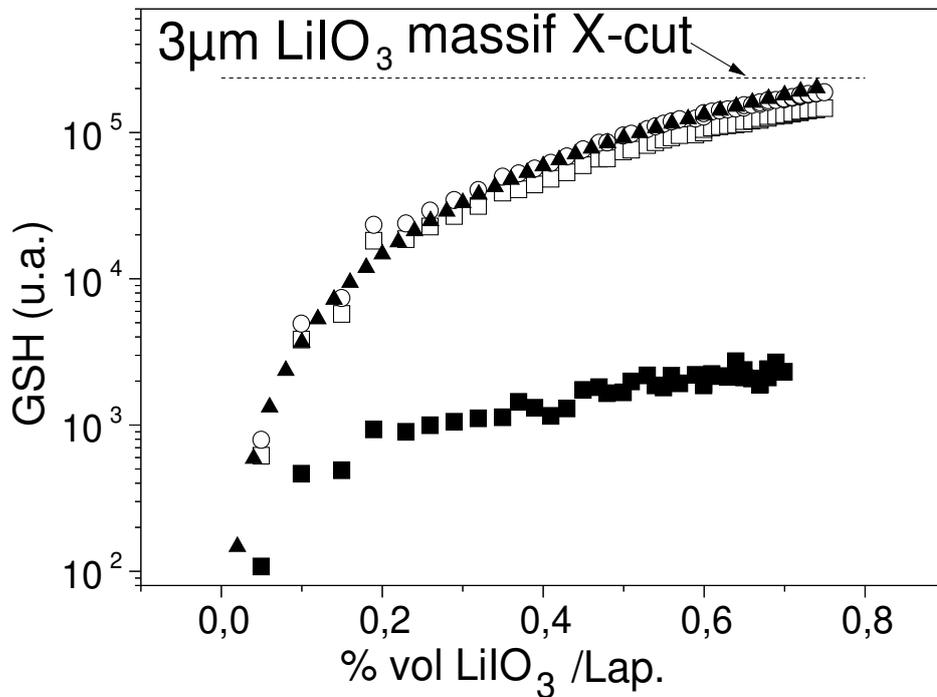
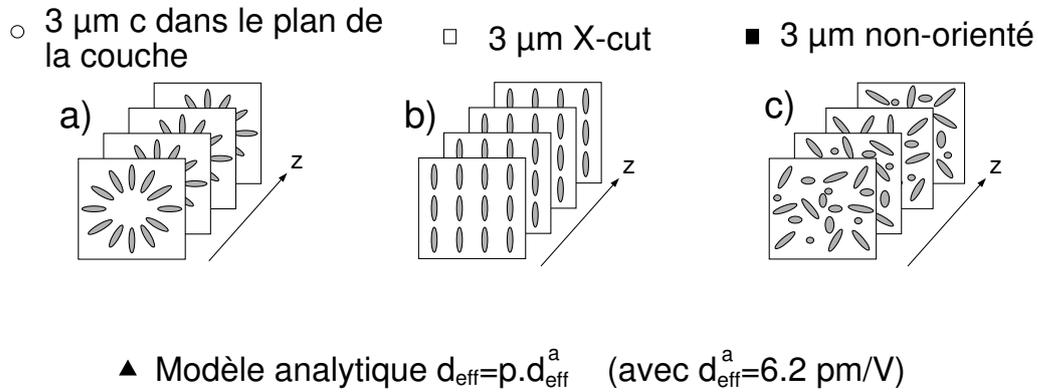


FIG. 5.33 – Simulation de l'intensité du signal de GSH en fonction du pourcentage en LiIO_3 dans des nanocomposites orientés (□, ○) et non-orientés (■) comparé à une plaquette monocristalline de LiIO_3 x-cut de même épaisseur et aux résultats du modèle analytique (▲)

pour une valeur de $d_{eff}^{(a)} = 6.2$ pm/V (ce qui correspond à un échantillon dont les cristaux sont orientés dans toutes les directions du plan de la couche (cf. éq. 5.10)) et on remarque que les résultats sont en bon accord avec les simulations issues du modèle matriciel pour le même type d'orientation (cercles blancs sur la Fig. 5.33). Le modèle analytique donne des résultats cohérents mais n'est utilisable que dans des cas simples de matériaux homogènes, l'avantage essentiel du modèle matriciel étant de permettre de simuler des structures complexes (dispersions angulaires ou de tailles).

5.7.4 GSH et orientation

5.7.4.1 Orientation dans le plan de la couche

Comme nous l'avons vu au §5.7.3.2, l'orientation des nanocristaux a une influence importante sur les propriétés optiques non-linéaires. L'application d'un champ électrique dans le plan de la couche modifie la morphologie des domaines en induisant une orientation préférentielle suivant les lignes de champ (Fig.5.21). Pour caractériser l'effet de l'orientation sur le comportement non-linéaire, nous avons réalisé une expérience de GSH en explorant les différentes configurations de polarisation. Le montage est schématisé sur la figure 5.34.

Une expérience a été réalisée sur un échantillon naturellement orienté (l'axe c réparti de manière uniforme dans le plan de la couche) puis sur un échantillon ayant subi une orientation sous champ électrique. Les photos des domaines indiquant leur morphologie ainsi que les résultats expérimentaux et simulés de GSH sont présentés sur la figure 5.35.

Pour l'échantillon "non-orienté", on remarque une symétrie entre les deux configurations S et P, qui n'existe plus pour l'échantillon orienté sous champ. Pour comprendre cette différence, nous avons simulé la réponse de GSH en sommant les contribution de chaque point de la surface en considérant son orientation. Pour prendre en compte l'orientation préférentielle, nous définissons une distribution de l'orientation suivant une loi normale :

$$loi(\theta) = e^{\left(\frac{-\theta^2}{d^2}\right)} \quad (5.35)$$

où d représente le paramètre de dispersion angulaire. En le faisant varier, nous arrivons à un ajustement correct entre les valeurs expérimentales et simulées dans les deux cas. Pour le premier échantillon, on obtient comme nous pouvions le supposer, une distribution angulaire uniforme de l'orientation dans toutes les directions du plan de la couche. Pour l'échantillon orienté, les courbes sont ajustées pour un paramètre $d \simeq \pi/4$ qui correspond

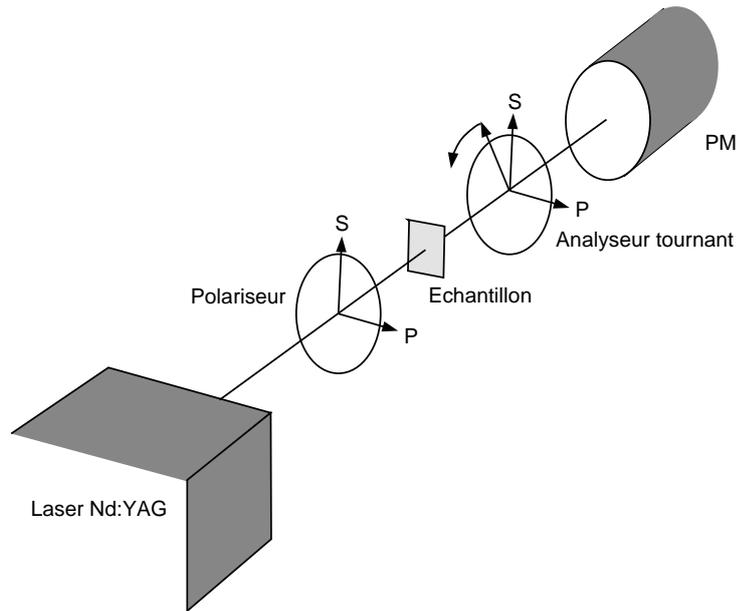


FIG. 5.34 – Schéma de l'expérience de mesure de GSH en fonction de la polarisation. L'analyseur est motorisé de manière à sonder toutes les polarisations de sortie entre les positions S et P

à la répartition de la figure 5.36-b, en bon accord avec la forme des domaines observée sur la figure 5.35-b.

L'effet de la variation de la distribution de l'orientation sur la GSH n'est pas forcément "intuitive". Pour mieux comprendre son influence, le signal de GSH pour différentes polarisations a été simulé pour des distributions angulaires de l'axe c des cristaux dans les domaines $d = \pi/2$ (Fig. 5.36-a), $d = \pi/4$ (Fig. 5.36-b), $d = \pi/8$ (Fig. 5.36-c) et $d = \pi/16$ (Fig. 5.36-d)

Pour une distribution uniforme des nanocristaux dans le plan, les configurations de polarisation S-P et P-S sont équivalentes (il suffit de tourner l'échantillon de $\pi/2$ pour retrouver l'autre configuration). C'est ce que l'on observe sur les simulations d'une dispersion très large (Fig. 5.36-a) et sur la courbe expérimentale correspondant à un échantillon non orienté (Fig. 5.35-c). Le cas opposé d'une distribution pratiquement unidirectionnelle des cristaux fournit un signal comparable à celui que l'on observerait sur une plaquette de LiIO_3 x-cut (Fig. 5.36-d). On observe enfin, grâce à ces simulations, que de faibles variations de distribution peuvent modifier de manière importante le signal de GSH.

Pour terminer, le bon ajustement entre les valeurs expérimentales et simulées confirme

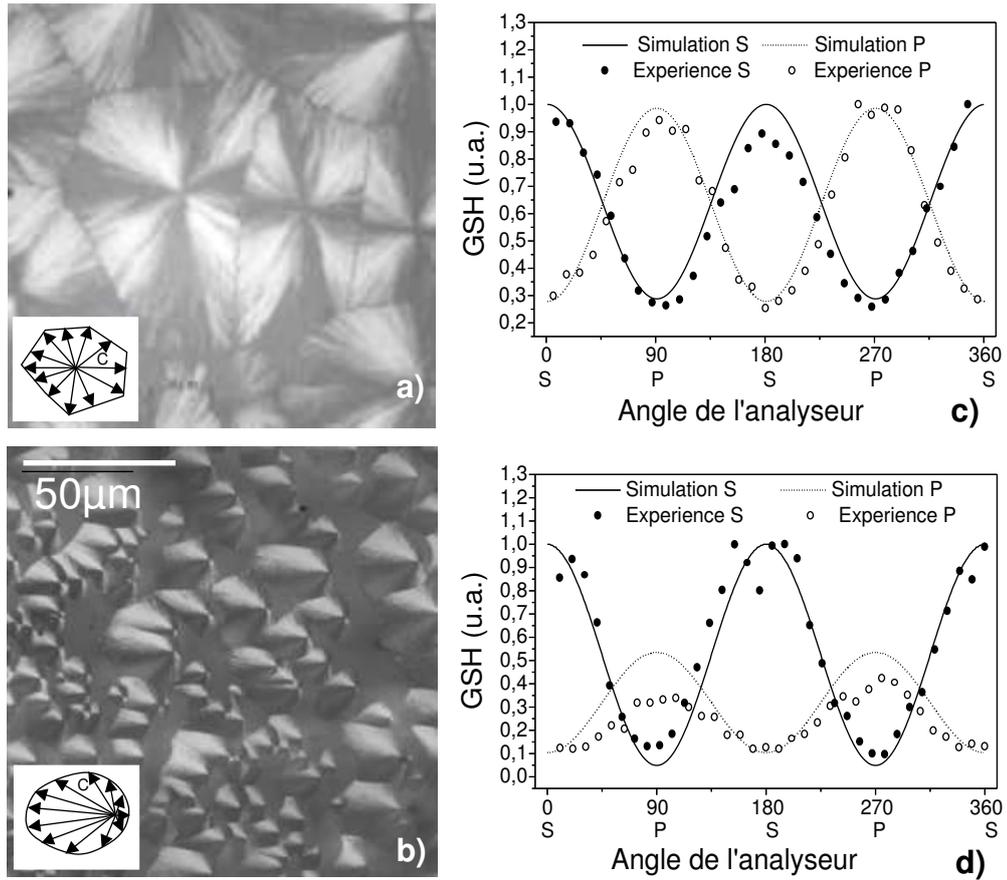


FIG. 5.35 – Images par microscopie en lumière polarisée d'échantillons dopés à 50% vol. en LiIO_3 a) non-orienté et b) orienté et GSH mesurée et simulée en fonction de l'angle de l'analyseur pour différentes polarisations incidentes c) et d)

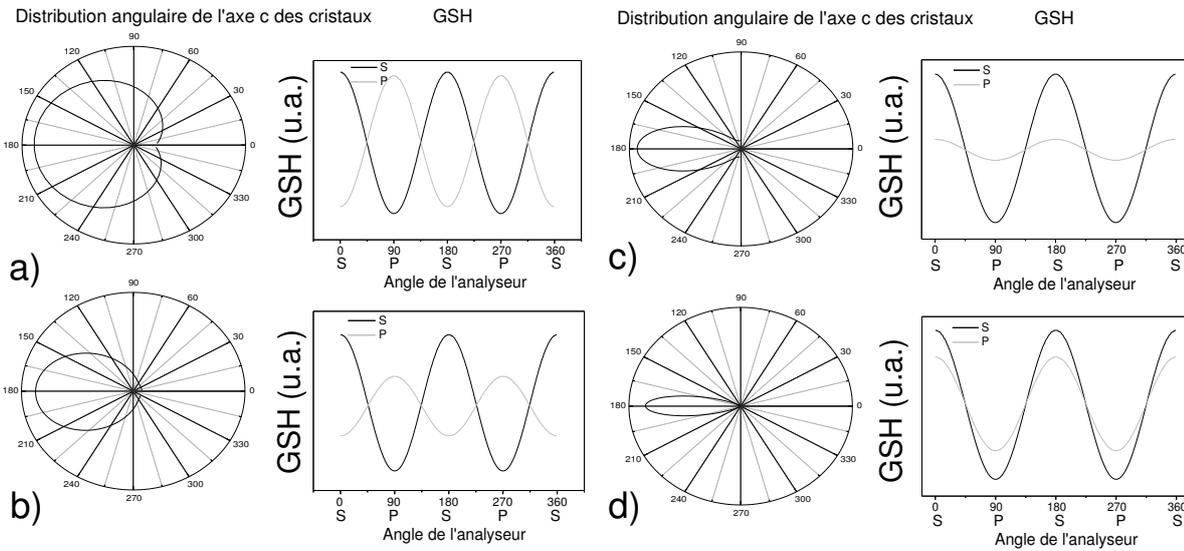


FIG. 5.36 – Simulation de la génération de second harmonique en fonction de la distribution angulaire des nanocristaux pour différentes configurations de polarisation

bien les hypothèses faites au départ (cf. §5.7.1). Si nous pouvons modéliser de manière fidèle le matériau en sommant simplement les contributions de chaque point de la surface, cela prouve que le matériau est homogène suivant la direction de propagation de la lumière. Cette homogénéité est très importante car elle permet d’obtenir une cohérence et ainsi des performances non-linéaires nettement supérieures à celles d’un matériau complètement désorganisé.

