



Université de Limoges

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)
Laboratoire Institut de Recherche sur les Céramiques**

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Spécialité : Matériaux céramiques et traitement de surface

Présentée et soutenue par
Jordan EMERY

Le 17 décembre 2021

Synthèse, caractérisations structurales et optiques de verres tellurites pour l'optique intégrée : étude du comportement sous champ électrique de verres riches en alcalins

Thèse dirigée par Maggy DUTREILH-COLAS et Philippe THOMAS

JURY :

Rapporteurs

Mme. Evelyne FARGIN

Professeure, ICMCB, Bordeaux, France

M. Jean-François BARDEAU

Directeur de recherche, IMMM, Le Mans

Examineurs

M. Pierre-Marie GEFFROY

Directeur de recherche, IRCER, Limoges

M. Marc DUSSAUZE

Chargé de recherche, ISM, Bordeaux

Mme. Maggy DUTREILH-COLAS

Chargée de recherche, IRCER, Limoges

M. Philippe THOMAS

Directeur de recherche, IRCER, Limoges

Table des matières

Introduction générale.....	8
----------------------------	---

Chapitre 1 : État de l'art

1. Introduction à l'optique non linéaire	11
1.1. Interaction lumière-matière et introduction de la polarisation.....	11
1.2. Effets de symétrie sur le tenseur $\chi^{(2)}$	14
2. Origine des propriétés d'optique non linéaire d'ordre deux dans les verres	15
2.1. Conditions d'accord de phase	16
2.2. Briser la centrosymétrie d'un verre.....	17
2.2.1. Cristallisation	17
2.2.2. Poling optique	18
2.2.3. Poling thermique	18
3. Génération de seconde harmonique dans les verres de Silice	19
4. Poling thermique de verres riches en alcalins.....	21
5. Poling des verres à base d'oxyde de tellure	24
6. Conductivité des verres à base d'oxyde de tellure	27
7. Applications du poling thermique	28
7.1 Électro-optique.....	28
7.1.1 Guides d'ondes planaires	29
7.1.2 Fibres optiques	31
7.2 Applications en microélectronique	31
7.3 Poling thermique comme processus d'impression	32
8. Généralités des verres oxydes.....	32
8.1 Définition des verres	32
8.2. Généralités sur le dioxyde de tellure	34
8.2.1. TeO ₂ cristallisé et vitreux.....	34
8.2.2 Structure du verre de TeO ₂ pur	37
8.2.3. Influence des modificateurs sur la structure du verre à base de TeO ₂	38
9. Étude de systèmes binaires à base de TeO ₂	38
9.1 Étude du système TeO ₂ – Na ₂ O	38
9.1.1 Propriétés thermiques.....	38
9.1.2. Étude du système à l'équilibre	39
9.1.3. Étude structurale du système TeO ₂ – Na ₂ O.....	42
9.2 Étude du système TeO ₂ – WO ₃	44

9.2.1. Propriétés thermiques.....	44
9.2.2. Étude à l'équilibre	45
9.2.3. Étude structurale du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$	48
9.3 Étude du système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$	49
9.3.1. Propriétés thermiques.....	49
9.3.2. Étude à l'équilibre	49
9.3.3. Étude structurale du système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$	52
9.4 Étude du système $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2$	53
9.4.1. Propriétés thermiques.....	53
9.4.2. Étude à l'équilibre	54
9.4.3. Étude structurale du système $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2$	55
9.5. Systèmes étudiés.....	56
10. Conclusion	57

CHAPITRE 2 : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

1. Méthodes de synthèse	58
2. Méthodes de caractérisation	58
1.1. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)	58
2.2. Caractérisations structurales.....	59
2.2.1 Spectroscopie Raman	59
2.2.2. Spectroscopie Infrarouge	64
2.2.3. Diffraction des Rayons X.....	66
2.2.4. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)	67
2.3. Caractérisations optiques.....	67
2.3.1. Spectroscopie UV-Visible.....	67
2.3.3. Franges de Maker	68
2.3.4. Cartographie μ -GSH.....	72
2.4. Présentation de la cellule de poling	73
2.5 Spectroscopie d'impédance complexe.....	74

CHAPITRE 3 : Caractérisation physique et structurale des verres tellurites d'intérêt

1. Caractérisation physique des matériaux	75
1.1.1. Analyse thermique	75
1.1.2. Propriétés optiques linéaires	76
2. Caractérisations structurales.....	79
2.1. Suivi de la cristallisation des verres par DRX.....	79

2.2.1. 70 TeO ₂ – 20 WO ₃ – 10 NaO _{0,5}	79
2.2.2. 73 TeO ₂ – 9 ZnO – 18 NaO _{0,5}	80
2.2.3. 90 (70 TeO ₂ – 20 WO ₃ – 10 NaO _{0,5}) – 10 GeO ₂	81
3.2 4. 70 TeO ₂ – 20 GeO ₂ – 10 NaO _{0,5}	82
2.3. Analyse comparée : influence de l'ajout de sodium sur la structure des verres	83
3. Conclusion	89

CHAPITRE 4 : Étude des mécanismes mis en jeu lors du poling de verres tellurites

1. Caractérisation des propriétés optiques non linéaires	91
1.1. Généralités sur les mesures par la méthode des franges de Maker	69
1.2. Étude théorique préliminaire	70
1.3. Caractérisation par la méthode des franges de Maker	91
1.3.1 Mesures en θ -scan	91
1.3.2. Mesures en Ψ -scan.....	95
1.4. Imagerie μ -GSH.....	99
2. Étude structurale	100
2.1. Imagerie Raman.....	100
2.1.1. Cartographies Raman	100
2.1.2. Analyse en composantes principales.....	103
2.2. Réflectivité spéculaire infra-rouge	107
1.3. Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS).....	109
3. Propriétés électriques	110
Conclusion	112
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	114
Références.....	118

Introduction générale

Ces dernières années ont vu le développement des recherches de matériaux de plus en plus performants afin de répondre à différents enjeux sociétaux dont ceux du domaine des technologies de l'information et des télécommunications. Notamment de nombreux efforts ont été portés sur des matériaux adaptés à une utilisation dans des systèmes photoniques (dont de commutation et de modulation optique). Les recherches se sont alors axées vers des matériaux susceptibles de présenter des propriétés physiques adéquates pour ces applications.

Parmi ces matériaux, les verres d'oxydes de tellure (verres tellurites) sont très prometteurs et ont démontrés leurs potentialités [1].

En effet, ils présentent une large fenêtre de transmission (de 350 à 6 μm) [1], des indices de réfraction élevés (généralement supérieurs à 2) et une forte réponse non linéaire. Ils possèdent notamment des valeurs de susceptibilité non linéaire d'ordre 3 de 10 à 50 fois supérieures à celles obtenues dans le cas des verres à base de SiO_2 . L'insertion d'ions de terres rares dans leur matrice vitreuse est également possible et cela en grande quantité. Leur facilité de synthèse à basse température (inférieure à 800°C) et par conséquent leur facilité de mise en forme en fait également des matériaux de choix. En effet ils peuvent être synthétisés sous forme de massifs, de films ou encore de fibres optiques. La multitude de compositions pouvant être synthétisées (par ajouts de différents oxydes modificateurs) permet d'obtenir des structures et des propriétés physicochimiques différentes et de fait des propriétés optiques non linéaires différentes. Le dioxyde de tellure est un formateur de verre et nécessite une trempe rapide pour former un verre après fusion. Le verre pur de TeO_2 n'est pas stable thermiquement et ne peut être obtenu qu'en petite quantité. Afin d'améliorer ses propriétés thermiques et mécaniques il est nécessaire d'ajouter un ou plusieurs oxydes modificateurs. Malheureusement cela se fait généralement au détriment des propriétés optiques non linéaires. Un compromis est donc nécessaire entre la stabilité du verre, son aptitude de mise en forme et ses propriétés optiques non linéaires.

Les différents effets optiques connus sont illustrés au travers de l'équation de polarisation suivante :

$$P_i = P_{i0} + \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots$$

Dans cette équation de polarisation, la susceptibilité $\chi^{(1)}$ est associée aux effets d'optique linéaire alors que les termes $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont associés à des effets d'optique non linéaires. Dans cette équation $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 tandis que le terme $\chi^{(3)}$ est associé à la susceptibilité non linéaire d'ordre 3.

Dans ces travaux de thèse nous nous concentrons sur l'obtention de propriétés non linéaires d'ordre deux dans des matériaux vitreux à base d'oxyde de tellure. Ces propriétés d'ordre deux permettent d'obtenir une génération de seconde harmonique (GSH).

Cependant, la susceptibilité d'ordre deux $\chi^{(2)}$ n'est pas présente dans les matériaux vitreux du fait de leur caractère centrosymétrique. Cependant cette centrosymétrie peut être « brisée » afin d'obtenir des propriétés non linéaires d'ordre deux. Différents moyens peuvent être utilisés afin de « briser » la centrosymétrie du verre. Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode du poling thermique. Différents travaux ont montré qu'il était possible d'obtenir un signal de seconde harmonique en utilisant le poling thermique [2,3,4]. Ces travaux ont montré que ce traitement induit la migration d'ions mobiles dans le matériau vitreux créant ainsi un champ électrique interne. L'interaction entre

ce champ électrique interne et la susceptibilité $\chi^{(3)}$ du matériau permet d'obtenir des propriétés d'optique non linéaire d'ordre deux.

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{int}$$

Comme le montre l'équation ci-dessus le $\chi^{(2)}$ est proportionnel à 3 fois le $\chi^{(3)}$ du matériau. Les verres à base de TeO_2 présentant de forts $\chi^{(3)}$ représentent alors des matériaux prometteurs pour des applications d'optique non linéaire d'ordre 2.

Lors du traitement de poling thermique un changement structural est attendu car la migration d'ions mobiles lors du traitement de poling thermique engendre une couche appauvrie en ions mobiles. L'étude structurale des verres à base d'oxyde de tellure est alors primordiale.

Les travaux de cette thèse ont pour objectif de générer et d'expliquer le phénomène de génération de seconde harmonique dans des verres à base de TeO_2 . Afin d'atteindre cet objectif des caractérisations optiques non linéaires et des caractérisations structurales ont été menées dans le but de mettre en évidence une corrélation entre la structure du matériau et la génération de seconde harmonique obtenue.

Afin d'atteindre cet objectif trois systèmes ont été étudiés : $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. Ces matériaux présentent des stabilités thermiques permettant le traitement de poling thermique ainsi que des différences structurales significatives. Ces différences structurales rendent possible l'étude de l'influence de la structure sur le comportement sous traitement de poling thermique.

Les matériaux choisis ont été polés à l'Institut des Sciences Moléculaire de Bordeaux. Les caractérisations optiques non linéaires ont également été effectuées dans ce laboratoire. Pour ces caractérisations une approche multi-échelle a été effectuée avec dans un premier temps des caractérisations par la méthode des franges de Maker permettant d'obtenir des informations sur le signal généré à l'échelle macroscopique. Ensuite, de l'imagerie $\mu\text{-GSH}$ a été utilisée afin d'obtenir la répartition du signal à l'échelle microscopique.

Au sein du laboratoire IRCER à Limoges, les différentes caractérisations structurales comme la spectroscopie de diffusion Raman, l'imagerie Raman ou encore la réflectivité spéculaire ont été effectuées afin de mettre en évidence d'éventuelles modifications structurales. Les caractérisations électriques ont également été effectuées au sein de ce laboratoire afin d'identifier les porteurs de charge présents dans nos matériaux.

Ce manuscrit s'articulera autour de quatre chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art. Il contient une introduction à l'optique non linéaire pour ensuite se focaliser sur les travaux effectués permettant la génération de seconde harmonique dans différents types de verres comme les verres de silice, les verres riches en alcalin et les verres à base de TeO_2 . Enfin des études structurales sont présentées sur différents systèmes à base de TeO_2 présentant des propriétés favorables au poling thermique.

Le second chapitre présente la méthode de synthèse utilisée pour les compositions étudiées lors de ces travaux : $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$

Ensuite, les différentes techniques de caractérisations utilisées lors de ces travaux sont présentées.