5.7.4.2 Orientation perpendiculaire au plan de la couche

Nous avons également caractérisé les propriétés optiques non-linéaires de couches minces dont les nanocristaux ont été orientés avec l’axe c perpendiculaire à la surface de la couche par décharge Corona (cf. §5.5.2). Dans ce cas, le signal de GSH en incidence normale est nul quelle que soit la configuration de la polarisation et il est nécessaire d’utiliser le montage de franges de Maker (cf. §1.2.3.2).

La figure 5.37 présente les franges de Maker obtenues sur une couche nanocomposite dopée à 50% vol. de LiIO_3 . Les courbes en pointillés représentent un ajustement à partir du modèle analytique décrit dans le chapitre 1 (§1.2.3.1). Les franges telles qu’elles ont été mesurées figurent sur le graphique encarté mais pour plus de clarté, le décalage à l’origine des niveaux de SHG entre les deux polarisations a été soustrait.

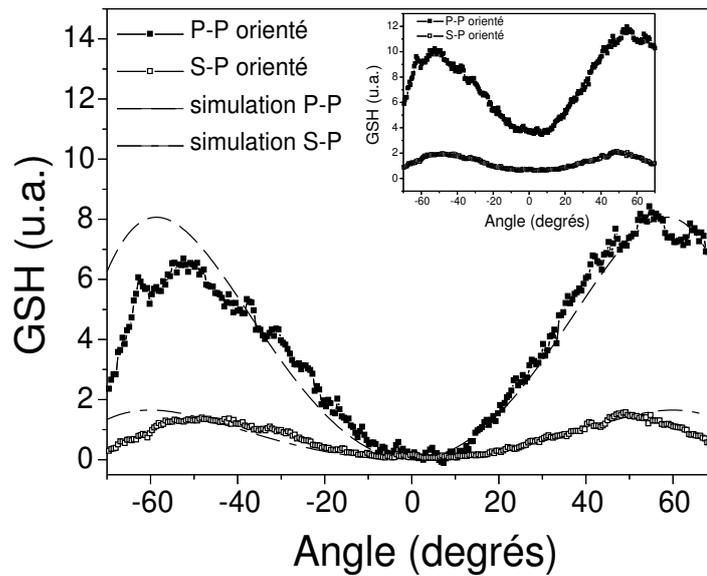


FIG. 5.37 – Franges de Maker obtenues sur une couche mince de composite contenant 50% vol. de LiIO_3 . Les courbes en pointillés sont le résultat d'un ajustement à l'aide du modèle analytique décrit dans le §1.2.3.1

Ce décalage peut s'expliquer par la contribution d'une partie des cristaux qui n'est pas orientée. Il est possible, en comparant ce décalage au signal de SHG dans une zone non-orientée, de déduire une proportion de cristaux pour lesquels l'orientation ne s'est pas avérée efficace. Dans le cas de l'échantillon présenté, on peut estimer que 10% des cristaux ne sont pas orientés.

Ces mesures montrent qu'il est également possible d'orienter les cristaux perpendiculairement à la surface de la couche avec une bonne efficacité. Cependant, un travail reste à fournir afin d'optimiser la procédure expérimentale (temps et température de recuit, haute tension...).

5.8 Structures périodiques

La maîtrise de l'orientation dans toutes les directions nous permet d'envisager l'élaboration de structures périodiquement orientées pour le quasi accord de phase. Nous avons dans un premier temps déposé des électrodes interdigitées sur une couche mince (Fig.5.38) afin d'appliquer un champ électrique alterné d'une zone à l'autre.

L'image obtenue par microscopie en lumière polarisée (Fig.5.39) montre la présence

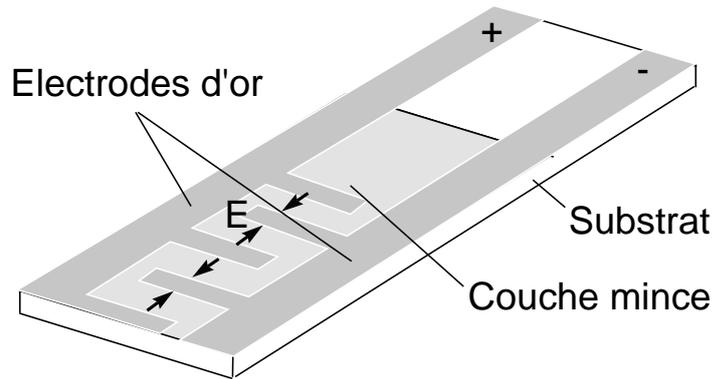


FIG. 5.38 – Electrodes pour des essais d'orientation périodique des domaines

de domaines orientés alternativement.

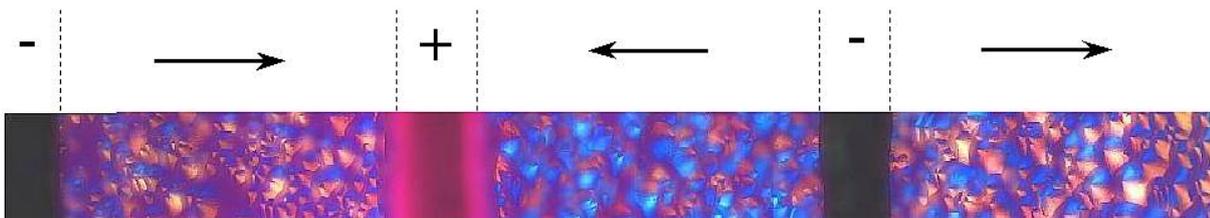


FIG. 5.39 – Image obtenue par microscopie en lumière polarisée de l'orientation périodique des domaines sur une couche mince nanocomposite LiIO_3 / Laponite.

5.8.1 Longueur de cohérence et dimension des périodes

La longueur de cohérence du matériau composite peut être obtenue en simulant le signal de second harmonique d'une couche d'épaisseur croissante. En accord avec les principes décrits dans le premier chapitre, nous observons un signal qui passe alternativement par des maxima et des minima. L'écart entre deux extrema correspond à une longueur de cohérence. La figure 5.40 montre les résultats d'une simulation pour différentes tailles de nanocristaux comprises entre 30 et 100 nm.

La longueur de cohérence déterminée sur une simulation d'un composite dopé à 50% vol. de LiIO_3 , en prenant les indices de réfraction donnés par la littérature [3], est égale à $8.8 \mu\text{m}$.

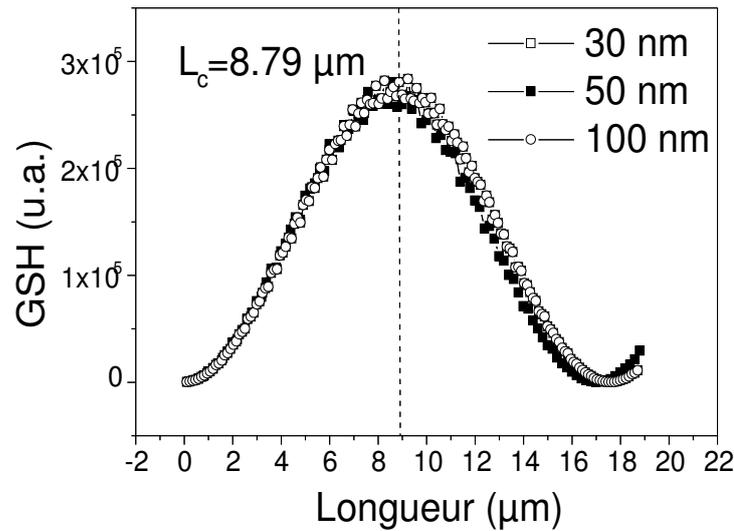


FIG. 5.40 – Simulation du signal de second harmonique généré par un nanocomposite orienté pour des tailles de cristaux de 30, 50 et 100nm. La longueur de cohérence est de $8.8\mu\text{m}$

5.8.2 Simulation des performances d'une structure périodique

Nous allons présenter ici les résultats de simulations de différentes structures périodiques et nous comparerons les coefficients non-linéaires effectifs obtenus. Il existe une infinité de structures pouvant donner lieu au quasi accord de phase (QPM) mais toutes n'ont pas la même efficacité. Nous allons nous intéresser particulièrement à celles donnant les meilleures performances et compatibles avec le procédé d'élaboration que nous avons développé.

5.8.2.1 Structure inversée sur une longueur de cohérence

La structure la plus courante et la plus efficace est la structure périodique de domaines inversés, alternés sur une longueur de cohérence (Fig.5.41).

Dans notre cas, cela consiste à orienter les nanocristaux d'une tranche de matériau de longueur L_c dans un sens puis la suivante dans l'autre. La simulation d'une telle structure pour une polarisation du faisceau incident dans la direction de l'axe c et une propagation dans le plan de la couche est présentée sur la figure 5.42.

Nous pouvons calculer le coefficient non-linéaire d'une telle structure par la formule

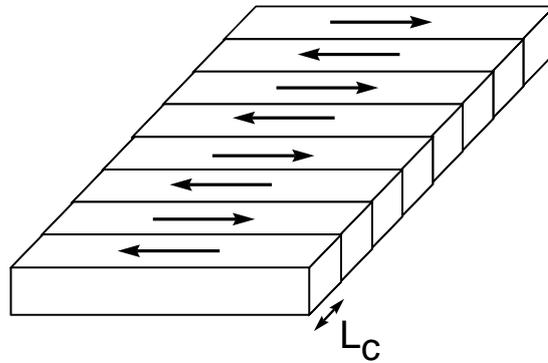


FIG. 5.41 – Structure de quasi accord de phase d'ordre 1 (alternance de l'orientation à chaque longueur de cohérence)

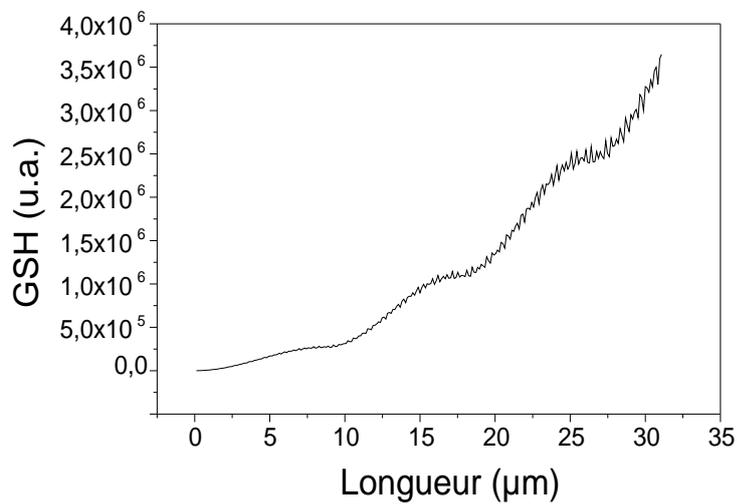


FIG. 5.42 – Simulation de la structure de quasi accord de phase d'ordre 1 (Fig. 5.41) avec un nanocomposite dopé à 50% en volume de LiIO_3

suivante [3] :

$$d_m = \frac{2}{m\pi} d_{eff} \quad (5.36)$$

avec m , l'ordre des modes guidés impairs. Dans notre cas, si nous parvenions à une orientation parfaite des nanocristaux, la valeur du coefficient non-linéaire effectif serait celle calculée analytiquement à l'aide de la formule 5.8 mais en prenant pour $d_{eff}^{(a)}$ la valeur du coefficient d_{33} de LiIO_3 . Dans ce cas, nous obtenons un coefficient $d_{eff}=2.68 \text{ pm/V}$ pour un nanocomposite parfaitement orienté, soit $d_1 = 2/\pi \times d_{eff}=1.7 \text{ pm/V}$.

Dans le cas d'un cristal de LiIO_3 en parfait accord de phase, le coefficient d_{eff} vaut :

$$d_{eff} = d_{31} \sin\theta \quad (5.37)$$

avec $d_{31} = 4 \text{ pm/V}$ et l'angle d'accord de phase $\theta = 30^\circ$, $d_{eff} = 2 \text{ pm/V}$. Le coefficient non-linéaire de cette structure est donc très proche de celui de LiIO_3 massif dans une configuration de parfait accord de phase. Nous ne pouvons cependant pas comparer directement leur efficacité de conversion de fréquence étant donné qu'il faudrait prendre en compte l'effet du confinement dans le guide d'onde qui augmente considérablement l'efficacité de conversion.