Le troisième chapitre présente les différentes caractérisations physiques effectuées avant le traitement de poling thermique. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet d'obtenir les

températures caractéristiques du verre. L'étude par spectroscopie UV-Visible permet d'observer l'évolution de la transmission des différentes compositions étudiées. Ensuite, une analyse en température par diffraction des rayons X est présentée afin d'identifier les phases cristallisant dans les matériaux étudiés. Puis une étude de l'influence de l'ajout de Na_2O sur la structure du matériau par spectroscopie Raman est présentée. Un départ d'ions Na^+ étant attendu lors du traitement de poling thermique, il est important d'identifier les changements structuraux induits par l'ajout de Na_2O dans le matériau. Ce chapitre décrit également l'étude structurale des différentes compositions choisies afin de mettre en évidence les différences structurales. En effet, les compositions choisies présentent des structures différentes avec une composition comportant des ponts Te-O-Te, une composition comprenant des ponts Te-O-Ge et enfin une dernière composition ayant du ZnO permettant de « dépolymériser » la matrice vitreuse.

Le quatrième chapitre se concentre sur l'étude du comportement des matériaux sous poling thermique. Les caractérisations d'optique non linéaire sont présentées. Dans un premier temps la méthode des franges de Maker est présentée. Ces résultats permettent d'obtenir des informations sur la géométrie du signal généré à l'échelle macroscopique ainsi que sur l'origine du signal observé. Ensuite, l'échelle microscopique est sondée grâce à l'imagerie μ -GSH. Ensuite, différentes caractérisations permettant de lier le signal de seconde harmonique observé à un changement structural sont utilisées. Une approche par imagerie Raman puis par réflectivité spéculaire permettra d'obtenir une information structurale à deux échelles différentes. Puis un profil des éléments présents en surface est effectué par Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS). Enfin, une étude des propriétés électriques par impédance complexe est présentée.

Chapitre 1 : État de l'art

Le verre est un matériau isotrope ce qui veut dire qu'il possède des propriétés identiques quelle que soit la direction d'observation. Cette isotropie implique la centrosymétrie du matériau. Cette centrosymétrie empêche la génération de seconde harmonique (GSH) dans les matériaux vitreux. Dans ce chapitre, une introduction à l'optique linéaire sera présentée puis les différents moyens de briser la centrosymétrie d'un verre afin d'obtenir une génération de seconde harmonique. Enfin, des études effectuées sur différents types de verres seront présentées afin d'observer les différences de comportement entre les différents types de verres. Nous nous référerons à ses travaux afin de sélectionner plusieurs systèmes à étudier dans ces travaux de thèse.

1. Introduction à l'optique non linéaire

Il est important de comprendre comment les effets d'optique non linéaires ont lieu afin de pouvoir étudier les propriétés induites par le poling thermique. Cette partie du chapitre présente une introduction sur les phénomènes d'optique non linéaires.

1.1. Interaction lumière-matière et introduction de la polarisation

Afin de mieux comprendre les divers phénomènes mis en jeu dans la réponse non linéaire de second ordre, il est important d'expliquer ce qu'est l'optique non linéaire. Dans un premier temps une description de la lumière et de la matière sera présentée étant donné que le phénomène décrit ici traite de l'interaction lumière-matière.

La lumière est une onde électromagnétique qui peut être décrite par un champ électrique (E) et un champ magnétique (B). La direction de la propagation de la lumière est donnée par l'axe perpendiculaire à ces deux champs. Les équations de Maxwell permettent de décrire la propagation de cette onde. Dans le cas d'un verre, le champ magnétique ne sera pas pris en compte étant donné que son effet sur un médium diélectrique est considéré négligeable. Il ne reste donc que le champ électrique qui peut être écrit sous la forme suivant :

$$E(r, t) = E_0(e^{(ik.r - i\omega t)}) \quad (1)$$

Dans cette expression ω est la pulsation du champ électromagnétique et est aussi égal à $2\pi\nu$ (ν étant la fréquence), $\omega.t$ un terme de phase dépendant du temps et $k.r$ un terme de phase dépendant de l'espace, k est le vecteur d'onde qui indique la direction de la propagation de l'onde. Ce vecteur est égal à $2\pi n/\lambda$ avec n étant l'indice de réfraction et λ la longueur d'onde.

La matière est décrite comme composée d'atomes. Ces atomes sont constitués d'une charge positive (noyau) entourée d'un nuage de charges négatives (électrons). La combinaison de ces deux parties peut être assimilée à un dipôle qui est caractérisé par son moment dipolaire M . Ce moment dipolaire est un vecteur qui décrit la séparation des charges positive et négative. Dans le cas où aucun champ électrique extérieur est appliqué, le moment dipolaire est nul. Lorsqu'un champ électrique externe

est appliqué, il interagit avec les particules chargées. Généralement, le noyau se déplace dans la direction du champ électrique alors que les électrons se déplacent dans la direction opposée. La masse considérablement plus faible des électrons entraîne généralement un déplacement plus important que le noyau. Cette interaction cause une séparation qui peut être vue comme une déformation du nuage électronique. Cette déformation est caractérisée par les moments dipolaires microscopiques induits μ . Sous faible éclairage, les moments dipolaires microscopiques induits oscillent à la même fréquence que le champ électrique incident. La formation de moments dipolaires à l'échelle microscopique engendre l'apparition d'un moment dipolaire à l'échelle macroscopique qui est la somme de tous les dipôles microscopiques. Ceci est l'interaction lumière-matière classique. Cependant, dans le cas où le rayon lumineux incident est de forte intensité (de l'ordre des forces de cohésion atomiques), le nuage d'électrons oscille avec une plus grande amplitude. De ce fait le nuage électronique ne peut pas être décrit par une oscillation harmonique. Il est alors nécessaire de développer la polarisation résultante comme fonction du champ électrique local. Le moment dipolaire microscopique induit est alors écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\mu_{ind}(\omega) &= \mu^{(1)}(\omega) + \mu^{(2)}(\omega) + \mu^{(3)}(\omega) + \dots \\ &= \alpha F(\omega) + \beta F(\omega)F(\omega) + \gamma F(\omega)F(\omega)F(\omega) + \dots\end{aligned}\quad (2)$$

Avec α étant la polarisabilité moléculaire de premier ordre et β et γ étant respectivement les polarisabilités moléculaires d'ordre deux et trois qui décrivent la polarisation non linéaire induite. F exprime le champ local. Quant au terme (ω) , il exprime la fréquence de l'onde électromagnétique incidente. Dans un souci de clarté le terme (ω) ne sera pas écrit dans une majorité des expressions. Il est cependant important de comprendre que ce terme est implicite et que la polarisabilité est dépendante de la fréquence. Il nous faut maintenant définir le champ local F afin de mieux décrire les interactions présentes à l'échelle microscopique. A cette échelle, le champ local n'est pas complètement égal au champ électrique E du faisceau incident dû aux interactions entre dipôles. Afin de prendre en compte ces différentes interactions entre les dipôles voisins il est nécessaire d'introduire un facteur de champ local noté f . L'approximation de Lorentz-Lorentz [5] permet communément d'obtenir ce facteur. Le champ local peut être écrit de la façon suivante :

$$\vec{F} = f\vec{E} \quad (3)$$

La polarisation à l'échelle macroscopique peut être décrite comme la somme de tous les moments dipolaires induits à l'échelle microscopique. La polarisation du matériau à l'échelle macroscopique peut donc être décrite par l'expression suivante :

$$P = \varepsilon_0[\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots] \quad (4)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide, $\chi^{(1)}$ la susceptibilité linéaire, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ les susceptibilités non linéaires d'ordre deux et trois et E le champ électrique. Le domaine de l'optique non linéaire consiste à étudier le comportement de la lumière dans un médium non linéaire.

Les termes liés aux effets non linéaires de second ordre sont la polarisabilité de second ordre à l'échelle microscopique et la susceptibilité de second ordre pour l'échelle macroscopique. Dans un système contenant N oscillateurs, les deux termes peuvent être liés :

$$\chi^{(2)} = Nf\beta \quad (5)$$

Avec N étant la densité de nombre et f le facteur de champ local. β et $\chi^{(2)}$ sont des tenseurs de rang 3 contenant 27 composantes dans une matrice de 3x3x3. Dans cette étude seules les propriétés non linéaires du second ordre sont étudiées. Ce travail se concentre sur le terme $P^{(2)}$ qui varie de façon quadratique avec le champ électrique. Ce terme est aussi appelé polarisation quadratique et peut être écrit de la façon suivante :

$$P^{(2)} = \chi^{(2)}EE \quad (6)$$

Ce qui est équivalent à :

$$P_i^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k \quad (7)$$

Où ijk fait référence aux coordonnées Cartésiennes (x, y et z). $P_i^{(2)}$ est une composante du vecteur de polarisation, E_j et E_k des composantes du vecteur du champ électrique et $\chi_{ijk}^{(2)}$ les termes du tenseur de rang 2.

L'expression suivante est l'expression (7) développée :

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ E_y E_z \\ E_z E_y \\ E_z E_x \\ E_x E_z \\ E_x E_y \\ E_y E_x \end{bmatrix} \quad (8)$$

Dans le cas de la génération de seconde harmonique la relation suivante est vérifiée $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$. Le tenseur restant invariant lorsque j et k sont permutés, il peut être simplifié et écrit avec une matrice de 3x6. Dans le cas de la génération de seconde harmonique (GSH) un autre formalisme est utilisé pour représenter le tenseur de la susceptibilité. Ce formalisme est le tenseur d_{ijk} qui est égal à $\chi_{ijk}^{(2)}/2$. Ce tenseur est généralement noté d_{il} où lorsque $i = 1$ correspond à l'axe x, $i = 2$ à l'axe y et $i = 3$ à l'axe z. L'indice l prend des valeurs allant de 1 à 6 correspondant à différents axes j et k. Le tableau 1 montre les correspondances entre l et jk.

<i>l</i>	1	2	3	4	5	6
<i>jk</i>	xx	yy	zz	yz = zy	xz = zx	xy = yx

Tableau 1 : correspondance l et jk

L'équation (8) peut donc être réécrite de la manière suivante :

$$\begin{bmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2(E_y(\omega)E_z(\omega)) \\ 2(E_x(\omega)E_z(\omega)) \\ 2(E_x(\omega)E_y(\omega)) \end{bmatrix} \quad (9)$$

1.2 Effets de symétrie sur le tenseur $\chi^{(2)}$

Des propriétés spécifiques du tenseur $\chi^{(2)}$ sont liées aux symétries. Les différents types de symétrie sont la symétrie de permutation, symétrie d'inversion du temps et la symétrie d'espace. Les deux premières symétries sont des propriétés fondamentales de la susceptibilité alors que la symétrie d'espace est liée au médium non linéaire. Afin d'illustrer l'importance de la symétrie, le cas du verre (medium centrosymétrique) est intéressant. Un médium centrosymétrique possède un centre d'inversion. Le principe de Neumann [2] déclare que si un médium est invariant après certaines opérations de symétrie, ses propriétés physiques doivent l'être également. Considérant ce principe, le champ électrique E doit être égal à $-E$ et la polarisation P égale à $-P$. Précédemment, le terme $P^{(2)}$ a été décrit comme suit : $P^{(2)} = \chi^{(2)}EE$. D'après le principe de Neumann, cette expression est équivalente à $-P^{(2)} = \chi^{(2)}(-E)(-E)$ ce qui donne $\chi^{(2)}$ égal à zéro. En utilisant ce principe, il est possible d'évaluer l'influence d'une opération de symétrie sur un terme du tenseur. Ceci permet également d'illustrer la raison pour laquelle aucun effet non linéaire d'ordre deux est observé dans les verres.

2. Origine des propriétés d'optique non linéaire d'ordre deux dans les verres

Comme montré précédemment, les effets d'optique non linéaire de second ordre ne sont pas observés dans les verres. Néanmoins, le poling thermique permet d'induire un fort champ électrique interne E_{int} dans la matrice vitreuse dans la région appauvrie en cation. La présence de ce champ électrique interne permet de briser la centrosymétrie du verre ce qui engendre un phénomène électro-optique appelé Electric Field Induced Second Harmonic (EFISH). L'interaction entre les susceptibilités d'ordre trois $\chi^{(3)}$ et le champ électrique interne induit par poling thermique génère le phénomène de seconde harmonique. La susceptibilité d'ordre deux peut être alors écrite de la façon suivante :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{int} \quad (10)$$

Le verre n'appartient alors plus au groupe ponctuel C_1 , mais appartient maintenant au groupe $C_{\infty v}$. Étant donné que le champ électrique agit comme un axe de rotation d'ordre infini. Le verre possède maintenant un nombre infini de miroirs plans qui incluent le champ électrique. Le tenseur $\chi^{(2)}$ peut alors être écrit de la façon suivante :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

L'origine du signal de seconde harmonique peut être due à la réorientation d'un dipôle ou au champ électrique statique. Afin de déterminer quelle est l'origine de ce signal il est intéressant d'étudier le rapport d_{33}/d_{31} . Dans le cas d'une réorientation d'un dipôle, ce rapport augmente lorsque l'orientation augmente. Dans le cas d'une champ électrique statique ce rapport est égal à 3.