Nous pouvons également comparer ce résultat avec celui de structures performantes utilisées à l'heure actuelle pour la conversion de fréquence en mode guidé soit les structures périodiques d'ordre 1 sur des substrats de LiNbO_3 . Le coefficient non-linéaire effectif correspond alors au coefficient $d_{33} = 33 \text{ pm/V}$ du matériau. Cette structure sera donc $33^2/1.7^2 \simeq 380$ fois plus performante qu'un guide élaboré avec notre matériau.

5.8.2.2 Structure mixte orientée/non-orientée

Nous avons simulé une structure dont les domaines seraient orientés sur une longueur de cohérence puis non-orientés sur la suivante comme représenté sur la figure 5.43

Les résultats de simulation de cette structure sont comparés à la structure périodique d'ordre 1 décrite précédemment sur la figure 5.44.

En comparant le coefficient A pour les deux ajustements paraboliques $A_i.X^2$ ($A_1 = 3664$ et $A_2 = 1820$), nous pouvons obtenir un coefficient d_{eff} de cette structure comme étant :

$$d_{eff} = \sqrt{d_1^2 \frac{A_2}{A_1}} \quad (5.38)$$

Nous obtenons $d_{eff} = 1.19 \text{ pm/V}$. Cette valeur paraît faible mais cette structure présente l'avantage d'être plus facile à réaliser que les précédentes étant donné qu'il n'y a pas

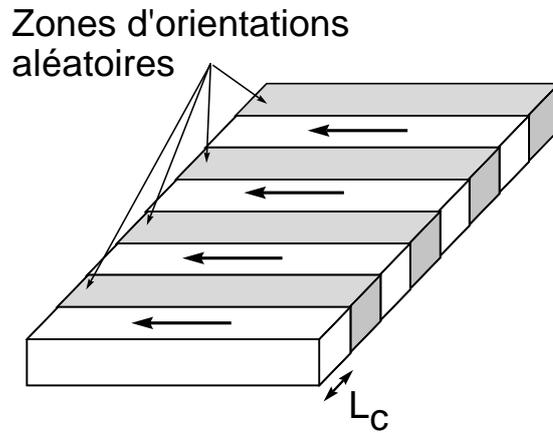


FIG. 5.43 – Structure de quasi accord de phase mixte (alternance de couches orientées sur une longueur de cohérence suivies de couches dans lesquelles les nanocristaux sont orientés de manière aléatoire)

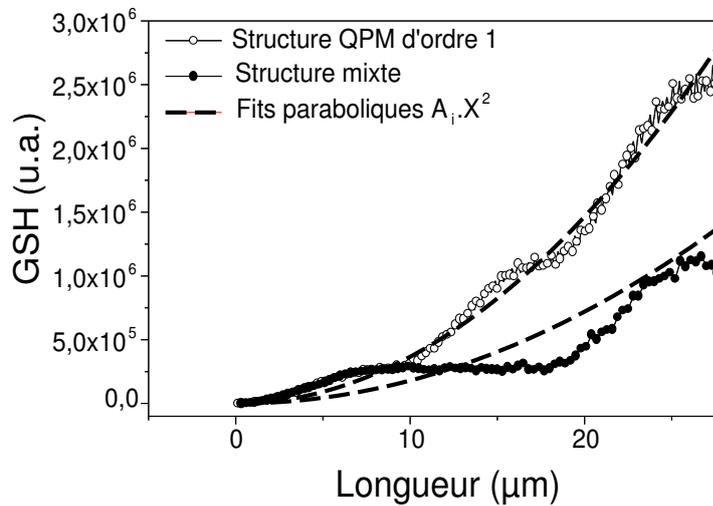


FIG. 5.44 – Comparaison des niveaux de GSH simulés sur une structure d'ordre 1 (cf §5.8.2.1) et une structure de quasi accord de phase mixte (alternance de couches orientées d'une longueur de cohérence suivies de couches dans lesquelles les nanocristaux sont orientés de manière aléatoire)

d'inversion de domaines. On peut donc imaginer la géométrie d'électrodes représentée schématiquement et largement agrandie (largeur de l'électrode = espacement entre les électrodes = $L_c = 8.79\mu m$) sur la figure 5.45.

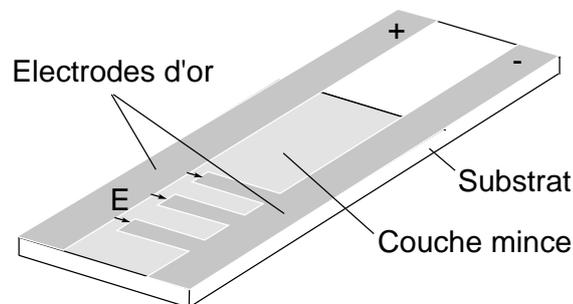


FIG. 5.45 – Représentation schématique agrandie de la géométrie des électrodes permettant d'obtenir une structure périodique alternant des domaines orientés et des zones d'orientation aléatoire.

5.8.2.3 Influence d'une distribution angulaire

Comme nous l'avons vu précédemment, lors de l'orientation des nanocristaux dans le plan, seule une orientation préférentielle est induite par l'application du champ. La question se pose alors de savoir si malgré une dispersion de l'orientation, le niveau de signal reste acceptable. Nous avons donc simulé différentes distributions angulaires suivant une loi normale autour des valeurs 0 et π pour une structure périodiquement inversée sur une longueur de cohérence (Fig.5.46).

Les résultats de ces simulations sont présentés avec les dispersions angulaires correspondants sur la Fig.5.47.

On voit que le signal est peu affecté pour de faibles dispersions d'orientation. Nous pouvons donc supposer que l'efficacité de conversion de fréquence de notre matériau sera peu sensible à une faible dispersion angulaire.

5.9 Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé un matériau très bas coût, possédant un coefficient non-linéaire élevé pour un matériau inorganique. Son faible coût et sa facilité d'élaboration et de mise en forme en font un bon candidat pour des dispositifs optiques

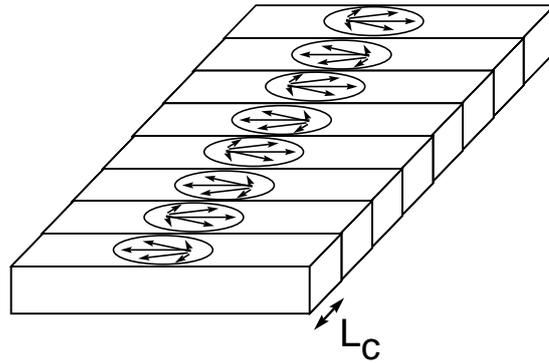


FIG. 5.46 – Structure de quasi accord de phase d'ordre 1 tenant compte de la dispersion angulaire distribuée suivant une loi normale autour de la valeur 0 ou π . La valeur de la dispersion indiquée sur le graphique correspond à la largeur à mi-hauteur de la gaussienne

non-linéaires où le coût prévaut sur les performances. Si l'efficacité de conversion de fréquence est très inférieure à celle d'une structure périodiquement orientée sur niobate de lithium, elle est suffisante dans toutes les applications faisant actuellement appel à des matériaux massifs. En effet, si le coefficient non-linéaire du matériau composite est du même ordre de grandeur que la plupart des matériaux massifs utilisés pour la conversion de fréquence, le confinement dans le guide d'onde devrait permettre d'obtenir des efficacités de conversion très nettement supérieures.

L'atténuation des guides dans l'état actuel de nos recherches ($\simeq 2\text{dB/cm}$) est bien supérieure à celle mesurée dans les structures périodiques (moins de 1dB/cm). Cependant, un effort important dans l'optimisation du procédé d'élaboration doit permettre d'identifier et de diminuer de manière importante les sources responsables de l'atténuation dans les guides.

L'atout essentiel de ce matériau reste son très faible coût. La Laponite est un matériau produit par milliers de tonnes et très largement utilisé dans le domaine industriel. Il est "sans coût" à l'échelle de la couche mince. De plus, le procédé de mise en forme et d'élaboration des guides ne nécessite pas d'installation particulière (pas d'équipements spécifiques). L'élaboration des couches par spin ou dip coating autorise des dépôts sur de grandes surfaces et sur des types de substrats très variés (silicium, verre, métaux, plastiques ...). L'orientation, quant à elle, fait appel au dépôt d'électrodes à l'échelle du μm qui est très largement répandue et ne présente pas de barrière technologique.

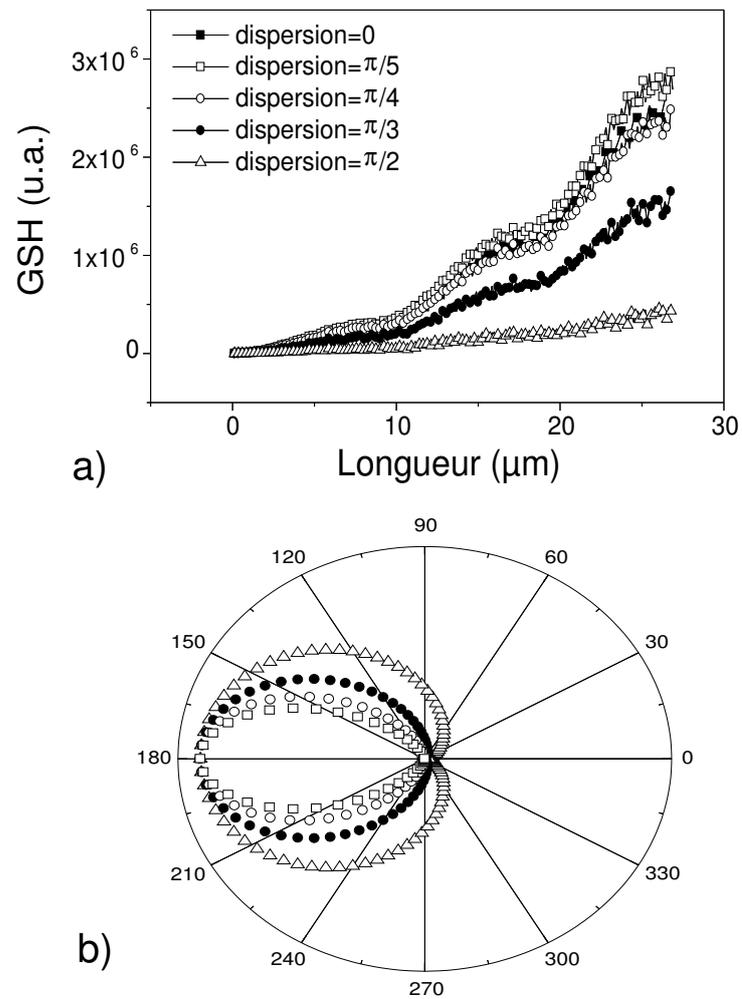


FIG. 5.47 – Simulation du signal de GSH d’une structure périodique d’ordre 1 tenant compte d’une dispersion angulaire de l’orientation (a). Les distributions angulaires simulées sont tracées en coordonnées polaires (b)

Les résultats de cette étude ont donné lieu à un article dans *Applied Physics Letters*[154] et à une présentation à la conférence (Advanced Optical Materials and Devices AOMD-4). Les résultats récents concernant l'orientation en vue de la réalisation de structures périodiques ont été présentés à la conférence (European Conference on Applications of Polar Dielectrics ECAPD-7).

Conclusions et perspectives

Au cours de ces travaux, nous avons exploré plusieurs méthodes permettant l'obtention de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire.

Dans un premier temps, nous avons réalisé ces guides par échange de protons sur des substrats monocristallins de LiIO_3 . Cette démarche n'avait jusqu'alors jamais été explorée sur ce matériau présentant cependant des propriétés non-linéaires intéressantes et surtout une synthèse par croissance en solution relativement aisée et économique. Des guides d'ondes présentant une "faible" atténuation ($\simeq 1$ dB/cm) ont été obtenus et nous avons montré que l'élévation d'indice au voisinage de la surface était due à la formation de solution solide $\text{Li}_{(1-x)}\text{H}_x\text{IO}_3$. Nous avons observé une relation linéaire entre les indices et la proportion de protons (x) dans la solution solide. Cependant, l'expérience a révélée un coefficient d'interdiffusion très élevé conduisant à une diffusion des protons dans le substrat à température ambiante. La réalisation de guides stables dans des conditions standard d'utilisation semble donc compromise en utilisant cette technique.

Nous avons alors décidé d'élaborer un nanocomposite $\text{LiIO}_3/\text{SiO}_2$ par le procédé sol-gel, cette technique permettant le dépôt de couches minces et ainsi, la réalisation de guides d'ondes. L'encapsulation de nanocristaux de LiIO_3 au sein d'une matrice devait permettre de les protéger tout en conservant les propriétés optiques non-linéaires de LiIO_3 et la transparence du composite. L'originalité de ces travaux réside principalement dans la réalisation, par une technique de chimie douce, d'un matériau composite totalement inorganique. Ce matériau a été synthétisé avec succès sous forme massive et sous forme de couches minces, sa structure caractérisée et un signal de second harmonique a été observé sur des couches minces. L'orientation des nanocristaux par décharge Corona, nécessaire à l'optimisation des propriétés optiques non-linéaires, a été réalisée. Cependant, des difficultés lors de l'élaboration (difficulté d'obtenir des couches suffisamment épaisses pour le guidage, incompatibilité de la solution aqueuse de LiIO_3 avec les réactions chimiques) ne nous ont pas permis d'obtenir des guides d'ondes et les faibles concentrations en LiIO_3 au sein de la matrice n'ont pas donné des performances de doublage de fréquence

satisfaisantes.