Comme vu dans l'équation (9) deux facteurs jouent pour obtenir un fort $\chi^{(2)}$ dans un verre. Le premier facteur est le $\chi^{(3)}$ du matériau. Celui-ci est intrinsèque au matériau utilisé. Les verres à base d'oxyde de tellure présentent un fort $\chi^{(3)}$ en faisant des bons candidats pour des applications en optique non linéaire d'ordre deux. Le second paramètre est lié à la présence d'espèces mobiles dans le verre. Pour obtenir un fort champ électrique il est nécessaire d'obtenir une importante déplétion d'alcalin et qu'elle soit concentrée sur une couche de faible épaisseur. Les paramètres et conditions de poling comme la nature des électrodes, l'atmosphère, la durée du traitement ou encore l'intensité du champ électrique appliqué sont importants pour contrôler l'épaisseur de la couche de déplétion.

2.1. Conditions d'accord de phase

Plusieurs paramètres doivent atteindre des conditions d'accord de phase pour être effectif. Ces phénomènes reposent sur l'interaction de deux ondes ayant des fréquences différentes. Dans un médium les deux ondes vont se propager à deux vitesses différentes et ce médium aura donc deux indices de réfraction n_ω et $n_{2\omega}$. Dans le cas du doublage de fréquence, comme c'est le cas pour la GSH, l'intensité du signal est alors dépendante de ces deux indices et de la différence de magnitude des deux vecteurs d'onde (k), donnée par :

$$\Delta k = k_2 - 2k_1(12)$$

Dans le cas où les deux ont des interférences constructives, ce qui implique que le médium est non dispersif ($n_\omega = n_{2\omega}$), alors Δk est nul et le transfert est optimal. Dans ce cas-là les conditions d'accord de phase sont alors atteintes.

Lorsqu'il n'y a pas d'accord de phase, le milieu est dispersif ($n_\omega \neq n_{2\omega}$) les deux ondes se propagent à différentes vitesses, les contributions ne s'ajoutent pas de façon constructive. Ces interférences entre les deux ondes induisent une oscillation de l'amplitude du signal de seconde harmonique.

Les conditions d'accord de phase peuvent être obtenues dans les cristaux non linéaires en jouant sur la biréfringence du cristal qui permet d'éliminer le décalage de phase. Une autre technique pouvant être utilisée est la quasi-accord de phase [5-7]. Cette technique peut être utilisée pour les verres du fait de l'impossibilité d'utilisation des propriétés de biréfringence. Dans ce cas, l'accord de phase complet n'est pas atteint mais il est possible d'obtenir une haute conversion en faisant un ordre périodique de couches non linéaires actives. Dans les cristaux, le signal va alors varier suivant le trajet de la lumière. Cette configuration est obtenue grâce à un poling périodique qui peut être effectué de deux façons différentes par (I) effacement local de la zone polée et par (II) l'utilisation d'une électrode structurée périodiquement.

Afin de comprendre comment élaborer un verre polé périodiquement, il est nécessaire de définir la notion de longueur cohérente. En optique non linéaire la longueur cohérente correspond à la longueur sur laquelle la différence de phase des deux ondes est égal à π . La longueur cohérente est écrite de la façon suivante :

$$L_c = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right| (13)$$

Il ne faut pas confondre cette longueur cohérente avec la longueur cohérente utilisée en optique qui permet de quantifier le degré de cohérence temporelle sur laquelle la cohérence diminue de manière significative.

Lorsqu'un cristal ou un verre est élaboré, la longueur de la période devrait être égal à la longueur cohérente. Lorsque ceci est vrai, l'intensité du signal de seconde harmonique augmente au fur et à mesure du temps mais pas aussi rapidement que dans des conditions d'accord de phase.

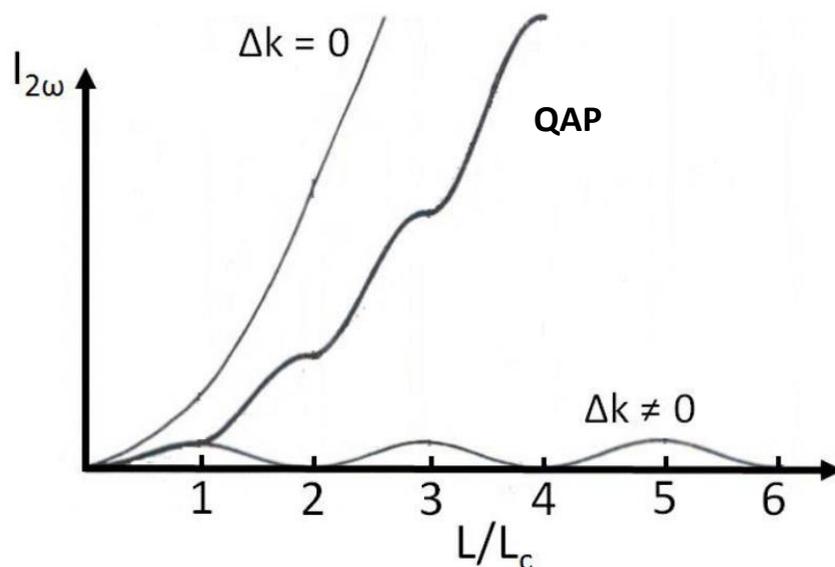


Figure 1 Représentation de l'évolution de l'intensité $I_{2\omega}$ en fonction de la longueur L du médium

La figure 1 représente les trois différents cas : accord de phase ($\Delta k = 0$), quasi-accord de phase (QAP) et non accord de phase ($\Delta k \neq 0$). Le graphe est tracé en fonction de L/L_c où L est la distance sur laquelle la lumière se propage dans le médium.

Maintenant que les principes des effets d'optique non linéaires ont été présentés. Il est intéressant de voir comment ils s'appliquent dans le cas de certains verres. Les premiers verres à avoir été polés thermiquement sont les verres de silice. Leur comportement sous poling thermique a été étudié de façon intensive. Nous allons donc maintenant présenter les différentes études effectuées sur les verres de silice afin de comprendre leur comportement lors du poling thermique.

2.2. Briser la centrosymétrie d'un verre

Les verres sont des matériaux amorphes ce qui veut dire qu'ils ne présentent pas une structure possédant un ordre à longue distance. Cette nature amorphe implique que ces matériaux sont parfaitement centrosymétriques. Un milieu est dit centrosymétrique lorsqu'il possède un centre d'inversion. La présence d'un tel centre d'inversion rend impossible pour le matériau de présenter certaines propriétés comme des propriétés optiques non linéaires de second ordre. Ces propriétés peuvent être induites si la centrosymétrie du verre est brisée. Différentes techniques peuvent être utilisées afin de briser cette centrosymétrie. Ces différentes techniques vont être présentées dans cette partie.

2.2.1. Cristallisation

Une des façons de briser la centrosymétrie d'un verre est de faire croître des cristaux non centrosymétriques au sein du verre. La croissance de ces cristaux doit être contrôlée afin de ne pas perdre la transparence du verre. On forme alors une vitrocéramique. L'obtention de cristaux non centrosymétriques permet l'obtention d'un signal de seconde harmonique. Comme le montre le travail de Kim et al. [8] il est possible d'obtenir un signal de seconde harmonique à partir de vitrocéramiques.

Dans leurs travaux, ils synthétisent une vitrocéramique à partir d'un verre du système $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ dans lequel ils font cristalliser une phase cubique centrée. La légère distorsion de la structure cubique pourrait être à l'origine de la génération de seconde harmonique observée.

Vigouroux et al. [9] ont également observé un signal de seconde harmonique généré lors de l'obtention de vitrocéramiques transparentes pour des verres à base de SiO_2 dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{O}$.

2.2.2. Poling optique

Le poling optique utilise un laser intense afin d'irradier un échantillon vitreux. Avec cette technique, un champ électrique est appliqué sur le matériau sans contact direct grâce au laser. Le poling optique est un effet photo-induit qui est basé sur l'effet photogalvanique. Ce phénomène permet l'apparition d'un courant à l'intérieur d'un milieu homogène éclairé. La non-linéarité mesurée dans les verres polés optiquement est relativement basse (de l'ordre de 10^{-3} pm/V) mais cette technique présente l'avantage d'obtenir un champ électrique s'assemblant de façon spontanée ce qui permet d'obtenir des conditions d'accord de phase. Ceci est important et sera décrit plus en détail plus tard dans ce chapitre.

2.2.3 Poling thermique

Le poling thermique a été développé à la fin des années 1960 par Wallis et Pomerantz [10]. Le principe de cette technique est de placer l'échantillon vitreux entre deux électrodes dans une cellule de poling à atmosphère contrôlée (air, argon, azote...). L'ensemble est ensuite chauffé à une température inférieure à la température de transition vitreuse du verre. Ensuite un fort champ électrique continu est appliqué sur l'échantillon lorsque la température est homogène dans la cellule de poling.

La hausse de la température permet d'augmenter la mobilité des charges présentes dans l'échantillon (principalement des cations alcalins et alcalino-terreux). La différence de potentiel est alors appliquée entre les deux électrodes. Celle-ci pousse les cations à migrer vers la cathode ce qui engendre une séparation des charges dans le matériau polé. Cette migration cause la formation d'une zone appauvrie en cations du côté de l'anode. Cette couche appauvrie a une épaisseur de l'ordre de quelques microns et peut varier en fonction de la nature du verre ainsi que du type de poling (anode bloquante ou non bloquante). Cette zone possède alors des charges négatives ayant pour origine des atomes d'oxygène non pontants.

L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante. Ce n'est que lorsque l'échantillon a refroidi que le champ électrique appliqué est enlevé. Les charges sont alors « gelées » dans la matrice vitreuse ce qui engendre un fort champ électrique à la surface de l'anode. La direction du champ électrique statique induit par le poling possède une direction opposée au champ électrique appliqué lors du poling thermique.

Cette technique permet d'obtenir des propriétés non linéaires de second ordre plus intense que le poling optique tout en gardant la nature vitreuse du matériau. C'est donc cette technique qui sera utilisée dans ces travaux de thèse.

3. Génération de seconde harmonique dans les verres de Silice

La première mesure de signal de seconde harmonique dans des verres de silice a été effectuée par Myers [11,12] en 1991. Le but de l'expérience était de polariser un film polymère déposé sur un substrat en verre. L'auteur a réalisé que le traitement avait un effet sur le substrat. Le signal mesuré lors de cette expérience était de 1pm/V [12]. Il a été remarqué que le champ électrique était dû à une couche de déplétion d'alcalin sous l'anode. Le poling des verres de silice a été étudié de façon approfondie par la communauté scientifique.

L'impact de différents paramètres (atmosphère, tension, électrodes, temps) du traitement de poling thermique a été étudié [13]. La variation de ces paramètres a montré qu'il était possible de contrôler la taille de la couche non linéaire, son intensité et sa position dans l'échantillon. La technique de caractérisation utilisée afin de mesurer le signal de seconde harmonique est la méthode des franges de Maker. La position quant à elle peut être déterminée par imagerie micro-GSH, gravure à l'acide ou encore par SIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy). Ces études permettent de mieux décrire les mécanismes mis en jeu lors du poling thermique et de prédire les propriétés d'optique non linéaire obtenues après traitement. Quiquempois et al. ont montré que l'intensité du signal généré dépendait fortement de la tension appliquée lors du traitement de poling [14]. Dans ce travail, un verre Infrasil 301® a été polé. Cette étude montre qu'il existe une tension seuil ainsi que la dépendance linéaire de la racine carrée du signal de seconde harmonique avec la valeur de tension appliquée lors du traitement. Dans ce verre, une forte réponse de seconde harmonique et une couche de déplétion de 5 µm ont été mesurées.