Nous avons donc remplacé la matrice sol-gel de silice par une matrice de Laponite. Cette argile synthétique permet l'élaboration de couches minces suffisamment épaisses pour réaliser des guides d'ondes et le procédé d'élaboration du sol est compatible avec l'ajout d'une solution de LiIO_3 puisque l'eau est ici le seul solvant. En plus de la compatibilité chimique, il s'est avéré possible d'introduire jusqu'à 50% en volume de LiIO_3 sans dégrader les qualités optiques des couches minces. Nous avons caractérisé la structure de ce matériau et particulièrement le mécanisme de cristallisation des nanocristaux de LiIO_3 . Des relations entre sa structure et ses propriétés optiques ont été établies. Nous avons montré la maîtrise et le contrôle de l'orientation des nanocristaux dans les trois directions de l'espace. Enfin, une étude expérimentale approfondie des propriétés non-linéaires ainsi que le développement de modèles analytiques et numériques nous ont permis de comprendre les mécanismes de génération de second harmonique au sein du composite. Suite à ce travail, nous disposons donc d'un matériau très bas coût possédant des propriétés non-linéaire similaires à celles d'un monocristal optiquement non-linéaire et permettant l'élaboration simple de guides d'ondes.

Nos perspectives concernent dans un premier temps l'amélioration du procédé de fabrication. Une étude systématique doit nous permettre de déterminer les paramètres optimaux d'élaboration afin de diminuer l'atténuation des guides d'ondes et le vieillissement des couches. Pour ce dernier point, des solutions technologiques telles que le dépôt d'une couche de protection par voie sol-gel sont déjà en cours d'étude.

Afin de valider les potentialités du matériau, une caractérisation des propriétés non-linéaires en configuration guidée sur un composant démonstrateur utilisant l'accord modal est envisagée.

Nous envisageons également la réalisation de structures périodiquement orientées dont l'efficacité potentielle a été démontrée à la fin du chapitre 5. Ces structures nécessitent une technologie permettant le contrôle de la cristallisation du composite sur des dimensions comparables à la longueur de cohérence. Ainsi, nous avons récemment obtenu des résultats encourageants en utilisant la focalisation d'un faisceau laser pour le recuit local d'échantillons (Fig. 1).

Enfin, le dopage de la matrice par des ions luminescents doit permettre d'obtenir des propriétés d'autodoublage.

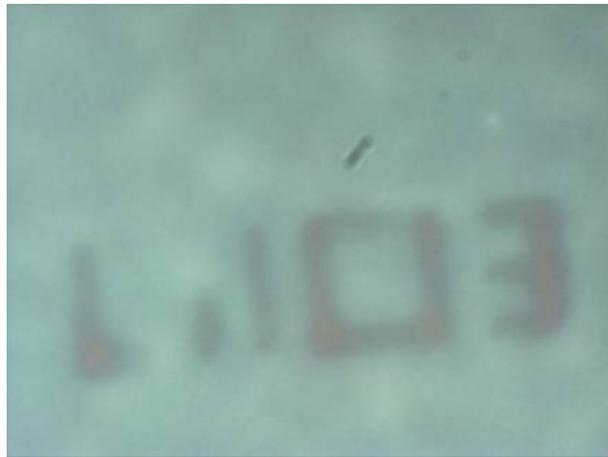


FIG. 1 – Inscription par cristallisation lors d'un recuit par focalisation d'un faisceau laser.
L'image réalisée en lumière polarisée mesure $25 \times 20 \mu m$

Annexe A

Reconstruction des profils d'indices des guides

A.1 Détermination de l'indice et de l'épaisseur d'un guide à saut d'indice

Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'équation de dispersion des modes pouvait s'écrire sous la forme :

$$k_0 p_a e + \theta_{ab} + \theta_{ac} = m\pi \quad (\text{A.1})$$

avec :

$$p_a = \sqrt{n_a^2 - \left(\frac{\beta}{k_0}\right)^2} \quad (\text{A.2})$$

où les termes θ représentent les déphasages lors des réflexions aux interfaces a/b et a/c. Il est possible de faire l'hypothèse que ces déphasages sont nuls ou égaux à π . Nous pouvons donc réécrire les équations précédentes sous la forme :

$$k_0 p_a e = m\pi \quad (\text{A.3})$$

en injectant la valeur de p_a de l'équation A.2 on obtient :

$$k_0 \sqrt{n_a^2 - \left(\frac{\beta}{k_0}\right)^2} e = m\pi \quad (\text{A.4})$$

On peut assimiler le rapport β/k_0 à l'indice effectif du mode se propageant n_m et $k_0 = 2\pi/\lambda$. Ainsi l'expression A.4 devient :

$$\sqrt{n_a^2 - n_m^2} = \frac{m\lambda}{2e} \quad (\text{A.5})$$

En considérant que le premier mode guidé est le mode 0, il convient de remplacer m par $m + 1$. Nous pouvons alors écrire l'expression :

$$n_m^2 = n_a^2 - (m + 1)^2 \left(\frac{\lambda}{2e} \right)^2 \quad (\text{A.6})$$

Si on écrit cette expression pour les deux premiers modes guidés ($m=0$ et $m=1$), on obtient le système d'équations :

$$n_{m=0}^2 = n_a^2 - \frac{\lambda^2}{4e^2} \quad (\text{A.7})$$

$$n_{m=1}^2 = n_a^2 - \frac{\lambda^2}{e^2} \quad (\text{A.8})$$

la résolution de ce système conduit à l'expression de l'indice de la couche guidante :

$$n_a = \sqrt{\frac{1}{3} 4n_{m=0}^2 - n_{m=1}^2} \quad (\text{A.9})$$

et à l'expression de son épaisseur :

$$e^2 = \frac{3\lambda^2}{4(n_{m=0}^2 - n_{m=1}^2)} \quad (\text{A.10})$$

Il est ainsi possible, à partir de la mesure des indices effectifs de deux modes se propageant dans un guide de connaître son indice et son épaisseur. Pour obtenir ce résultat, nous avons fait une l'hypothèse sur le déphasage lors des réflexions. Les résultats donnés par ces formules analytiques sont comparables à ceux obtenus par reconstruction numérique en utilisant la méthode de WKB inverse que nous allons décrire maintenant.

A.2 Méthode WKB inverse

La méthode WKB directe est une façon de résoudre les équations de Maxwell. Cette méthode permet de calculer les constantes de propagation pour un guide dont l'indice $n(x)$ varie lentement. Cette condition est généralement satisfaite pour des guides à gradient d'indice [155]. Le problème qui se pose aux expérimentateurs est de connaître, à partir du spectre des constantes de propagation β déterminées par spectroscopie m-lignes, la loi de comportement de l'indice de la couche en fonction de l'épaisseur $n_a(x)$. Pour résoudre ce problème on utilise la méthode WKB inverse. On suppose que la fonction $n_a(x)$ est monotone décroissante et que l'onde plane considérée présente des "avancements de phases" dus aux réflexions milieu extérieur-guide et guide-substrat respectivement de $\pi/2$

et $\pi/4$ [156, 155]. Pour déterminer les l'abscisses des points tournants du champ électrique (profondeur du mode) x_m à partir des valeurs de n_m , on écrit la somme des intégrales :

$$\sum_{k=1}^m \int_0^{x_m} \sqrt{(n^2(x) - n_m^2)} dx = \frac{4m-1}{8} \lambda \quad (\text{A.11})$$

On suppose que $n(x)$ est une fonction par morceaux reliée aux valeurs mesurées n_m par la relation :

$$n(x) = n_k + \frac{(n_{k-1} - n_k)}{(x_k - x_{k-1})} (x_k - x) \text{ pour } x_{k-1} \leq x \leq x_k \quad (\text{A.12})$$

Si on suppose que la fonction est linéaire entre deux points tournants x_k et x_{k+1} , on peut remplacer $n(x) + n_m$ par la valeur $(n_{k-1} + n_k)/2 + n_m$ pour $x_{k-1} \leq x \leq x_k$ et la formule de récurrence donne :

$$x_m = x_{m-1} + \left[\frac{3}{2} \left(\frac{n_{m-1} + 3n_m}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} (n_{m-1} - n_m)^{-\frac{1}{2}} \right] \times \dots \quad (\text{A.13})$$

$$\left[\frac{4m-1}{8} - \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{m-1} \left(\frac{n_{k-1} + n_k}{2} + n_m \right)^{\frac{1}{2}} \frac{x_k - x_{k-1}}{n_{k-1} - n_k} \left((n_{k-1} - n_m)^{\frac{3}{2}} - (n_k - n_m)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \lambda$$

pour $m=2,3,\dots$ et

$$x_1 = \frac{9}{16} \left(\frac{n_0 + 3n_1}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} (n_0 - n_1)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A.14})$$

Le choix de l'indice n_0 se fera en minimisant la courbure des profils attendus. Cet indice de surface pour un guide à gradient d'indice correspond à l'indice de réfraction d'un guide à saut d'indice. Les résultats issus de cette méthode, calculés en utilisant un programme développé sous Matlab, ont été comparés à ceux de la solution analytique pour un guide à saut d'indice et on observe une bonne concordance des caractéristiques des guides. Cette méthode sera donc utilisée pour la reconstruction de profils dans le cas de guides obtenus par échange de protons, mais nous préférons la précédente (plus simple d'utilisation) pour déterminer l'indice et l'épaisseur de couches guidantes.

Annexe B

Résolution numérique de l'équation d'échange sous *Matlab*

Dans le cas général, l'équation qui décrit l'échange B.1 n'a pas de solution analytique mais peut être résolue de manière numérique par *Matlab* en utilisant un module de résolution des équations aux dérivées partielles.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \left[\frac{\gamma(1-\gamma)C - 1}{1 - \alpha\gamma C} D_b \vec{\nabla} C \right] \quad (\text{B.1})$$

La fonction `pdesol` résout à la fois spatialement et temporellement l'équation. Pour cela, elle doit être mise sous la forme :

$$c(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}) \frac{\partial u}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} (x^m f(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x})) + s(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x})$$

Par identification, nos fonctions s'écriront :

$$c(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}) = 1$$

$$f(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}) = \frac{1 - \gamma(1-\gamma)u}{1 - (1 - \frac{\mu_b}{\mu_a})\gamma u} D_b \frac{\partial u}{\partial x}$$

Il est possible d'ajouter la contribution d'un champ électrique extérieur E_{ext} dans la simulation. Dans ce cas, l'expression B.1 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \left[\frac{\gamma(1-\gamma)C - 1}{1 - \alpha\gamma C} D_b \vec{\nabla} C \right] - \mu_b E_{ext} \nabla C \quad (\text{B.2})$$

et ainsi, dans l'expression B, la fonction s peut-être assimilée à :

$$s(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}) = -\mu_b E_{ext} \frac{\partial u}{\partial x}$$

avec $m = 0$ et $u(x,t)$ représentant la concentration normalisée $C = C_b/C_a^0$.

Les conditions initiales sont :

$$C(0,0) = 1$$

et les conditions aux limites sont :

$$C(0,t) = 1 \quad C(\infty,t) = 0$$

Annexe C

Clichés M-lines et profils d'indices

Cette annexe présente les clichés obtenus par spectroscopie m-lines ainsi que les profils d'indices reconstruits par la méthode WKB Inverse pour les échantillons des plaques 5 et 8. Les carrés sur les courbes représentent les modes des guides. Les conditions de l'échange sont spécifiées dans la légende.

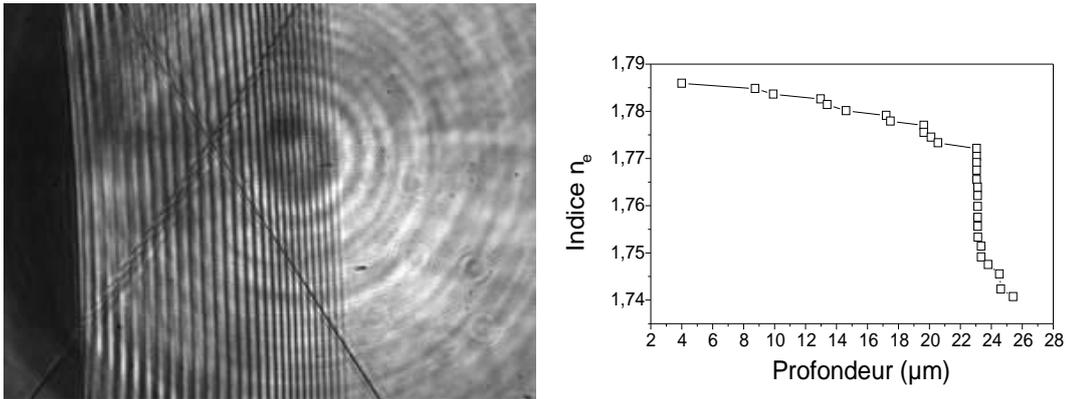


FIG. C.1 – Echantillon 5-2 : 22 minutes à 130°C

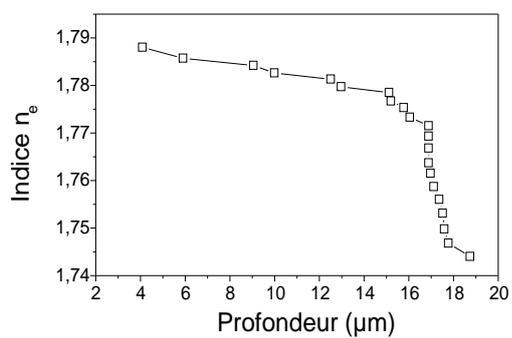
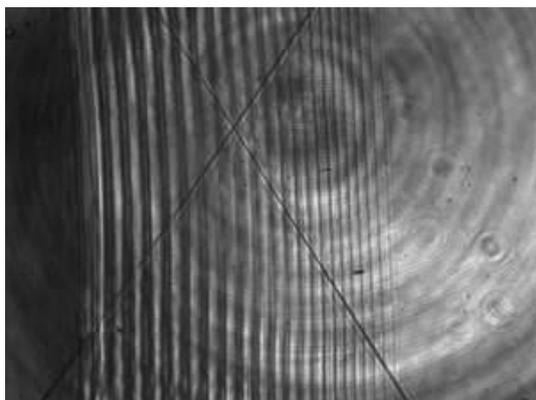


FIG. C.2 – Echantillon 5-3 : 12 minutes à $130^{\circ}C$

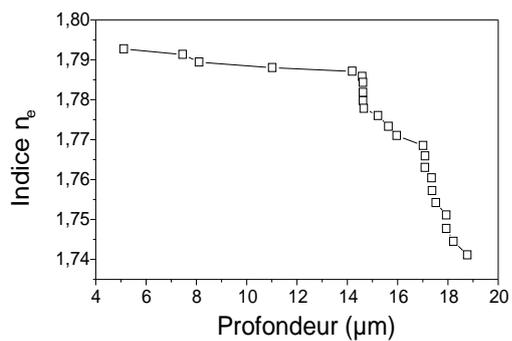
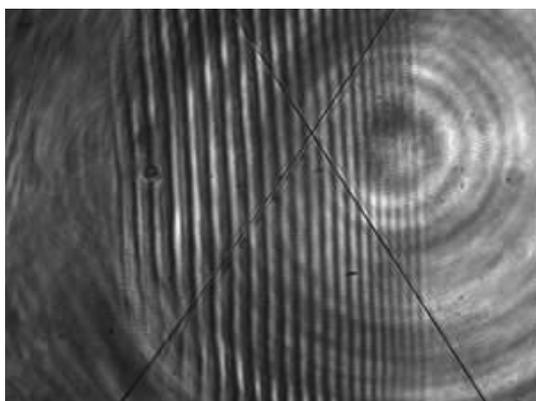


FIG. C.3 – Echantillon 5-5 : 38 minutes à $105^{\circ}C$

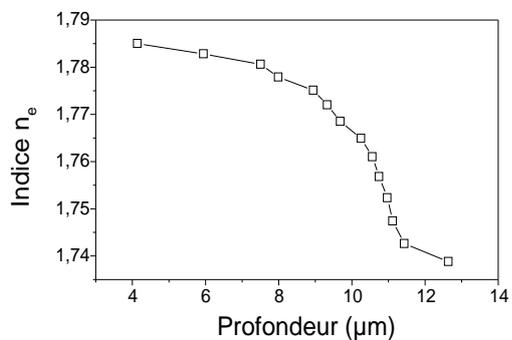
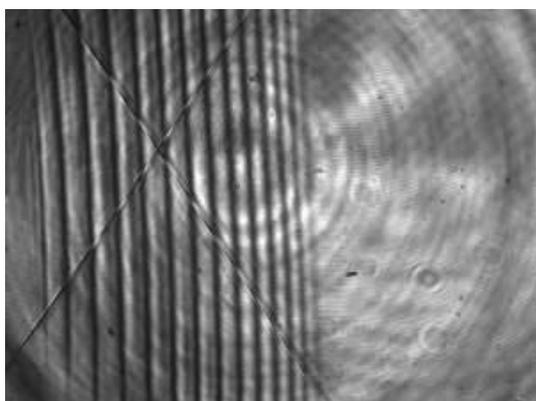


FIG. C.4 – Echantillon 5-6 : 18 minutes à $105^{\circ}C$

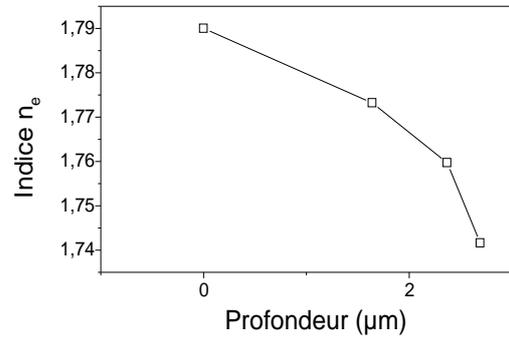
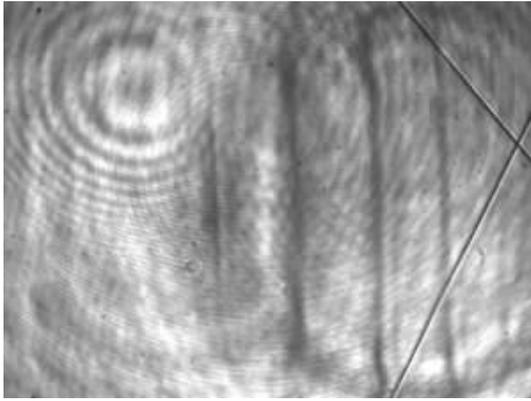


FIG. C.5 – Echantillon 8-1 : 11 minutes à $80^{\circ}C$

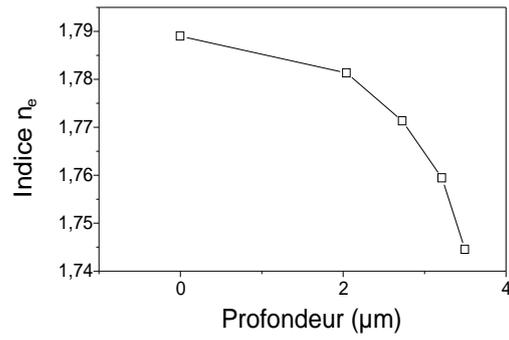
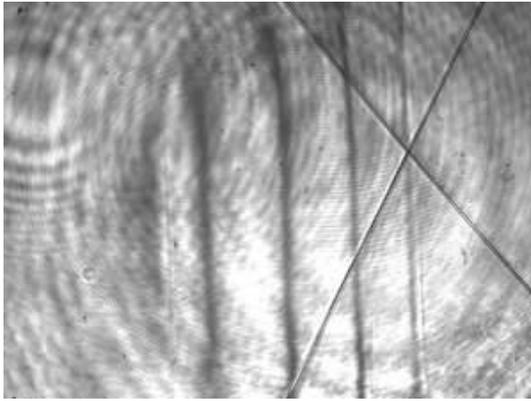


FIG. C.6 – Echantillon 8-2 : 11 minutes à $80^{\circ}C$

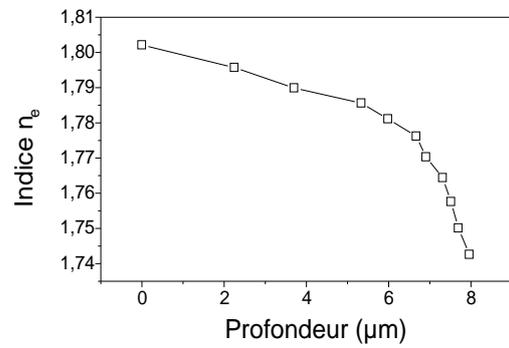
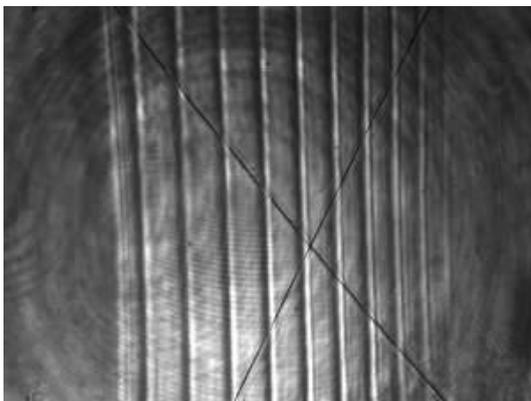


FIG. C.7 – Echantillon 8-3 : 34 minutes à $80^{\circ}C$

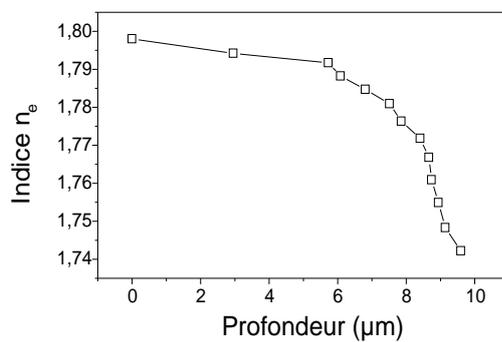
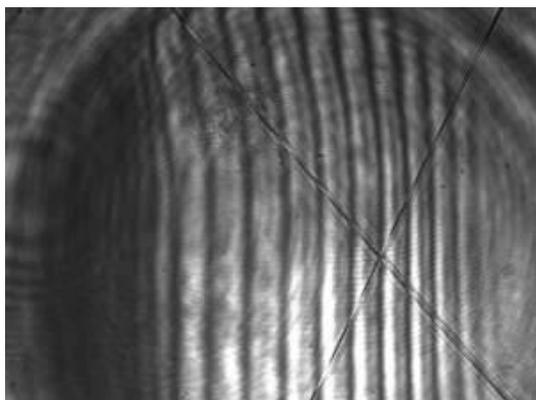


FIG. C.8 – Echantillon 8-4 : 60 minutes à 80°C

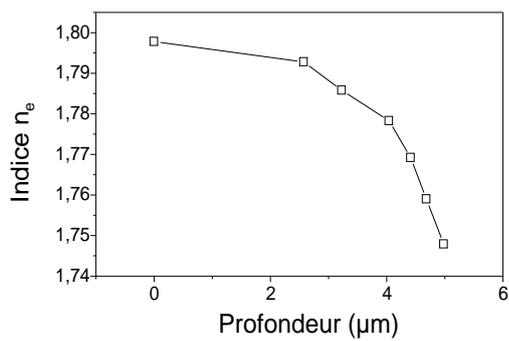
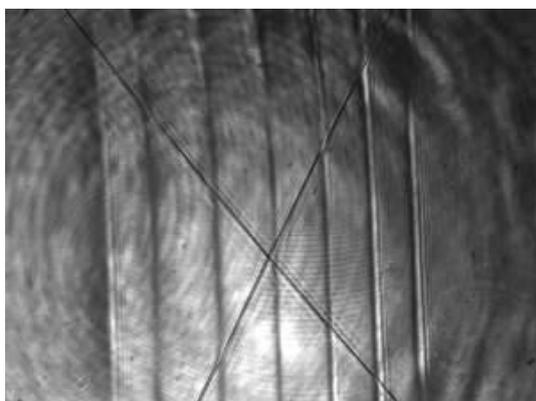


FIG. C.9 – Echantillon 8-5 : 19 minutes à 80°C

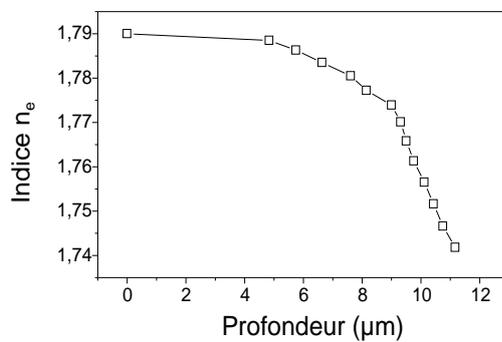
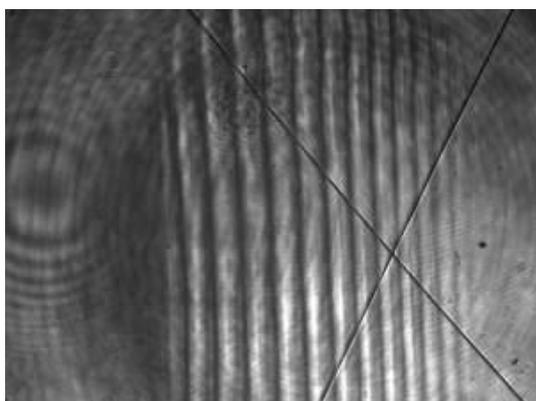


FIG. C.10 – Echantillon 8-6 : 77 minutes à 80°C

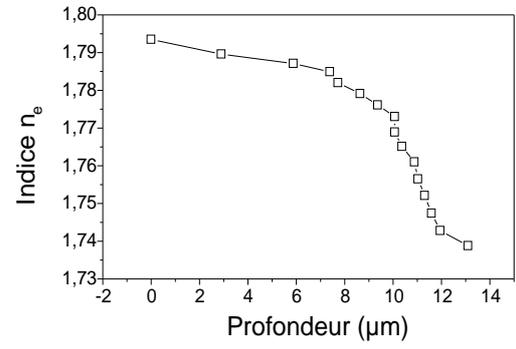
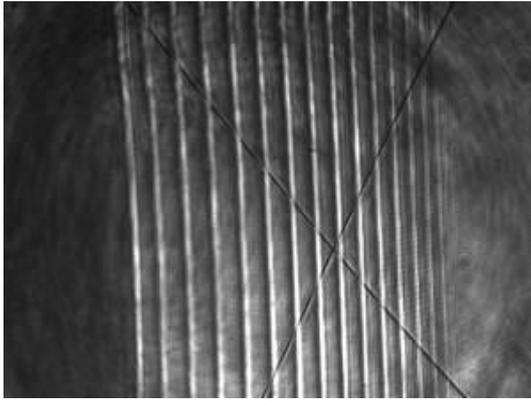