Cette étude est d'une grande importance dans la compréhension du poling thermique étant donné que les auteurs proposent un modèle qui correspond et explique les observations effectuées. Ce modèle est plus large que les précédents qui ne prenaient en compte que la migration des cations pour estimer la réponse non linéaire induite dans le verre. Ces études précédentes étaient limitées étant donné qu'ils ne considéraient que peu de porteurs de charge avec des conditions limitantes strictes et donc correspondant seulement à des cas spécifiques. Le modèle proposé par Quiquempois et al. prenait en compte les dissociations de charge ainsi que les recombinaisons ou encore l'effet de la chauffe sur la mobilité des espèces dans le matériau. Ils ont ensuite appliqué et adapté le modèle proposé par Proctor et Sutton [4] au poling thermique afin d'évaluer la distribution des charges dans un verre auquel a été appliqué un champ électrique. A partir de ceci, une expression du champ électrique en fonction de la distance de l'anode a pu être obtenue.

Le verre de silice dans cette étude est particulier. En effet, c'est un verre de silice qui contient majoritairement des cations alcalins et une faible teneur en impuretés OH. Le rôle de ces impuretés a été étudié par Dussauze et al. [13] et il a été prouvé qu'elles ont une importance dans les propriétés post-poling. Dans le tableau 2, les impuretés des trois verres utilisés dans l'étude de Quiquempois et al. sont présentées.

Le traitement de poling thermique utilisé est le même pour les trois verres : 90 min, 300°C, 5kV. Les trois verres étudiés présentent une contribution EFISH cependant les franges de Maker obtenues après poling sont différentes.

Impuretés (ppm)	Infrasil®	Suprasil 2B®	Suprasil 300®
OH	≤ 8	≤ 1000	≤ 1
Na	1	≤ 0.01	≤ 0.01
Li	1	≤ 0.001	≤ 0.001
K	0.8	≤ 0.01	≤ 0.01

Tableau 2 Teneur en impuretés dans différents verres de silice [13]

Chacun des verres Suprasil® ont montré des franges de Maker complexes avec plusieurs franges. En outre, dans ces verres, le champ électrique et le $\chi^{(2)}$ sont moins élevés. Ceci peut être expliqué par une couche de déplétion d'ions alcalins plus importante ainsi que par une contribution non négligeable du verre massif. La faible teneur en ions alcalins rend nécessaire la propagation à travers le verre de la couche appauvrie en ions afin de pouvoir filtrer la tension appliquée. Dans l'Infrasil® la concentration en alcalins étant plus élevée (10^{23} ions/m³), une zone appauvrie en alcalins de 1 μ m donne un champ électrique d'environ 10^9 V/m (donc $10^3 - 10^4$ C/m³). Pour les verres Suprasil®, le nombre d'alcalins disponibles est grandement inférieur (10^{-2} ppm), la densité de charge maximale est de 10^2 C/m³, deux ordres de grandeur plus bas que dans le verre d'Infrasil®, exigeant ainsi une épaisseur deux fois plus grande pour bloquer le champ électrique. Ceci conduit alors à une réponse du signal de seconde harmonique plus faible, de deux ordres de grandeur.

La contribution du massif peut être prédite de façon théorique en suivant la condition du potentiel-zéro, la distribution à travers l'échantillon comme sur la figure suivante avec les coefficients $\chi^{(2)}$ de la couche appauvrie et du massif étant respectivement positifs et négatifs[15].

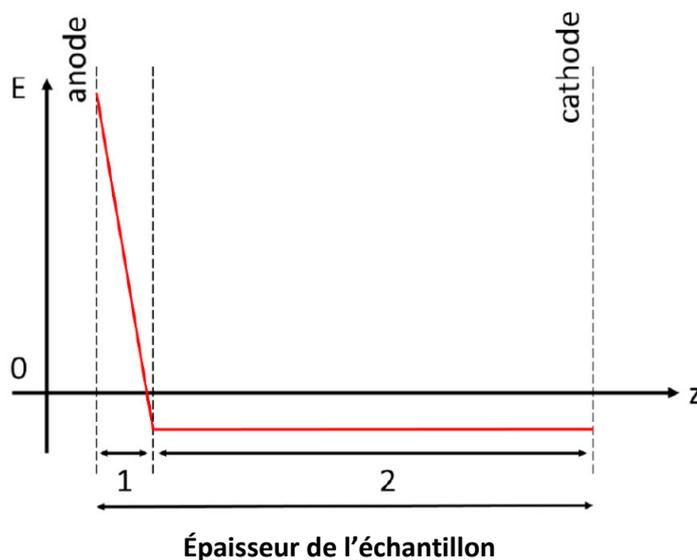


Figure 2 Évolution du champ électrique dans un échantillon polé. La première zone correspond à la zone appauvrie en cation, la seconde au massif

Comme dit précédemment, la tension, la température ainsi que les impuretés influencent directement les propriétés post-poling. Par exemple, il est montré dans la littérature que le poling peut être effectif sur des couches allant de quelques microns à une centaine de microns [16,17] et ceci dépend des paramètres (température, tension, atmosphère) et de la matrice vitreuse utilisés lors du traitement.

Grâce à toutes ces études, le poling thermique des verres à base de SiO_2 est compris de façon approfondie. Les paramètres importants permettant d'avoir un bon contrôle des propriétés post-poling ont été identifiés. Des verres ayant des compositions plus complexes ont alors été étudiés par la suite. Ces verres sont présentés dans la prochaine partie.

On rappelle que les charges dans le verre sont incitées à migrer avec l'application d'un champ électrique en température. Ces charges sont principalement des cations alcalins et alcalino-terreux. Des verres dans lesquels sont ajoutés des alcalins ont donc été étudiés.

4. Poling thermique de verres riches en alcalins

Comme vu dans la partie précédente, la conduction des cations est d'une grande importance dans la création d'un champ électrique statique dans le verre. En raison de leur forte conductivité ionique, les verres riches en alcalins devraient présenter des changements supplémentaires directement liés à la migration des cations. Le poling thermique sur des verres riches en alcalins a été principalement étudié pour deux applications : (I) liaison anodique pour des applications en microélectronique [18] et (II) poling de verres pour les propriétés d'optique non linéaire [19]. Ces deux communautés ont essayé de décrire les mécanismes mis en jeu pendant le poling thermique mais n'ont pas réussi à se mettre d'accord sur la description des charges impliquées, notamment la nature des charges négatives. Carlson et al. [20-22] ont donné une première description en 1974 des mécanismes mis en jeu lors d'un traitement de poling thermique lequel est toujours considéré comme référence aujourd'hui. Dans ces travaux, la polarisation des verres a été étudiée et il a été démontré l'apparition d'une couche appauvrie en alcalins sous l'anode. Différents mécanismes ont été proposés suivant les conditions de poling : en utilisant une électrode bloquante ou une électrode ouverte. Lorsqu'une électrode bloquante est utilisée il ne peut pas y avoir de charges supplémentaires injectées dans le verre, par conséquent les espèces se déplaçant lors du traitement viennent de la matrice vitreuse. Lorsqu'une électrode ouverte est utilisée l'injection d'espèces provient de l'atmosphère extérieure.

Il est important de noter qu'il est presque impossible d'atteindre des conditions d'électrode complètement bloquante. On considère l'électrode bloquante si aucune espèce ne peut être injectée dans le verre à partir de l'extérieur. Néanmoins, des échanges peuvent se produire entre le verre et l'atmosphère par départ d'espèces présentes dans le verre. Lors de ses travaux, Carlson a montré qu'après la formation de la couche appauvrie en alcalins, la tension appliquée est efficacement appliquée sur cette zone appauvrie.

Le champ électrique formé peut atteindre des valeurs tellement fortes qu'une rupture diélectrique peut avoir lieu dans la région épuisée en alcalins. Étant donné qu'il n'y a pas de rupture électrique il est nécessaire de prendre en compte les mécanismes de compensation. Carlson émet l'hypothèse que lorsqu'il y a un départ d'un cation, les espèces négatives migrent vers l'anode afin de compenser les charges. La zone appauvrie peut être vue comme contenant une grande quantité d'oxygènes non pontants. Le champ électrique de cette région étant assez fort, ces oxygènes non pontants sont dissociés et se déplacent vers l'anode.

Différents scientifiques s'accordent sur la création de la zone appauvrie en alcalins et l'injection de charges positives du côté de l'anode. Le processus peut être décrit comme un échange ionique assisté par un champ électrique. Deux mécanismes principaux ont lieu lors du poling :

- Une compensation par le matériau lui-même par le réarrangement du réseau + déplacement de charge négatives [23]
- Une compensation basée sur l'échange ionique [24]

Le mécanisme de compensation est illustré sur la figure 3.

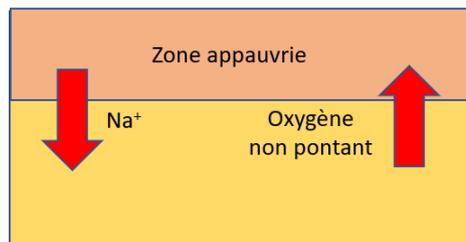


Figure 3 Schéma du mécanisme de compensation

Pendant il y a toujours débat sur la nature des charges négatives qui se déplacent dans le verre. Certains travaux [25] suggèrent un déplacement d'électrons alors que d'autres [26] suggèrent un déplacement d'oxygènes non pontants. La présence d'une couche appauvrie en oxygène après poling thermique a été démontrée par mesures NMR [27] ainsi que par analyse par faisceau d'ions [28]. Des études des réarrangements structuraux approfondies et la nécessité d'équilibre de charge a mis en évidence un déficit en oxygène dans la région de l'anode après poling [14,29-33]. Ces études ont mis en évidence, par spectroscopie vibrationnelle, des changements structuraux dans la zone proche de l'anode et ont permis de mieux comprendre le mécanisme de migration de charge dans les verres oxydes contenant des alcalins. Par exemple, lorsqu'un verre de type soda-lime est polé, le départ d'alcalins en dessous de l'anode entraîne une modification de la structure. En effet, elle passe d'un réseau contenant des tétraèdres SiO_4 avec un oxygène non pontant à un réseau contenant des tétraèdres SiO_4 sans oxygène non pontant. Il est alors remarqué que la structure du verre polé est plus proche d'un verre pur de silice [33]. De façon similaire, dans les verres phosphates aluminosodiques, la connectivité du phosphate augmente après le poling [33]. Ces résultats indiquent de façon indirecte le rôle de l'oxygène dans le processus de compensation et que les échanges qui ont lieu dans le verre peuvent être assimilés à des réactions d'oxydation-réduction.

Comme dit précédemment, d'autres auteurs décrivent les réactions prenant place lors du poling thermique comme étant purement électronique. Le rôle de la conductivité électronique lors du poling a été étudié précédemment [32,33] avec des verres contenant des particules d'argent. Ce paramètre a aussi été étudié dans des verres de phospho-silicates bioactifs [34] contenant 50% de sodium et calcium. Ces travaux montrent un désaccord avec les travaux expliquant la compensation par le mouvement d'oxygènes dans le réseau vitreux. Dans ces travaux, il est supposé que le courant est transporté par des électrons étant donné qu'ils observent une fluctuation dans leurs mesures de courant, qui est un signe d'un processus de relaxation qui pourrait permettre d'empêcher la rupture diélectrique. De plus, ils n'observent pas de mouvement d'ions oxygène. Dans ces travaux il a aussi été

montré que les électrons sont originaires des nanoparticules de métal et qu'ils sont seulement émis lors de la présence d'un champ électrique. Ces électrons dérivent alors vers le côté de l'anode.

Dans les travaux utilisant des verres bioactifs, il a été montré que la zone appauvrie en alcalins est créée dans un laps de temps plus court que la résistance du matériau. L'hypothèse a été faite que lorsque le sodium migre, le champ électrique interne créé est de l'ordre de la tension de rupture. Une tension aussi élevée est suffisante pour rendre les électrons mobiles dans le réseau vitreux et ainsi la compensation des charges négatives peut s'effectuer par extraction des électrons. Ceci engendrerait une baisse du champ électrique interne et permettrait donc une migration plus importante du sodium sans dépasser la tension de rupture. Plus récemment, Redkov et al [35] ont parlé des mécanismes de formation d'oxygène moléculaire pendant le poling thermique et ont proposé une nouvelle théorie. Leur travail est également en désaccord avec le déplacement d'anions d'oxygène dans le verre étant donné que cette migration d'oxygène ne devrait avoir lieu qu'à une température plus élevée, proche de la température de transition vitreuse du verre. Leur théorie dans ces travaux est que lorsqu'il y a migration d'alcalins, le champ électrique atteint une valeur assez élevée pour permettre aux oxygènes non pontants de se décharger engendrant la création d'électrons migrant vers l'anode. Lors du poling thermique, les radicaux peroxydes $\equiv \text{Si} - \text{O}^\bullet$ (où le point représente un électron non apparié et les trois lignes trois liaisons pontantes) sont formés par la rupture des liaisons de B-O-Si ce qui est accompagné de la libération d'un électron. Les contraintes mécaniques entre la région appauvrie et le reste du verre augmentent ce déformant le réseau et favorisant la polymérisation du réseau vitreux par la combinaison de ces radicaux peroxydes. Ceci peut engendrer la création d'oxygène moléculaire.