FIG. C.11 – Echantillon 8-8 : 46 minutes à $90^{\circ}C$

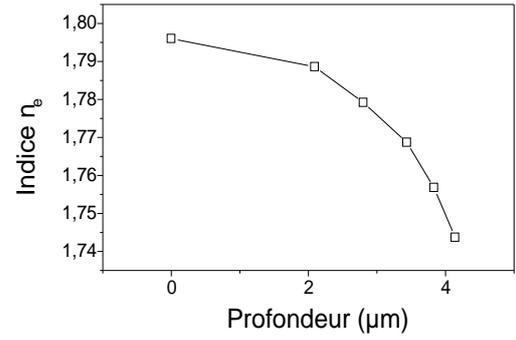
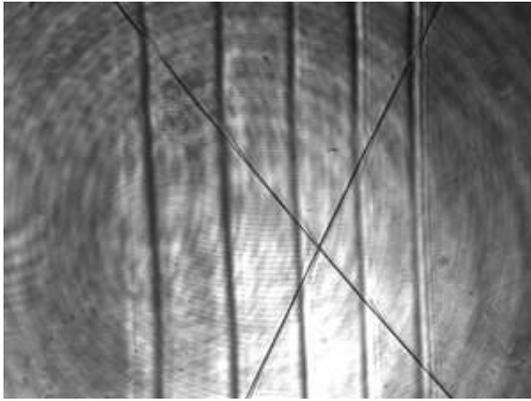


FIG. C.12 – Echantillon 8-9 : 9 minutes à $90^{\circ}C$

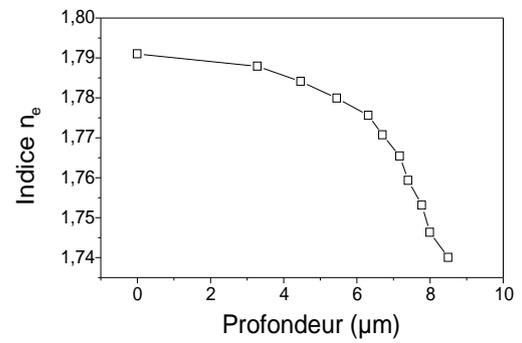
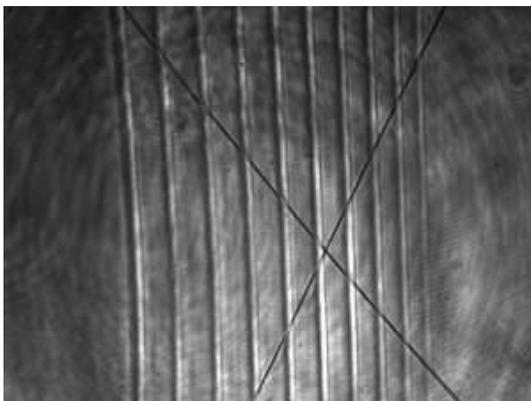


FIG. C.13 – Echantillon 8-10 : 26 minutes à $90^{\circ}C$

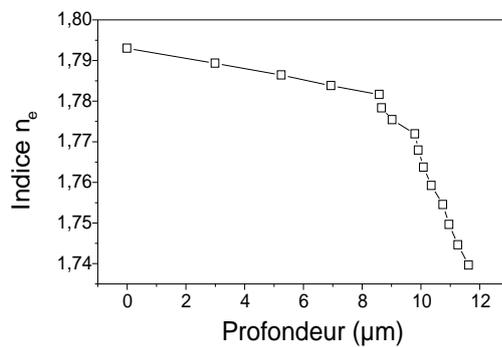
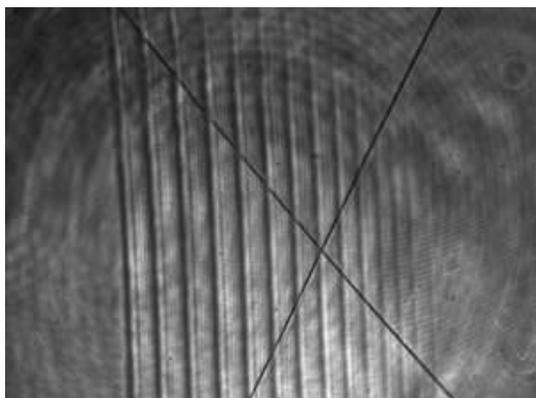


FIG. C.14 – Echantillon 8-12 : 20 minutes à 100°C

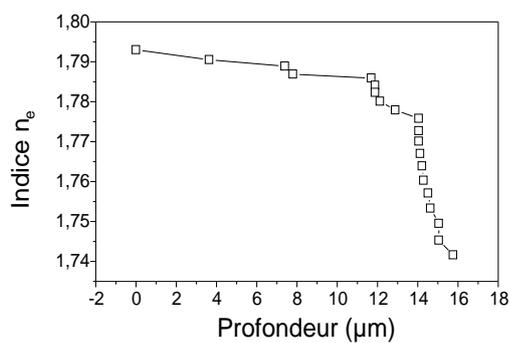


FIG. C.15 – Echantillon 8-13 : 34 minutes à 100°C

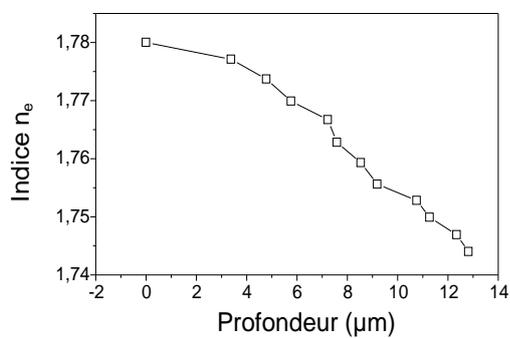
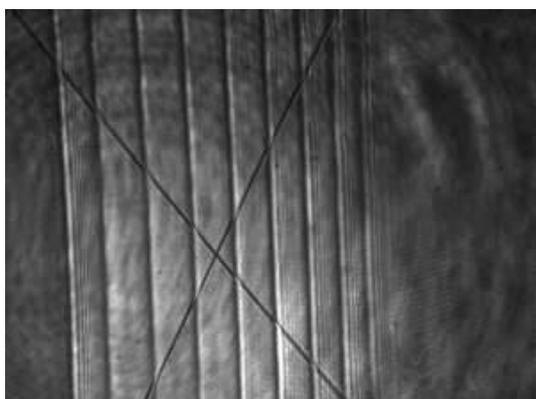


FIG. C.16 – Echantillon 8-14 : 10 minutes à 100°C

Bibliographie

- [1] J. Miragliotta, Analytical and device-related applications of nonlinear optics, APL Technical digest 16 (4) (1995) 348–357.
- [2] P. Franken, A. Hill, C. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, Phys. Rev. Lett. 7 (1961) 118.
- [3] R. Sutherland, Handbook of Nonlinear Optics, 2nd Edition, Marcel Dekker, 2003.
- [4] Y. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Wiley-Interscience, 1984.
- [5] R. Boyd, Nonlinear optics, Academic press, INC., 1992.
- [6] D. Kleinman, Nonlinear dielectric polarization in optical media, Phys. Rev. 126 (6) (1962) 1977–1979.
- [7] W. Herman, L. Hayden, Maker fringes revisited : second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials, J. Opt. Soc. Am. B 12 (3) (1995) 416–427.
- [8] M. Braun, F. Bauer, T. Vogtmann, Schwoerer, Precise second-harmonic generation maker fringe measurements in single crystals of diacetylene NP/4-MPU and evaluation by a second-harmonic generation theory in 4x4 matrix formulation and ray tracing, J. Opt. Soc. Am. B 14 (7) (1997) 1699–1706.
- [9] A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, Interactions between light waves in a non-linear dielectric, Phys. Rev. 127 (1962) 1918.
- [10] J. Jerphagnon, S. Kurtz, Maker fringes : a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals, J. Appl. Phys. 40 (4) (1970) 1667–1681.
- [11] P. Maker, R. Terhune, M. Nisenoff, C. Savage, Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics, Phys. Rev. Lett. 8 (1962) 21–22.
- [12] G. Chartier, Manuel d’optique, 1997.
- [13] A. Billings, Optics, Optoelectronics and Photonics.
- [14] C. Mignotte, Élaboration de guides optiques luminescents par implantation ionique, Stage de DEA.

- [15] A. Yariv, Quantum electronics, 2nd Edition, Wiley, New York, 1975.
- [16] R. Regener, W. Sohler, Efficient second-harmonic generation in Ti :LiNbO₃ channel waveguide resonators, *J. Opt. Soc. Am. B* 5 (2) (1988) 267.
- [17] M. de Micheli, D. B. Ostrowsky, P. Sibillot, J. Botineau, M. Papuchon, Fabrication and characterisation of titanium indiffused proton exchanged (tipe) waveguides in lithium niobate, *Opt. Comm.* 42 (2) (1982) 101–103.
- [18] I. Kaminov, J. Carruthers, Optical waveguiding layers in LiNbO₃ and LiTaO₃, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 326.
- [19] R. V. Schmidt, I. P. Kaminow, Metal-diffused optical waveguides in LiNbO₃, *Appl. Phys. Lett.* 25 (8) (1974) 458.
- [20] E. Y. B. Pun, P. S. Chung, K. K. Loi, Index profile of proton-exchanged waveguides in lithium niobate using cinnamic acid, *Elec. Lett.* 27 (14) (1991) 1282–1283.
- [21] N. Goto, G. L. Yip, Characterization of proton-exchange and annealed LiNbO₃ waveguides with pyrophosphoric acid, *Appl. Opt.* 28 (1) (1989) 60–65.
- [22] J. L. Jackel, C. E. Rice, J. J. Veselka, Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 607.
- [23] K. K. Loi, E. Y. B. Pun, P. S. Chung, Proton-exchanged optical waveguides in z-cut LiNbO₃ using toluic acid, *Elec. Lett.* 28 (6) (1992) 546–548.
- [24] E. Y. B. Pun, P. S. Chung, K. K. Loi, S. A. Zhao, Proton-exchanged LiNbO₃ using stearic acid, *IEEE Phot. Tech. Lett.* 3 (11) (1991) 1006–1008.
- [25] Y. Korkishko, V. Fedorov, Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics, Cambridge International Science Publishing, 1999.
- [26] Y.-S. Son, H.-J. Lee, Y.-K. Jhee, S.-Y. Shin, B.-G. Kim, Fabrication of LiNbO₃ channel waveguides using water, *IEEE Phot. Tech. Lett.* 4 (5) (1992) 457–458.
- [27] T. Izawa, H. Nakagome, Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates, *Appl. Phys. Lett.* 21 (12) (1972) 584–586.
- [28] A. Tervonen, Critical issues in designing glass integrated optical circuits, *Proc. SPIE CR53* 25–52.
- [29] M. L. Shah, Optical waveguides in LiNbO₃ by ion exchange technique, *Appl. Phys. Lett.* 26 (11) (1975) 652–653.
- [30] J. L. Jackel, C. E. Rice, Variation in waveguides fabricated by immersion of LiNbO₃ in AgNO₃ and TiNO₃ : The role of hydrogen, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 508.

-
- [31] J. Teyssier, R. L. Dantec, C. Galez, J. Bouillot, Characterization of planar waveguides obtained by proton exchange in lithium iodate, *Opt. Mat.* 22 (2003) 391–396.
- [32] K. Daneshvar, E. Giess, A. Bacon, D. Dawes, L. Gea, L. Boatner, Ion exchange in potassium titanyl phosphate, *Appl. Phys. Lett.* 71 (6) (1997) 756–758.
- [33] I. Savatinova, I. Savova, E. Liarokapis, C. C. Ziling, V. V. Atuchin, M. N. Armenise, V. M. N. Passaro, A comparative analysis of Rb :KTP and Cs :KTP optical waveguides, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 31 (1998) 1667–1672.
- [34] M. Roelofs, P. Morris, J. Bierlein, Ion exchange of Rb, Ba, and Sr in KTiOPO_4 , *J. Appl. Phys.* 70 (2) (1991) 720–728.
- [35] L. Shi, T. Chong, Z. Zhuo, W. Hou, P. Hu, Properties of ion exchange planar and channel optical waveguides fabricated in Cu doped KTiOPO_4 substrates., *Appl. Phys. Lett.* 71 (19) (1997) 2737–2739.
- [36] W. Risk, Fabrication and characterization of planar ion-exchanged KTiOPO_4 waveguides for frequency doubling, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1) (1991) 19–21.
- [37] F. Laurell, M. Roelofs, W. Bindloss, H. Hsiung, A. Suna, J. Bierlein, Detection of ferroelectric domain reversal in KTiOPO_4 , *J. Appl. Phys.* 71 (10) (1992) 4664–4670.
- [38] X. Mu, I. Zotova, Y. Ding, W. Risk, Backward second-harmonic generation in submicron-period ion-exchanged KTP waveguide, *Opt. Comm.* 181 (2000) 153–159.
- [39] P. D. Townsend, Ion implantation and optical devices, *Vacuum* 34 (3-4) (1984) 395–398.
- [40] C. Bakhouya, A. Boudrioua, R. Kremer, P. Moretti, J. Loulergue, K. Polgar, Implanted waveguides in borate crystals (LTB, β -BBO, and LBO) for frequency conversion, *Opt. Mat.* 18 (2001) 73–76.
- [41] D. Callejo, S. Manotas, M. D. Serrano, V. Bermúdez, F. Agulló-Rueda, E. Diéguez, Compositional study of LiNbO_3 thin films grown by liquid phase epitaxy, *J. of Crystal Growth* 226 (4) (2001) 488–492.
- [42] R. A. Betts, C. Pitt, Growth of thin-film lithium niobate by molecular beam epitaxy, *Electronics Letters* 21 (21) (1985) 960–962.
- [43] J. Liu, C. Xia, X. He, G. Zhou, J. Xu, Residual stress in beta barium borate (BaB_2O_4) thin films grown by liquid phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* 267 (2004) 161–165.