Beaucoup d'avancées ont été effectuées qui ont permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du poling thermique. Cependant le grand nombre de variables dans le processus et la réponse spécifique à la composition du verre au processus ont mené à des questions sur la méthode à utiliser pour les verres. Ces variables ont empêché la communauté scientifique d'établir un modèle universel pouvant décrire le processus pour tous les matériaux. Cependant ceci n'a pas empêché les chercheurs d'obtenir de bons résultats en utilisant le poling thermique sur des verres riches en alcalins.

Après cette présentation de quelques études concernant les verres riches en alcalins, nous allons nous intéresser à d'autres types de verres. Ces travaux de thèse s'inscrivant dans une problématique de recherche de l'IRCER concernant les verres à base d'oxyde de tellure, nous allons maintenant présenter des études issues de la littérature focalisées sur le comportement de ces verres de TeO_2 sous poling thermique. L'étude de ces travaux nous permettra de déterminer s'il existe une différence de comportement entre ces verres et les verres à base de silice présentés jusqu'à présent.

5. Poling des verres à base d'oxyde de tellure

Les verres à base d'oxyde de tellure possédant de fortes valeurs de $\chi^{(3)}$, ils se présentent comme candidats prometteurs pour le poling thermique. Comme le montre la figure 4 donnée par Dussauze et al. [13], ils possèdent la plus forte valeur parmi les verres oxydes.

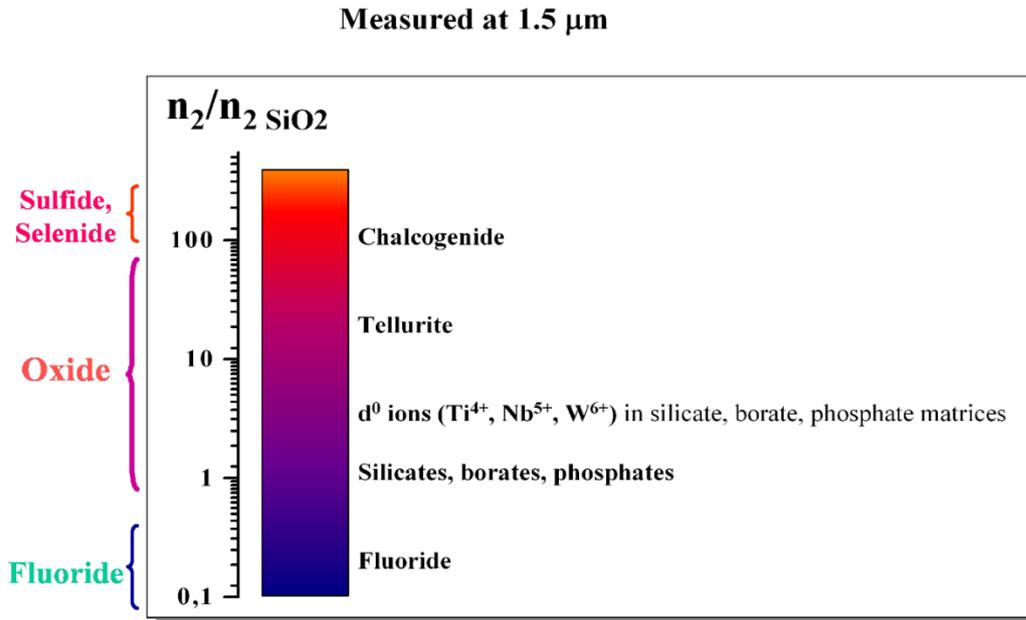


Figure 4 Classification de l'indice de réfraction non linéaire de différentes familles de verre [13]

L'indice de réfraction non linéaire est lié à la susceptibilité non linéaire d'ordre 3 ($\chi^{(3)}$) par la relation suivante :

$$n_2(\text{cm}^2/\text{W}) = \frac{\pi}{\epsilon_0 c^2 n_0^2} 10^4 \text{Re}(\chi^{(3)}(\text{esu}))$$

Cette figure montre que les verres de la famille des tellurites possèdent une susceptibilité non linéaire d'ordre 3 significativement plus élevée que les autres verres de type oxyde. Cette particularité des verres de TeO_2 en fait, théoriquement, des candidats idéaux pour le traitement de poling thermique. En effet, comme vu précédemment, si on considère l'origine du signal de seconde harmonique généré après poling thermique comme étant électro-optique alors la relation suivante est vérifiée :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{int}$$

Le terme $\chi^{(2)}$ étant dépendant du $\chi^{(3)}$ du matériau polé, plus le $\chi^{(3)}$ du matériau est élevé plus la susceptibilité d'ordre 2 obtenue après traitement de poling thermique sera élevée. Les verres à base d'oxyde de tellure possédant un fort $\chi^{(3)}$, ils devraient présenter de fortes valeurs de $\chi^{(2)}$ après poling thermique.

Historiquement, les systèmes $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ sont les premiers à avoir été étudiés dans le cadre du poling thermique [36-40]. Dans ces études une tension entre 4 et 5 kV a été appliquée. Les échantillons ont été chauffés entre 200 et 300°C. Aucune migration d'ions mobiles présents dans le système tels que Li^+ ou encore d'impuretés tels que Na^+ ou H^+ n'a pu être observée. Dans ces travaux, l'origine du signal de seconde harmonique a été attribuée à la réorientation des entités $[\text{TeO}_n]$, modifiant la répartition des doublets électroniques $5s^2$ hyperpolarisables. Aucune valeur de $\chi^{(2)}$ n'a été obtenue pour ces verres lors de ces travaux.

Par la suite, d'autres systèmes, tels que $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{MgO}$ [41,42], $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ [43] et $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}$ [44], ont été étudiés. Pour le premier système, une valeur de $\chi^{(2)}$ de 0.1 pm/V a été obtenue après avoir appliqué une tension de 4 kV pendant 20 minutes et chauffé l'échantillon à 280°C. Pour le système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$, une valeur plus élevée de 0.9 pm/V a été obtenue en appliquant une tension de 3 kV pendant 20 minutes et en ayant chauffé l'échantillon à 280°C [45]. L'épaisseur de la zone optiquement non linéaire de ce dernier système est de 27 μm ce qui représente une région relativement grande. Cette dernière étude a également montré une relation linéaire entre la température optimale de poling et la température de transition vitreuse T_g . Ceci laisse supposer qu'il existe une relation entre la relaxation structurale du réseau vitreux lorsque l'on approche de la température de transition vitreuse et le signal de seconde harmonique généré. La relaxation permettrait une réorientation des polyèdres TeO_4 et TeO_3 du réseau vitreux sous l'effet du champ électrique appliqué lors du traitement de poling thermique. Cette hypothèse soutient le modèle de réorientation des entités structurales décrit dans une partie précédente.

Toutefois, des études effectuées sur le système $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [46,47] mettent en évidence par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) la diffusion d'ions Na^+ vers la surface du verre en contact avec l'anode. Ces ions sont injectés par la présence de plaques de borosilicate utilisées afin de protéger le verre de la haute tension. Ce phénomène a également été observé pour des verres du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ [48,49] où une accumulation d'ions Na^+ a été mise en évidence par XPS à l'extrême surface anodique. Une composition particulière dans ce dernier système mentionné présente une susceptibilité d'ordre deux plus élevée que les autres. En effet, pour la composition molaire 80 $\text{TeO}_2 - 20 \text{WO}_3$ un $\chi^{(2)}$ égal à 2,1 pm/V a été obtenu dans les conditions de poling suivante : 250°C, 3 kV, 20 min. Cependant, il a été observé que le signal de seconde harmonique généré dans cet échantillon se relaxe après 15 jours ce qui représente un problème pour de futures applications. Il est également important d'émettre des réserves sur la valeur de $\chi^{(2)}$ obtenue dans ces travaux étant donné que cette valeur a été obtenue en effectuant une simulation sur une unique frange de Maker.

Dans d'autres études, les auteurs ont montré qu'il était possible que la génération du signal de seconde harmonique puisse être due à la migration de charges dans le matériau mais aussi à la réorientation d'entités polaires. En effet, dans le système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ [51], le poling thermique crée une accumulation d'ions Na^+ associée à un départ d'ions Zn^{2+} dans la région proche de l'anode. Il a été montré qu'il y avait également une rupture des liaisons Te-O formant le réseau vitreux par spectroscopie infrarouge.

Des études plus récentes se sont concentrées sur des compositions différentes. En effet, la composition molaire 70 $\text{TeO}_2 - 25 \text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - 5 \text{Sb}_2\text{O}_3$ a été étudié dans les conditions de poling suivantes : 4 kV pendant 1 heure [52]. Les valeurs de $\chi^{(2)}$ obtenues pour ce système sont comprises entre 0,2 et 0,33 pm/V en fonction de la température de poling utilisée. Ces valeurs sont plus élevées

que pour des verres de silice mais sont cependant plus faibles dans d'autres verres tellurites, notamment pour le système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$.

L'étude d'un autre système, $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ [53] a montré le rôle de lames de borosilicate insérées entre le verre et les électrodes de poling. En effet, il a été démontré que l'insertion de ces lames de borosilicate permettait la diffusion d'ions Na^+ à la surface anodique du verre et ainsi engendrait la génération d'un signal de seconde harmonique. Lorsque ces lames sont absentes, aucun signal ou un signal grandement erratique est alors observé pour les mêmes conditions de poling. Une étude de l'influence de la température a également été effectuée sur ce système. Le poling thermique a été réalisé avec deux paliers de température. La différence avec un traitement de poling thermique classique est que le premier palier s'est effectué à 20 – 30 °C au-dessus de la température de transition vitreuse du verre. Ce traitement a permis de doubler la valeur de $\chi^{(2)}$ mesurée. Dans cette étude les auteurs suggèrent que cette augmentation est due à une réorientation des entités asymétriques TeO_4 ou TeO_{3+1} permise par la relaxation structurale du réseau vitreux à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Cette augmentation peut également être due à la nucléation d'une phase non centrosymétrique au sein de la matrice vitreuse.

Des travaux plus récents au sein du laboratoire IRCER réalisés par Lasbrugnas et al. [48] ont concentré leur étude sur le système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$, celui-ci étant le système ayant montré une susceptibilité d'ordre trois élevée dans la littérature. Ces travaux ont montré qu'il était possible d'obtenir un signal de seconde harmonique pour la composition 85 $\text{TeO}_2 - 15 \text{WO}_3$. L'échantillon a été polé à 280°C pendant 1 heure avec une tension appliquée de 4 kV. Une valeur de $\chi^{(2)}$ relativement élevée a pu être obtenue : $\chi^{(2)} = 1,5 \text{ pm/V}$ ce qui se rapproche de la valeur de 2,1 pm/V trouvée dans des travaux précédents. Dans cette étude, les auteurs ont démontré qu'il n'y avait pas de changement structural significatif au niveau des deux surfaces de l'échantillon. Ceci indiquerait que l'origine du signal obtenu serait due à la réorientation de polyèdres TeO_4 dans le verre. Il a également été démontré par microsonde électronique une diffusion d'ions sodium, venant des lames de borosilicate utilisées, au niveau de la surface anodique. Des résultats similaires aux études précédemment effectuées sur le système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ ont donc été obtenus lors de ces études.

Ces différents travaux ont donc démontré qu'il était possible d'obtenir un signal de seconde harmonique en traitant les verres de TeO_2 par poling thermique. Il y a cependant encore des discussions quant aux mécanismes mis en jeu lors du poling thermique dans les verres à base d'oxyde de tellure. En effet, l'origine du signal de seconde harmonique n'est pas encore claire.