- [44] F. Sanchez, N. Domingo, M. V. García-Cuenca, C. Guerrero, C. Ferrater, M. Varela, Pulsed laser deposition of epitaxial buffer layers on LiNbO₃, *Appl. Surf. Science* 186 (1-4) (2002) 397–402.
- [45] Z. Ye, J. He, L. Ye, B. Zhao, W. Weng, H. Lu, Highly c-axis oriented LiNbO₃ thin film grown on SiO₃/Si substrates by pulsed laser deposition, *Mat. Lett.* 55 (4) (2002) 265–268.
- [46] A. A. Wernberga, H. Gysling, A. Filo, T. Blanton, Epitaxial growth of lithium niobate thin films from a single-source organometallic precursor using metalorganic chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 946–948.
- [47] S. Y. Lee, R. S. Feigelson, Reduced optical losses in MOCVD grown lithium niobate thin films on sapphire by controlling nucleation density, *J. Cryst. Growth* 186 (4) (1998) 594–606.
- [48] N. Yamaguchi, T. Hattori, K. Terashima, T. Yoshida, High-rate deposition of LiNbO₃ films by thermal plasma spray CVD, *Thin Solid Films* 316 (1-2) (1998) 185–188.
- [49] T. Majima, H. Yamamoto, S. A. Kulinich, K. Terashima, High-rate deposition of LiNb_{1-x}Ta_xO₃ films by thermal plasma spray CVD, *J. Cryst. Growth* 220 (3) (2000) 336–340.
- [50] S. Hirano, T. Yogo, W. Sakamoto, Y. Takeichi, S. Ono, Processing of highly oriented LiNbO₃ thin films through a metal-organic precursor solution, *J. of the European Ceramic Society* 24 (2) (2004) 435–440.
- [51] M. Takahashi, K. Yamauchi, T. Yagi, A. Nishiwaki, K. Wakita, N. Ohnishi, K. Hotta, I. Sahashi, Preparation and characterization of high-quality stoichiometric LiNbO₃ thick films prepared by the sol gel method, *Thin Solid Films* 458 (1-2) (2004) 108–113.
- [52] K. Singer, J. Sohn, , S. Lalama, Second harmonic generation in poled polymer films, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 248–250.
- [53] Y. Nosaka, N. Tohriiwa, T. Kobayashi, N. Fujii, Two-dimensionally poled sol-gel processing of TiO₂ film doped with organic compounds for nonlinear optical activity, *Chem. Mater.* 5 (1993) 930–932.
- [54] J. Ju, J. Kim, J.Y.Do, M. Kim, S. Park, M. Lee, Second harmonic generation in periodically poled nonlinear polymer waveguides, *Opt. Lett.* 29 (1) (2004) 89–91.

-
- [55] F. Herlach, Kernquadrupolresonanzen, phasenumwandlungen und ferroelektrizitat der alkalijodate, *Helv. Phys. Acta* 34 (1961) 34.
- [56] S. Matsumura, Polymorphism of lithium iodate, *Mat. Res. Bull.* 6 (1971) 469.
- [57] J. Crettez, Contribution à l'étude des vibrations de réseau et du polymorphisme de l'iodate de lithium, Ph.D. thesis (1984).
- [58] J. Crettez, E. Coquet, B. Michaux, J. Pannetier, J. Bouillot, Lithium iodate : phase transitions revisited, *physica* 144-B (1987) 277–291.
- [59] J. Crettez, E. Coquet, J. Pannetier, J. Bouillot, M. D. L. Floch, Neutron structure refinement of γ - and β -lithium iodate : comparison between α , γ and β phases, *J. Sol. State Chem.* 56 (2) (1985) 133–147.
- [60] E. Coquet, J. Crettez, J. Pannetier, J. Bouillot, J. Damien, Effect of temperature on interatomic distances in pyroelectric α -LiIO₃, *Acta. Cryst.* B39 (1983) 408–413.
- [61] S. Kutolin, L. Belova, R. Samoilova, O. Kotenko, I. Dokuchaeva, Optical and physicochemical properties of single crystals of α -LiIO₃, *Izv Akad. Nauk SSSR* 11 (5) (1973) 862–865.
- [62] C. Svensson, J. Albertsson, R. Liminga, A. Kvik, S. Abrahams, Structural temperature dependance in α -LiIO₃ : Neutron and X-ray study between 20 and 500K, *J. Chem. Physics* 78 (12) (1983) 7343–7352.
- [63] J. L. Roy, J.-M. Crettez, E. Coquet, J. Bouillot, Structure of lithium iodate - iodic acid solid solution Li_{1-x}H_xIO₃ (x=0.33), *Solid State Comm.* 75 (7) (1990) 539–543.
- [64] S. A. Hamid, G. Kunze, G. Reuter, Solution growth and some physical properties of a new lithium iodate-iodic acid solid solution, *Acta Crystallographica* (1977) 261–264.
- [65] K. Avdienko, B. Kidyarov, D. Sheloput, Growth of α -LiIO₃ crystals of high piezoelectric and optical quality, *J. Cryst. Growth* 42 (1977) 228–233.
- [66] M. Remoissenet, J. Garandet, H. Arend, Influence of crystals growth conditions on electrical properties and phase transitions in LiIO₃, *Mat. Res. Bull.* 10 (1975) 191–186.
- [67] A. Blistanov, N. Geras'kin, N. Kolsova, E. Makarevskaya, O. Portnov, Electric properties of α -LiIO₃, *Sov. Phys. Crystallogr.* 32 (5) (1987) 703–707.
- [68] B. Shchepetil'nikov, A. Baranov, L. Shuvalov, Dielectric dispersion and ionic conductivity in α -lithium iodate crystals, *Sov. Phys. Solid State* 29 (3) (1987) 450–454.

- [69] L. Isaenko, I. Kanaev, I. Malinovski, V. Tyurikov, Characteristics features of the electrical conductivity of α -LiIO₃ and their origin, *Sov. Phys. Solid State* 30 (2) (1988) 199–204.
- [70] S. Haussühl, Piezoelectric and electrical behaviour of lithium iodate, *Physica Status Solidi B* 29 (2) (1968) 159–162.
- [71] A. Zhang, S. Zhao, A. Xie, Z. Xu, *Chin. Phys.* 1 (1981) 923.
- [72] O. Vlokh, I. Velchko, L. Laz'ko, Characteristic features of the electrooptical effect in LiIO₃ crystals, *Sov. Phys. Cryst.* 20 (2) (1975) 263.
- [73] G. Zhang, J. Liu, S. Feng, Observation and analysis of the accumulation lines of space charges in LiIO₃ under a DC electric field along c-axis, *Chin. Phys. Lett.* 2 (2) (1985) 83–86.
- [74] R. Lutze, W. Gieseke, W. Schroter, The influence of injected protons on the conductivity of lithium iodate single crystals, *Solid State Comm.* 23 (1977) 215–217.
- [75] A. Aliev, A. Akromov, L. Fershtat, P. Khabibullaev, Mechanism of a superior phase transition in LiIO₃, *Phys. Stat. Sol (A)* 108 (1988) 189–196.
- [76] V. Vorob'ev, A. Kuleshov, E. Charnaya, A. Abramovich, Acoustoionic interaction in lithium iodate crystals grown under various conditions, *Sov. Phys. Sol. Stat.* 31 (10) (1989) 1670–1673.
- [77] V. Vorob'ev, E. Loskin, E. Charnaya, Acoustic properties and electrical conductivity of α -LiIO₃ crystals grown under special conditions, *Sov. Phys. Sol. Stat.* 34 (3) (1992) 478.
- [78] Y. Mugnier, Caractérisation des phénomènes de transport dans les cristaux d'iodate de lithium pour la modification de leurs propriétés optiques, Ph.D. thesis, Université de Savoie (2000).
- [79] Y. Mugnier, C. Galez, J. Crettez, P. Bourson, J. Bouillot, Dielectric characterization and ionic conductivity of LiIO₃ crystals related to the growth conditions, *Solid State Comm.* 115 (11) (2000) 619–623.
- [80] Y. Mugnier, C. Galez, J. Crettez, P. Bourson, C. Opagiste, J. Bouillot, Low-frequency relaxation phenomena in α -LiIO₃ : the nature and role of defects, *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 76–84.
- [81] J. Nye, *Physical properties of crystals*, Oxford University Press, 1985.

-
- [82] M. Szafranski, Microscopic origin of spontaneous polarization and absolute sense of pyroelectric and piezoelectric coefficients in α -LiIO₃, *Solid State Comm.* 75 (6) (1990) 535–538.
- [83] S. Abrahams, Atomic displacements in pyroelectric and piezoelectric crystals, *Mat. Res. Bull.* 13 (1978) 1253–1258.
- [84] R. Proprawski, J. Shaldin, S. Matyjasik, Pyroelectric and optical properties of α -LiIO₃ crystals, *Phys. Stat. Sol. A* 90 (1985) 167–171.
- [85] A. Bhalla, Low temperature pyroelectric properties of α -LiIO₃ single crystals, *J. Appl. Phys* 55 (4) (1984) 1229–1230.
- [86] J. Cerro, S. Ramos, F. Jimenez, J. Sanchez-Laulhe, Pyroelectric coefficients of α -LiIO₃ below room temperature, *Ferroelectrics* 54 (1984) 187–190.
- [87] M. Choy, R. Byer, Accurate second order susceptibility measurements of visible and infrared nonlinear crystals, *Phys. Rev. B* 14 (4) (1976) 1693–1706.
- [88] W. Takizawa, M. Okada, S. Ieiri, Refractive indices of paratellurite and lithium iodate in the visible and ultraviolet regions, *Opt. Comm.* 23 (2) (1977) 279–281.
- [89] F. Nash, J. Bergman, G. Boyd, E. Turner, Optical nonlinearities in LiIO₃, *J. Appl. Phys.* 40 (13) (1969) 5201–5206.
- [90] M. Okada, S. Ieiri, Kleinman’s symmetry relation in non-linear optical coefficients of LiIO₃, *Phys. Lett.* 34A (1) (1971) 63–64.
- [91] R. Echardt, H. Masuda, Y. Fan, R. Byer, Absolute and relative non linear coefficients of KDP, BaB₂O₄, LiIO₃, MgO : LiNbO₃ and KTP measured by phase matched second harmonic generation, *IEEE J. Quant. Elect.* 26 (5) (1990) 922–933.
- [92] R. Gehr, A. Smith, Separated-beam non phase-matched second harmonic method of characterizing nonlinear crystals, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (8) (1998) 2298–2307.
- [93] L. S. Goldberg, Optical parametric oscillation in lithium iodate, *Appl. Phys. Lett.* 17 (11) (1970) 489–491.
- [94] W. Majewski, A tunable single frequency uv source for high resolution spectroscopy in the 295–330 nm range, *Opt. Comm.* 45 (3) (1983) 201–206.
- [95] H. Buesner, A. Renn, M. Brieger, F. Moers, A. Hese, Frequency doubling of cw dye laser radiation in lithium iodate crystals, *Appl. Phys.* 39 (1986) 77–81.
- [96] P. Curley, A. Ferguson, Resonant frequency doubling of an actively mode-locked Ti :Al₂O₃ laser using an external enhancement cavity, *Opt. Comm.* 80 (5-6) (1991) 365–369.

- [97] C. Tamm, A tunable light source in the 370 nm range based on an optically stabilized, frequency-doubled semiconductor laser, *Appl. Phys.* B56 (1993) 295–300.
- [98] U. Chatterjee, A. Rudra, G. Bhar, Widely tunable difference frequency generation (2.6-7.7 μ m) in lithium iodate, *Opt. Comm.* 118 (1995) 367–374.
- [99] Y. Uchiyama, M. Tsuchiya, L. Hai, T. Kamiya, Efficient ultraviolet-light (345nm) generation in bulk LiIO₃ crystals by frequency doubling of selfseeded gain-switched AlGaInP Fabry-Perot semiconductor laser, *Opt. Lett.* 22 (2) (1997) 78–80.
- [100] D. Xue, S. Zhang, Structure-property relationships in Li_{1-x}H_xIO₃ type complex crystals, *J. Sol. State Chem.* 135 (1998) 121–126.
- [101] D. Xue, S. Zhang, Effect of hydrogen bonds on optical nonlinearities of inorganic crystals, *Chem. Phys. Lett.* 301 (1999) 449–452.
- [102] A. Yariv, P. Yeh, *Optical waves in crystals*, 1984.
- [103] I. Rez, L. Meisner, V. Nepomnyashchaya, E. Marchenko, A. Filimonov, Electro-optical properties of lithium iodate single crystals, *Izv. Akad. Nauk. SSR* 34 (1970) 2567.
- [104] C. Rosso, *Elaboration et caractérisation de l'iodate de lithium pour l'optique guidée*, Ph.D. thesis, Université de Savoie (1995).
- [105] T. Veng, T. Skettrup, Ion exchange model for α phase proton exchange waveguides in LiNbO₃, *Journal of Lightwave Technology* 16 (4) (1998) 646–649.
- [106] J.-M. Jouanno, *Amplification optique dans des guides d'ondes réalisés par échange d'ions dans des verres phosphatés dopés par des terres rares*, Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble (1995).
- [107] V. Minier, *Ampèremètre Faraday en optique intégrée sur verre : de l'analyse théorique à la fabrication de capteurs*, Ph.D. thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble (1996).
- [108] N. J. Overall, Confocal raman microscopy : Why the depth resolution and spatial accuracy can be much worse than you think, *Appl. Spec.* 54 (10) (2000) 1015–1020.
- [109] K. Baldwin, D. Batchelder, Confocal raman microscopy through a planar interface, *Appl. Spec.* 55 (5) (2001) 517–524.
- [110] G. M. C. Batista, *Sintese e crescimento de cristais de iodato de litio e caracterizacao por espalhamento raman*, Ph.D. thesis, Instituto de Ciência exatas, Brasil (1993).