Après avoir étudié plusieurs travaux sur différents verres sous poling thermique nous pouvons nous attendre à ce qu'une migration des charges mobiles s'effectue à l'intérieur des verres. La migration de ces espèces mobiles implique que la conductivité des verres joue un rôle dans le processus. Nous allons donc maintenant présenter différentes études effectuées sur la conductivité des verres à base d'oxyde de tellure.

6. Conductivité des verres à base d'oxyde de tellure

Nous avons montré dans les paragraphes précédents la possibilité de l'existence d'une migration d'espèces mobiles au sein de l'échantillon lors du traitement de poling thermique. Il est alors intéressant de s'intéresser aux propriétés de conduction des verres à base de TeO_2 .

Dans un premier temps, nous nous intéressons à une étude effectuée au sein du laboratoire IRCER à Limoges par O. Noguera et al. [1]. Cette étude montre la présence d'électrons « délocalisés » au sein des chaînes de tellure. C'est une spécificité notable des verres à base d'oxyde de tellure. En effet, cette « délocalisation » peut influencer l'origine des porteurs de charge lorsque des phénomènes de conduction sont mis en jeu.

Pour ce qui est des propriétés de conduction des verres de tellure des études ont été effectuées sur différents systèmes contenant des alcalins : $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ [50] et $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{LiCl}$ [51]. Dans l'étude portant sur le système contenant du Na_2O , il a été montré que ces verres présentent un comportement en accord avec un transport d'ions utilisant un mécanisme interstitiel. Pour les verres du second système, contenant du Li_2O , il a été montré qu'il existe une forte conduction ionique dans ces verres. Une étude de la variation de la conductivité du verre en fonction de la composition a également été effectuée. Cette étude montre que la conductivité du matériau augmente avec l'augmentation de la quantité d'ions Li^+ . Les ions Li^+ sont donc essentiels à la valeur de conductivité du matériau.

Une étude a été effectuée sur des verres de tellure ne possédant pas d'ions mobiles. En effet, des verres purs de TeO_2 et des verres du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ ont été étudiés [52]. Dans cette étude il est montré qu'il n'y a pas de conductivité ionique et que la conductivité mise en jeu est électronique. Ceci donne lieu à des valeurs d'énergie d'activation plus faibles (0,33 eV) que pour un système comme $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ (1.06 eV).

La conductivité des verres du système $\text{TeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ [53] a été étudiée par Jayasinghe et al. et le comportement des verres de ce système est intéressant à noter. Des verres ont été synthétisés dans le système $2 \text{TeO}_2 - (1-x) \text{V}_2\text{O}_5 - x \text{Na}_2\text{O}$ avec $0 \leq x \leq 1$. Il a été montré qu'il existait deux régimes de conductivité dans ce système. La première région située à $0 \leq x \leq 0,4$ où la conductivité prédominante dans le verre serait de type électronique. La seconde région se situe à $0,6 \leq x \leq 1$ dans laquelle la conductivité ionique serait prédominante. Un régime intermédiaire a été observé pour des valeurs de x comprises entre 0,4 et 0,6. La figure 5 montre ce changement de régime observé dans cette étude.

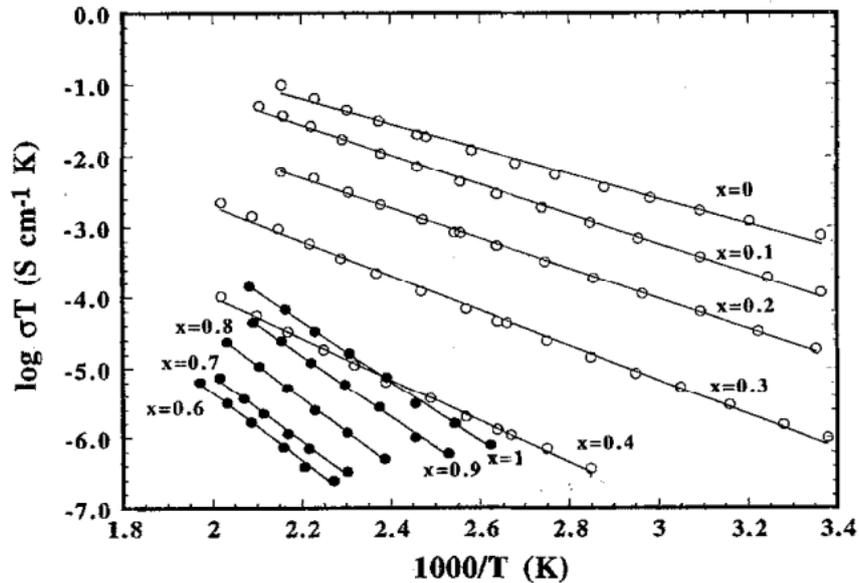


Figure 5 Graphe d'Arrhenius du système $2 \text{TeO}_2 - (1-x) \text{V}_2\text{O}_5 - x \text{Na}_2\text{O}$ de 25°C à 225°C . Les cercles vides montrent le domaine riche en V_2O_5 et les cercles pleins le domaine riche en Na_2O [53]

On remarque sur cette figure une différence significative entre les pentes des courbes observées lorsqu'on passe de $x = 0,4$ à $x = 0,6$. Ceci traduit un changement de la valeur d'énergie d'activation du matériau en fonction de la teneur en Na_2O . En effet, il a été montré que la teneur en ions mobiles affectait le type de porteurs de charges mis en jeu lors de la conduction dans le verre.

Ces différentes études montrent que deux types de conductivité peuvent avoir lieu dans les verres à base d'oxyde de tellure. Il est important de garder à l'esprit ces études pour la suite sachant que ces différents phénomènes peuvent entrer en compétition lors du poling thermique.

Les différents aspects liés au poling thermique des verres à base de TeO_2 ont été présentés dans les parties précédentes. La prochaine partie présente les différentes applications possibles pour les verres ayant été soumis au poling thermique.

7. Applications du poling thermique

Le poling thermique peut avoir des applications dans divers domaines comme pour les composants microélectroniques, l'électro-optique, le renforcement de réactivité de surface ou encore le changement de propriétés mécaniques.

7.1 Électro-optique

Après avoir effectué le poling thermique sur un verre, des changements ont lieu qui peuvent affecter les propriétés du verre. Le changement le plus évident est le champ électrique interne. Comme décrit précédemment ce champ électrique brise la centro-symétrie du verre ce qui permet d'obtenir des propriétés d'optique non linéaire de second ordre. Ces propriétés permettent d'ouvrir des possibilités d'applications dans domaine de l'électro-optique.

7.1.1 Guides d'ondes planaires

Les guides d'ondes optiques sont des dispositifs utilisés pour guider la lumière et la confiner dans une zone limitée. De façon générale ils sont composés de deux régions possédant des indices de réfraction différents. Le cœur du guide a généralement un indice plus fort que le matériau qui l'entoure. Deux configurations principales pour les guides d'ondes sont trouvées : les guides d'onde planaires et les guides d'onde à canal. La différence principale entre ces deux configurations est que dans un guide d'onde planaire la lumière est propagée seulement dans une dimension alors que dans l'autre configuration, la lumière est propagée dans deux dimensions. Un exemple de guide d'onde planaire serait une couche mince avec un indice de réfraction haut déposé sur un substrat possédant un indice de réfraction plus bas. Pour la deuxième configuration, l'exemple serait une fibre optique possédant un cœur ayant un indice de réfraction plus élevé que celui de la gaine. Ces deux configurations sont représentées sur la figure suivante.

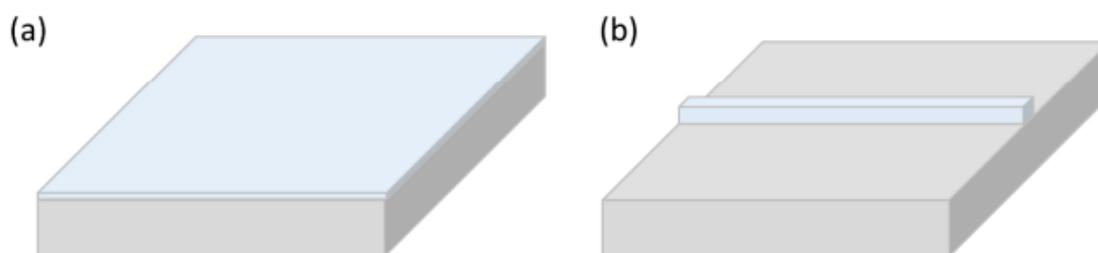


Figure 6 Représentation d'un guide d'onde planaire (a) et d'un guide d'onde à canal (b)

Lors du poling thermique, les cations migrent vers la cathode ce qui crée une zone appauvrie en cations. Ceci implique généralement que la zone appauvrie présente un indice de réfraction plus faible que dans la région non polée. Il est donc possible de créer des guides d'ondes grâce au poling thermique et plusieurs études ont été effectuées dans ce but. La fabrication de guide d'onde utilisant le poling thermique est particulièrement intéressante étant donné que la lumière interagissant avec la zone polée peut permettre d'avoir un guide d'onde non linéaire.

L'utilisation du poling thermique pour la fabrication d'un guide d'onde ne se limite pas aux deux configurations décrites précédemment. En effet, Margulis et al. [55] ont montré la possibilité de l'obtention d'un guide d'onde à canal monomode dans les verres de type soda-lime en utilisant une électrode structurée périodiquement à l'anode. Un film d'aluminium a été déposé sur la surface du verre pour être utilisé comme anode et des canaux ont été mis en place en retirant de l'aluminium. Le poling a alors lieu aux endroits où l'aluminium n'a pas été retiré ce qui a engendré une réduction de l'indice de réfraction dans les zones polées de 1,5% dû à la migration des cations. Il a alors été observé la création de guides d'ondes dans les zones ne comprenant pas d'aluminium sur l'électrode. Ces guides d'ondes ont été trouvés à quelques microns sous la surface ce qui montre que la gaine du guide d'onde correspond à la région appauvrie en cations possédant un indice de réfraction plus faible.

D'autres études ont permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la formation de ces guides d'ondes dans des verres contenant plus d'un cation susceptible de se déplacer lors de l'application d'un champ électrique. Brennand et al. [56] ont étudié la fabrication de guides d'ondes

planaires par poling thermique et ont montré qu'il était nécessaire de prendre en compte le déplacement du sodium mais également d'ion alcalin moins mobiles ainsi que des ions alcalino-terreux. Quand un verre contient plusieurs cations mobiles alors deux régions sont formées sous l'anode. Une première région appauvrie en sodium est formée. Une deuxième région située à l'interface du massif non polé et de la couche appauvrie en sodium est créée. En effet, il s'agit d'une région où il y a eu accumulation de cations moins mobiles (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+). Ces cations migrent également lors du traitement mais ne peuvent pas aller plus loin que la zone appauvrie en sodium dû au fait que le champ électrique est trop faible pour bouger ces cations. Cette accumulation a également été démontrés par Lepinsky [57]. L'indice de réfraction est plus élevé dans la zone appauvrie en sodium que dans le substrat et la position du guide d'ondes a été trouvée dans la zone d'accumulation sous la surface du verre. Afin d'illustrer ceci, le profil de distribution des différents cations est présenté dans la figure ci-dessous.

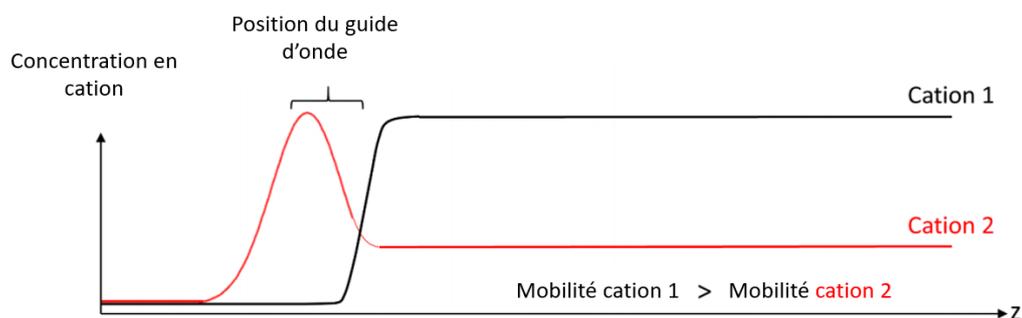


Figure 7 Profil de concentration d'ions mobiles et position du guide d'onde

Ces études précédentes se sont concentrées sur la fabrication de guides d'ondes en utilisant le poling thermique mais ne se sont pas concentrées sur l'optimisation de la conversion de l'onde fondamentale en onde harmonique. Il existe des études se focalisant sur cette problématique et décrivant des méthodes permettant d'atteindre des conditions de quasi-accord de phase dans les guides d'ondes.

Le quasi-accord de phase a été obtenu par Chao et al.[58] dans de la silice fondue. Ces guides d'ondes ont été créés par une insertion d'ion Ge en utilisant un processus de lithographie. Le poling thermique a ensuite été effectué afin d'obtenir une génération de seconde harmonique. Une fois cette étape effectuée, la génération de seconde harmonique est localement effacée grâce à l'exposition à de la lumière UV sous un masque périodique appliqué au guide d'ondes. Ce système a montré un quasi-accord de phase de premier ordre de 1064 à 532 nm avec une efficacité de conversion de $6.1 \times 10^{-4} \% \text{ W/cm}^2$ associé à un $d_{\text{Qeff}} = 0.03 \text{ pm/V}$.

Une autre étude effectuée par Li et al. [59] sur le quasi-accord de phase dans les guides d'ondes à canal a été effectuée. Dans ce cas, l'échantillon a été polé de façon uniforme et les guides d'ondes ont été inscrits sur l'échantillon polé par un laser femtoseconde. Une grille de silicium a été placée au-dessus de l'échantillon polé avec des rainures perpendiculaires aux guides d'ondes. Le signal de seconde harmonique a ensuite été effacé en plaçant l'échantillon dans un système avec faisceau évaporateur d'électrons. L'effacement du signal est dû à l'irradiation par rayons X de l'échantillon. L'efficacité de conversion d'un tel système est de $2 \times 10^{-5} \% \text{ W/cm}^2$ avec un coefficient non linéaire effectif de $7.5 \times 10^{-3} \text{ pm/V}$.

7.1.2 Fibres optiques

Il a été montré par Strauß et al. [60] que de façon similaire aux guides d'ondes planaires, il est possible d'effectuer un poling thermique avec des électrodes périodiquement structurées sur des fibres optiques à base de silice. En utilisant une électrode en or structurée comme anode sur le côté de la fibre, les auteurs ont été capables d'obtenir un quasi-accord de phase pour la conversion d'un faisceau laser à 1064 nm à 532 nm. Cependant, l'efficacité de conversion dans ce cas est relativement basse, étant seulement de 10^{-6} % W/cm². Dans le travail de Pruneri et al. [61] la méthode est plus prometteuse étant donné qu'ils ont montré que la fabrication d'une grille sur une fibre germano-silicate permettait d'obtenir une efficacité de conversion de 20% pour une longueur d'onde de 1532 nm.

Margulis et son équipe [62] ont étudié le poling thermique dans les fibres optiques avec pour objectif de préparer des fibres possédant des propriétés non linéaires de second ordre efficaces. Dans ces travaux, des électrodes en métal ont été introduites à l'intérieur des fibres. Ils ont été capables de tester différentes configurations d'électrodes et ont trouvé un processus appelé « mise en charge », qui a lieu sans l'utilisation de cathode, qui produit un champ électrique statique plus fort et une meilleure stabilité des propriétés après poling. Des études similaires ont été effectuées par d'autres équipes de chercheurs [64-68]. La littérature regorge d'études théoriques sur les mécanismes mis en jeu lors d'un poling de ce type sur des fibres. Ceci est ensuite comparé aux résultats expérimentaux. Les paramètres essentiels ont été discutés afin de rendre le poling thermique dans cette configuration plus efficace. Étant donné que les énergies d'activation des cations ne sont pas toutes connues, les modèles expliquant ces mécanismes présentent des limites. La concentration exacte de ces espèces ainsi que leur distribution et les attributs spécifiques au verre polé impactant les propriétés après poling ne sont pas encore bien compris ce qui limite également les modèles développés pour comprendre les mécanismes mis en jeu.

7.2 Applications en microélectronique

Historiquement, le poling thermique a trouvé ses applications en microélectronique. La première description de liaison directe métal/verre a été effectuée par Wallis et Pomerantz [10]. Dans leur étude, les auteurs ont montré que cette liaison pouvait être effectuée en moins d'une minute grâce à l'application d'une tension continue entre les deux, sans avoir besoin d'un adhésif. Ils ont chauffé un échantillon de Pyrex® et un échantillon de silicium à 400°C et appliqué une tension de 300 V. Des franges sont alors observées par microscopie optique. Ces franges sont la preuve qu'il existe un intervalle d'air entre le silicium et le verre qui disparaît rapidement quand le métal et le verre se lient. Les micrographies présentent une interface grise qui est le signe d'une liaison parfaite sans poche d'air. Avant d'utiliser cette technique pour lier un métal et un verre, cette liaison était obtenue juste par l'application d'une température. Cette technique était plus longue et plus coûteuse. De plus la différence de dilatation thermique des matériaux pouvait engendrer des problèmes.

Récemment, le collage anodique s'est éloigné des applications microélectroniques et a trouvé des nouvelles applications notamment pour des capteurs de pression [69,70], des appareils de micro-fluidique, avec des applications possibles dans la séparation de molécules d'ADN [71-74].

7.3 Poling thermique comme processus d'impression

Le poling thermique peut permettre de contrôler les propriétés optiques à une échelle plus petite ainsi que l'impression de motifs sur la surface du verre. En effet, en utilisant des électrodes structurées, un processus d'impression assisté par un champ électrique peut avoir lieu. Ce processus a été étudié sur différentes compositions de verres en utilisant différentes approches.

Lipovski [75] a utilisé une électrode ayant un relief afin d'imprimer une phase et une amplitude sur des verres contenant de l'argent. Ceci a permis l'obtention de motifs avec une résolution des traits inférieurs au micron. Dans ces travaux la différence d'indice de réfraction entre le massif non polé et la zone appauvrie en cations est 0.02 [76]. Une approche similaire a été menée par Delestre et al. [77] afin de créer des motifs microscopiques à la surface du verre. Dans ce cas, le verre a été recouvert avec de l'argent et a ensuite été ablaté localement par un laser femtoseconde puis l'échantillon a été polé. Un signal de seconde harmonique constant est mesuré dans la zone non ablatée ce qui correspond à un modèle EFISH classique trouvé dans des échantillons polés thermiquement.

Le poling thermique comme processus d'impression a été amplement étudié et son utilité pour créer des grilles de diffraction dans les verres de type soda-lime a été démontrée. Ceci permet de structurer le signal de seconde harmonique du verre [78] ainsi que d'imprimer des motifs sur la surface du verre [78].

Le principe du poling thermique ainsi que ses applications ont maintenant été détaillés. Nous allons détailler les propriétés spécifiques aux verres oxydes puis s'intéresser plus en détail aux propriétés des verres à base d'oxyde de tellure.

8. Généralités des verres oxydes

Dans cette partie, nous présentons pour commencer une définition de l'état vitreux qui sera suivie par une description du verre à base de dioxyde de tellure ainsi que les propriétés lui étant spécifiques.

8.1 Définition des verres

Un verre est un matériau solide amorphe possédant une température de transition vitreuse (T_g). Un solide amorphe se caractérise par l'absence d'un ordre à longue distance à l'inverse d'un solide cristallin dont la structure se caractérise par un arrangement périodique tridimensionnel des atomes la composant (appelé maille cristalline). Dans un verre, seul un ordre à courte distance prenant en compte les voisins atomiques proches de l'atome considéré peut être décrit. De plus, le verre est un matériau isotrope étant donné qu'aucune direction dans la structure n'est privilégiée. On décrit alors un verre avec des entités, comprenant plusieurs atomes, réparties aléatoirement. La figure 8 illustre la différence entre un solide cristallin et un solide amorphe.

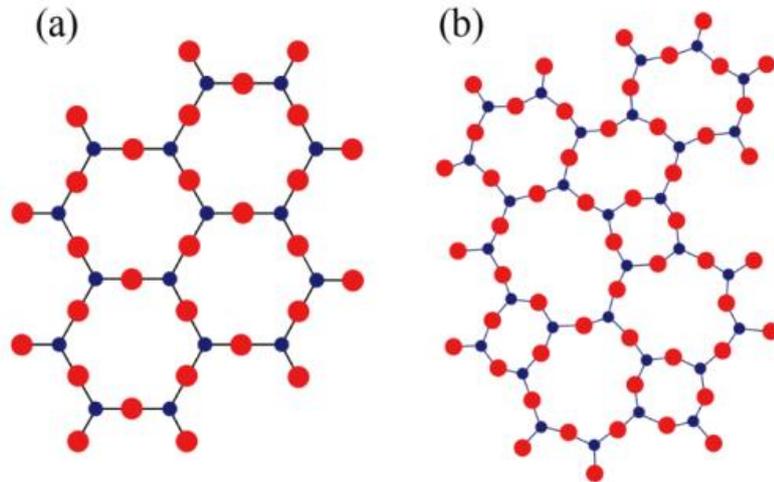


Figure 8 Représentation de (a) l'état cristallin et (b) de l'état amorphe

Expérimentalement un verre est obtenu de façon classique par la trempe d'un liquide surfondu. Ceci consiste à refroidir un liquide de façon rapide afin de ne pas laisser le temps aux atomes de s'arranger en structure périodique et donc de créer un solide amorphe.

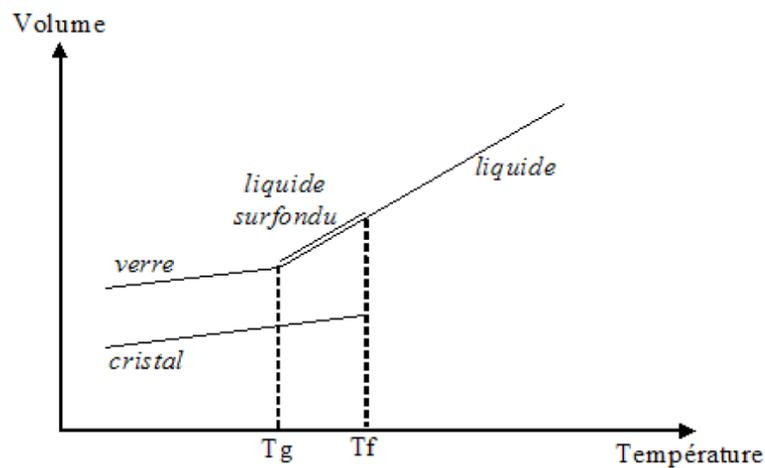


Figure 9 Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température

Deux phénomènes peuvent avoir lieu lorsque la température de fusion est atteinte ;

- Le liquide cristallise et engendre une forte variation du volume spécifique comme montré sur la figure 9.
- Le liquide passe dans un état surfondu : la diminution de la température engendre une contraction du liquide surfondu. La figure 9 montre un changement de pente lorsque la température atteint la valeur de la température de transition vitreuse (T_g). La pente devient alors similaire à celle du cristal. Ce changement marque le passage du liquide surfondu au verre. Ce phénomène correspond à un changement brusque de la viscosité du matériau.

Il est donc important d'avoir connaissance des températures de transition vitreuse, de première cristallisation et de fusion afin de pouvoir confectionner un verre de façon optimale.

Les verres oxydes, regroupant la majorité des verres inorganiques, présentent des propriétés en commun mais chaque famille de verre présente des propriétés spécifiques. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement aux verres à base de TeO_2 . Nous allons maintenant présenter la structure et les propriétés propres à ce type de verres

8.2. Généralités sur le dioxyde de tellure

8.2.1. TeO_2 cristallisé et vitreux

Il est important de décrire dans un premier temps les phases cristallines de l'oxyde de tellure afin de pouvoir s'appuyer dessus pour décrire la structure du TeO_2 vitreux. A ce jour, quatre phases stables et métastables sont recensées. La phase α (paratellurite) est une phase stable. La phase β est métastable et se transforme irréversiblement en la phase α à 600°C [79]. Deux phases supplémentaires ont été mises en évidence par diffraction rayon X sur des verres riches en oxyde de tellure. Ce sont les phases δ [80,81] et γ [82,83]. Pour l'attribution des bandes vibrationnelles obtenues par spectroscopie Raman, seules deux phases sont importantes : la phase α et la phase γ . Des études ont permis de montrer que ces deux structures sont les plus proches de la structure d'un verre riche en dioxyde de tellure [82].