-
- [111] M. A. Pimenta, M. A. S. Oliveira, P. Bourson, J.-M. Crettez, Raman study of $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{IO}_3$ crystals, *Journal of Physics : Condensed Matter* 9 (1997) 7903–7912.
- [112] M. A. S. de Oliveira, Dinamica de rede e mobilidade ionica em cristais mistos do tipo LiHIO_3 , Ph.D. thesis, Instituto de Ciências exatas, Brasil (1995).
- [113] C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, C. Rosso, LiIO_3 : Growth and properties for optical and photoluminescent applications, *Opt. Mat.* 19 (1) (2002) 33–35.
- [114] N. Sanz, Elaboration caractérisation structurale et étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires de nanocristaux organiques en matrice sol-gel., Ph.D. thesis, Université de Grenoble (2000).
- [115] I. Wang, Etudes des propriétés optiques de nanocristallites de molécules organiques, Ph.D. thesis, University of Grenoble (2003).
- [116] H. Tanaka, M. Yamamoto, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Crystalline phases and second harmonic generation intensities in potassium niobium silicate crystallized glasses, *Opt. Mat.* 22 (2003) 71–79.
- [117] N. S. Prasad, K. B. R. Varma, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Evolution and characterization of fluorite-like nano- $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ phase in the $\text{SrOBi}_2\text{O}_3\text{Nb}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ glass system, *J. Sol. State Chem.* 173 (1) (2003) 209–215.
- [118] Y. Takahashi, Y. Benino, V. Dimitrov, T. Komatsu, Transparent surface crystallized glasses with optical non-linear LaBGeO_5 crystals, *J. Non-Cryst. Solids* 260 (1999) 155–159.
- [119] Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Formation mechanism of ferroelastic $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ and second order optical non-linearity in transparent crystallized glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 316 (2) (2003) 320–330.
- [120] V. N. Sigaev, P. D. Sarkisov, P. Pernice, A. Aronne, A. M. Datsenko, S. Y. Stefanovich, V. I. Fertikov, O. A. Pozhogin, D. A. Zakharkin, Surface and bulk stillwellite textures in glasses of the La_2O_3 - B_2O_3 - GeO_2 system, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (6) (2004) 1063–1067.
- [121] V. N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, O. V. Akimova, S. Y. Stefanovich, A. Scaglione, KTiOPO_4 precipitation from potassium titanium phosphate glasses, producing second harmonic generation, *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2001) 59–69.
- [122] V. N. Sigaev, P. Pernice, L. E. Depero, A. Aronne, E. Bontempi, O. V. Akimova,

- E. Fanelli, Nanostructuring in potassium titanium phosphate glasses containing SiO₂, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (6) (2004) 1949–1952.
- [123] D. Li, L. Kong, L. Zhang, X. Yao, Sol-gel preparation and characterization of transparent KTiOPO₄/SiO₂ nanocomposite glass for second harmonic generation, *J. Non-Cryst. Solids* 271 (2000) 45–55.
- [124] J. Zaccaro, N. Sanz, E. B. Appert, P. Baldeck, A. Ibanez, Organic nanocrystals grown in sol-gel matrices : a new type of hybrid material for optics, *C.R. Physique* 3 (2002) 1–16.
- [125] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1990.
- [126] R. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley, New York, 1979.
- [127] G. Olah, *Handbook of Nanostructured materials and nanotechnology*, Vol. 2, Academic press, 2000.
- [128] C. Wagner, E. Aqua, *Advanced in X-Ray analysis*, Vol. 7, Plenum, New York, 1964.
- [129] C. Jackson, G. McKenna, The melting behavior of organic materials confined in porous solids, *J. Chem. Phys.* 93 (1990) 9002–9011.
- [130] Q. Jiang, N. Aya, F. Shi, Nanotube size dependent melting of single crystals in carbon nanotubes, *Applied Physics A* 64 (6) (1997) 627–630.
- [131] Z. G. Liu, W. S. Hu, X. L. Guo, J. M. Liu, D. Feng, Low biased voltage induced texturation of lithium niobate films on silicon wafer, *Appl. Surf. Science* 109/110 (1997) 520–523.
- [132] X. L. Guo, W. S. Hu, Z. G. Liu, S. N. Zhu, T. Yu, S. B. Xiong, C. Y. Lin, In-situ poling of lithium niobate on silicon wafer by applying a low electric field during pulsed laser deposition, *Material Science and Engineering B* 53 (1998) 278–283.
- [133] K. V. Saban, J. Thomas, P. A. Varughese, G. Varghese, Thermodynamics of crystal nucleation in an external electric field, *Cryst. Res. Technol.* 37 (11) (2002) 1188–1199.
- [134] S. Hendy, Light scattering in transparent glass ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 81 (7) (2002) 1171–1173.
- [135] J. Teyssier, R. L. Dantec, C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, J. C. Plenet, LiIO₃/SiO₂ nanocomposite for quadratic non-linear optical applications, *J. Non-cryst. Solids* in press.

-
- [136] C. L. Luyer, L. Lou, C. Bouvier, J. C. Plenet, J. G. Dumas, J. Mugnier, A thick sol-gel inorganic layer for optical planar waveguide applications, *Opt. Mat.* 18 (2001) 211–217.
- [137] C. Vieillescazes, S. Ovarlez, Redécouverte du bleu maya, *Conservatoire des Ogres et Pigments appliqués* <http://www.okhra.com/5/17/59002/article.asp>.
- [138] P. Mongondry, Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de laponite en présence de plusieurs additifs, Ph.D. thesis, Université du Maine (2003).
- [139] www.Laponite.com.
- [140] Y. Qi, M. Al-Mukhtar, J.-F. Alcover, F. Bergaya, Coupling analysis of macroscopic and microscopic behaviour in highly consolidated Na-Laponite clays, *Applied Clay Science* 11 (1996) 185–197.
- [141] R. Garcia, R. Perez, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surface Science Reports* 47 (2002) 197–301.
- [142] P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, P. A. Schroeder, Dielectric properties of smectite clays, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (12) (1996) 1897–1906.
- [143] J. C. M. Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 203 (1904) 385.
- [144] R. Boyd, R. Gehr, G. Fischer, J. Sipe, Nonlinear optical properties of nanocomposite materials, *Pure Appl. Opt.* 5 (1996) 505–512.
- [145] D. Bethune, Optical harmonic generation and mixing in multilayer media : analysis using optical transfer matrix, *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (1989) 910.
- [146] D. Bethune, Optical harmonic generation and mixing in multilayer media : extension of optical transfer matrix approach to include anisotropic materials, *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (2) (1991) 367–373.
- [147] R. Boyd, J. Sipe, Nonlinear optical susceptibilities of layered composite materials, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (2) (1994) 297–303.
- [148] N. Hashizume, M. Ohashi, T. Kondo, R. Ito, Optical harmonic generation in multilayered structures : a comprehensive analysis, *J. Opt. Soc. Am. B* 12 (10) (1995) 1894–1904.
- [149] S. Enoch, H. Akhouaryri, Second-harmonic generation in multilayered devices : theoretical tools, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (3) (1998) 1030–1041.
- [150] R. A. Myers, N. Mukherjee, S. R. J. Brueck, Large second-order nonlinearity in poled fused silica, *Opt. Lett.* 16 (22) (1991) 1732–1734.

- [151] P. Hui, D. Stroud, Theory of second harmonic generation in composites of nonlinear dielectrics, *J. Appl. Phys.* 82 (10) (1997) 4740–4743.
- [152] G. L. Fisher, R. W. Boyd, R. J. Gehr, S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, J. E. Sipe, L. A. Weller-Brophy, Enhanced nonlinear optical response of composite materials, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1871.
- [153] S. Kurtz, T. Perry, A powder technique for evaluation of nonlinear optical materials, *J. Appl. Phys.* 39 (8) (1968) 3798–3813.
- [154] J. Teyssier, R. L. Dantec, C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, J. C. Plenet, Lithium iodate nanocrystals in Laponite matrix for nonlinear optical applications, *Appl. Phys. Letter* 85 (4).
- [155] J. White, P. Heidrich, Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices : a simple analysis, *Appl. Opt.* 15 (1) (1976) 151–155.
- [156] P. Tien, S. Riva-Sanseverino, R. Martin, Optical waveguide modes in single crystalline $\text{LiNbO}_3\text{-LiTaO}_3$ solid solutions films, *Appl. Phys. Lett.* 24 (10) (1974) 503–506.

Résumé

Un effort de recherche important concerne le développement de nouvelles solutions pour la génération de second harmonique dans des guides d'ondes, généralement réalisés par implantation ou par échange d'ions sur des substrats monocristallins optiquement non-linéaires.

Dans la première partie de ce travail, nous avons utilisé l'échange de protons pour réaliser des guides d'ondes sur des substrats d'iodate de lithium, matériau largement utilisé pour des applications en optique non-linéaire quadratique. Des guides d'ondes présentant une atténuation inférieure à 1 dB/cm ont été obtenus et nous avons montré, par une étude combinée en diffraction des rayons X, spectroscopie Raman et spectroscopie milles, que la couche guidante était constituée de solution solide $\text{Li}_{(1-x)}\text{H}_x\text{IO}_3$ dont l'indice de réfraction est proportionnel à la concentration en protons (x). Nous avons également caractérisé la cinétique du processus d'échange. Cependant, les coefficients de diffusion élevés à température ambiante ne permettent pas l'obtention de guides stables dans des conditions standard d'utilisation.

Tout en gardant comme objectif la réalisation de guides d'ondes pour l'optique non-linéaire, nous avons abandonné l'utilisation de LiIO_3 monocristallin pour l'insérer sous la forme de nanocristaux dans des matrices vitreuses. Ainsi, deux types de nanocomposites ont été étudiés, l'un constitué d'une matrice de silice élaborée par voie sol-gel, l'autre constitué d'une matrice de Laponite, une argile synthétique très bas coût. Pour chacun des composites, une étude structurale a permis de déterminer la cinétique de cristallisation de LiIO_3 dont les cristaux ont pu être orientés par l'application d'un champ électrique durant la nucléation.

Enfin, pour le composite LiIO_3 /Laponite, des guides d'ondes ont été élaborés et une atténuation de l'ordre de 2 dB/cm a été mesurée. Nous avons mesuré un coefficient non-linéaire effectif de l'ordre de 1.6 pm/V pour un composite dopé à 50% vol. et un modèle a été proposé pour décrire le comportement optique non-linéaire du matériau. Ce modèle a ensuite permis de simuler les performances de structures périodiquement orientées.

Mots-clés: Optique non-linéaire, GSH, guides d'ondes, nanocomposites, Laponite, sol-gel, LiIO_3 .

Abstract

A great effort of research relates to the development of new solutions for second harmonic generation in waveguides, generally produced by ion exchange or implantation on optically non-linear single-crystal substrates.

In the first part of this work, we used the proton exchange technique to produce waveguides on lithium iodate substrates, a material largely used for application in non-linear optics. Waveguides presenting an attenuation lower than 1 dB/cm were obtained and we showed, by a combined X-ray diffraction, Raman spectroscopy and m-lines spectroscopy study, that the guiding layer consisted in solid solution $\text{Li}_{(1-x)}\text{H}_x\text{IO}_3$ whose refraction index is proportional to the proton concentration (x). We also characterised the exchange process kinetics. However, the high values of diffusion coefficients at ambient temperature do not allow to obtain stable waveguides under standard conditions of use.

Keeping the aim of achieving waveguides for non-linear optics, we gave up the use of singlecrystal lithium iodate to insert it in the form of nanocrystals in amorphous matrices. Thus, two types of nanocomposites were studied, one constituted of a silica matrix elaborated by sol-gel technique, the other made of Laponite, a very low cost synthetic clay. For each composite, a structural study has allowed to determine the kinetics of crystallisation of LiIO_3 and nanocrystals have been oriented by the application of an external electric field during nucleation.

Finally, for LiIO_3 /Laponite composite, waveguides have been carried out and an attenuation of about 2 dB/cm has been measured. We have measured an effective non-linear coefficient of about 1.6 pm/V for a composite doped with 50% vol. of LiIO_3 and a model has been proposed to describe the non-linear optical behaviour of this composite material. Then, this model has been used to simulate the performances of periodically oriented structures.

Keywords: Nonlinear optics, SHG, waveguides, nanocomposites, Laponite, sol-gel, LiIO_3 .