8.2.1.a La phase α - TeO_2

La phase cristalline α - TeO_2 possède une symétrie tétragonale. Son groupe d'espace est $P4_12_12$ et a des paramètres de mailles égaux à : $a=b=4.8082 \text{ \AA}$ et $c=7.3212 \text{ \AA}$ [83]. Dans cette structure, l'atome de tellure est lié à quatre atomes d'oxygène formant un polyèdre TeO_4 appelé disphénoïde. Deux liaisons équatoriales sont formées (1.8879 \AA) ainsi que deux liaisons axiales plus longues (2.121 \AA) [83]. Cette entité est représentée figure 10 ci-dessous.

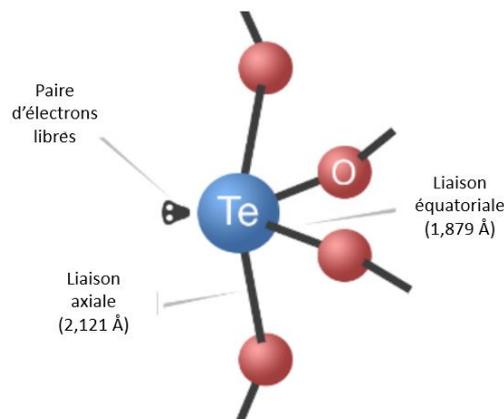


Figure 10 Représentation structurale de l'unité TeO_4 R dans le cristal α - TeO_2

Différents angles de liaison sont trouvés dans la structure α -TeO₂ et sont présentés dans le tableau 3.

Liaison	Angle (deg.)
O _{eq} – Te – eqO	103.37
O _{eq} – Te – axO	88.32
O _{eq} – Te – axO	84.22
O _{ax} – Te – axO	167.97
Te – eqO _{ax} – Te	138.61

Tableau 3 Angles de liaison dans le cristal α -TeO₂

La phase α -TeO₂ peut être décrite comme un réseau 3D constitué de disphénoïdes TeO₄ ce qui donne un réseau constitué de ponts Te – eqO_{ax} – Te fortement asymétriques. Le réseau cristallin de la phase décrite est illustré figure 11.

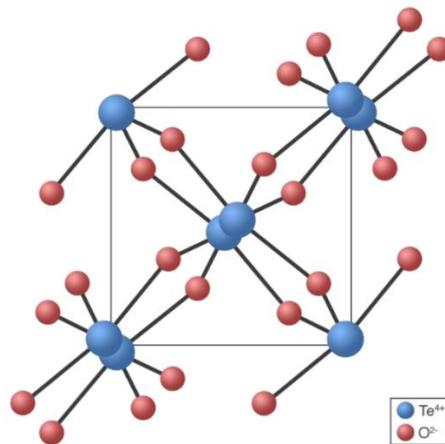


Figure 11 Représentation du réseau cristallin de la phase α -TeO₂ selon l'axe c

8.2.1.b La phase γ -TeO₂

Cette phase métastable a été découverte au sein du laboratoire IRCER à Limoges par diffraction des rayons X de verres riches en TeO₂ [80,82]. Cette phase a dans un premier temps été observée après la cristallisation de verres riches en TeO₂ dans des systèmes binaires (TeO₂ – WO₃ et TeO₂ – Nb₂O₅). Elle a ensuite pu être cristallisée à partir d'un verre pur de TeO₂ en chauffant lentement jusqu'à 390°C et en maintenant cette température pendant 24 heures [80,82]. Depuis, des monocristaux de cette phase ont été obtenus [84], permettant une meilleure compréhension de la structure.

Il a donc été déterminé que cette phase présente une symétrie orthorhombique et appartient au groupe d'espace P2₁2₁2₁. Les paramètres de maille de cette phase sont les suivants : a = 4.8809 Å, b = 8.5668 Å et c = 4.3433 Å [82]. La structure peut être décrite avec des disphénoïdes TeO₄ liés par leurs sommets. Cependant ces disphénoïdes sont plus déformés que dans une structure de type α -TeO₂. En effet, une liaison Te-O présente une longueur plus importante ce qui amène à noter ces polyèdres TeO₃₊₁ afin de traduire la longueur différente de cette liaison. La structure de la phase γ -TeO₂ ainsi que le polyèdre TeO₃₊₁ sont représentés dans la figure 12.

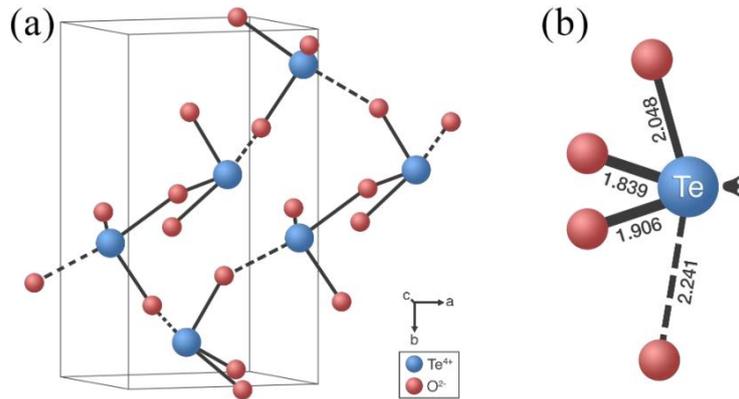


Figure 12 (a) Réseau 3D de la phase γ -TeO₂ et (b) représentation de l'unité TeO₃₊₁ et des liaisons en Å

Cette phase cristalline peut être également représentée sans prendre en compte des liaisons plus longues du polyèdre TeO₃₊₁ ce qui donne un enchaînement de polyèdres TeO₃. Cette représentation est présentée dans la figure 13 ci-dessous.

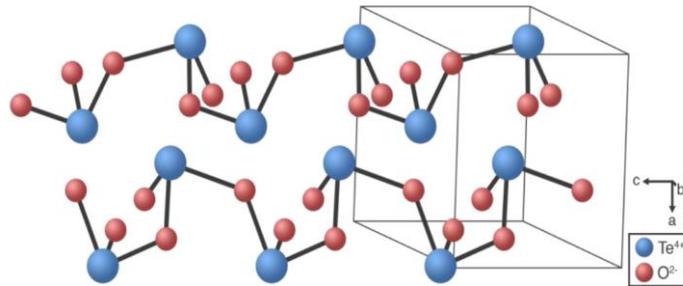


Figure 13 Représentation de la phase γ -TeO₂ utilisant des polyèdres TeO₃

Cette structure présente également la présence de deux différents types de ponts Te – O – Te. En effet, il existe un pont fortement asymétrique Te –_{eq}O(1)_{ax} – Te (1.839 – 2.241 Å), pont quasi symétrique Te –_{eq}O(2)_{ax} – Te (1.906 – 2.048 Å). Cette structure présente différents angles de liaison présentés dans le tableau ci-dessous.

Liaison	Angle de liaison (deg.)
O _{eq} (1) – Te – _{rq} O(2)	100.36
O _{eq} (1) – Te – _{ax} O(1)	91.69
O _{eq} (1) – Te – _{ax} O(2)	93.14
O _{eq} (2) – Te – _{ax} O(1)	75.60
O _{eq} (2) – Te – _{ax} O(2)	78.68
O _{ax} (1) – Te – _{rq} O(1)	154.28
Te – _{eq} O(1) _{ax} – Te	131.6
Te – _{eq} O(2) _{ax} – Te	125.18

Tableau 4 Angles de liaison dans la phase γ -TeO₂

Ces structures ayant été décrites elles nous permettent de mieux décrire la structure du TeO₂ vitreux. La prochaine partie s'intéresse à la description de la structure d'un verre de TeO₂ pur.

8.2.2 Structure du verre de TeO₂ pur

Les phases précédemment décrites dans la partie 8.2.1. ont été étudiées par spectroscopie vibrationnelles. L'étude de ces phases cristallisées d'un point de vue vibrationnel, notamment par Mirgorodsky et al. [81] ainsi que par Champarnaud-Mesjard et al. [80,82] ont permis une meilleure compréhension de la structure du réseau vitreux.

La comparaison des spectres Raman des phases cristallisées aux spectres du verre pur de TeO₂ permet d'obtenir des informations sur l'arrangement structural du verre à courte distance. Ces spectres sont comparés sur la figure 14.

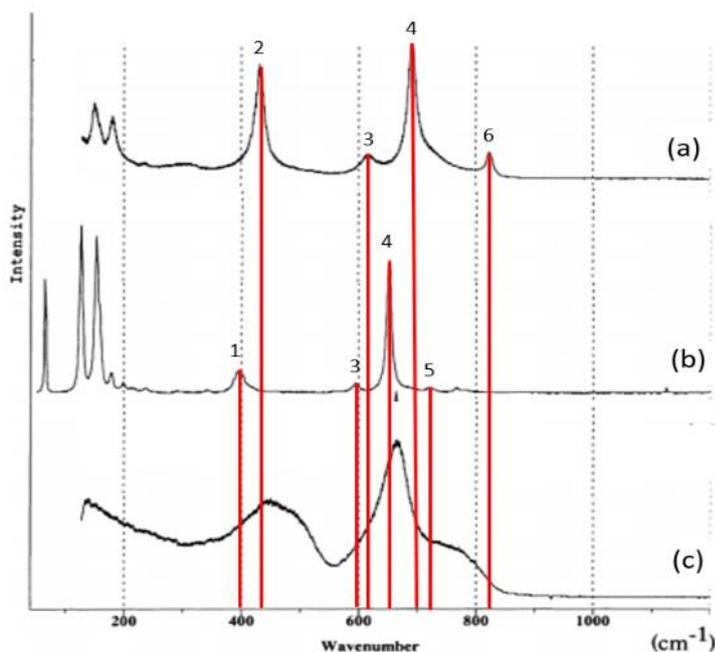


Figure 14 Spectres Raman de (a) la phase γ -TeO₂ (b) la phase α -TeO₂ (c) du verre de TeO₂ pur [81]

Chaque bande observée sur les spectres des phases cristallisées peut être attribuée à un mode de vibration. Les attributions de ces bandes ont été effectuées notamment par Ceriotti et al. [85-88] et sont présentées dans le tableau 5.

Bande	Attribution
1	Vibration des ponts asymétriques Te-O-Te
2	Vibration des ponts symétriques Te-O-Te
3	Vibration d'élongation symétrique et asymétrique dans les polyèdres TeO ₄
4	Vibration des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄
5	Vibration d'élongation de la liaison Te-O la plus courte en phase dans les polyèdres TeO ₄
6	Vibration d'élongation de la liaison Te-O la plus courte en déphasage dans les polyèdres TeO ₄

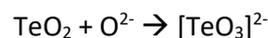
Tableau 5 Attribution des bandes pour les phases γ -TeO₂ et α -TeO₂ [85]

Lorsque ces spectres sont comparés au spectre du verre de TeO₂ pur, on remarque que la structure du verre pur semble plus proche de la phase γ -TeO₂. L'hypothèse que le réseau vitreux est composé d'un mélange de deux phase cristallines peut être faite. Ceci a également été corroboré par des mesures de diffusion totale des rayons X [85]. Ces mesures montrent que l'ordre à courte distance dans un verre pur d'oxyde de tellure est similaire à celui trouvé dans la phase γ -TeO₂. Ceci est également vérifié pour l'ordre à moyenne distance. La structure du verre sans ajout de modificateur étant décrite, nous nous intéressons maintenant à l'influence de l'ajout de modificateurs sur la structure du réseau vitreux.

8.2.3. Influence des modificateurs sur la structure du verre à base de TeO₂

Des études menées par diffusion Raman [88] ont montré que le comportement du verre varie de façon importante avec l'ajout d'un modificateur. Le comportement quasi-moléculaire des entités TeO₂ (correspondant aux polyèdres TeO₄) passe à un comportement d'ortho-anions [TeO₃]²⁻ (correspondant aux polyèdres TeO₃). Des groupes intermédiaires peuvent être trouvés, de type Te₂O₅ (correspondant aux polyèdres TeO₃₊₁).

La formation d'ortho-anions peut être due à un mélange de n TeO₂ et k O²⁻ apportés par l'oxyde modificateur M_aO_b. Cette formation peut être décrite par la réaction suivante :



L'importance du cation apporté par le modificateur est donc forte. En effet, la nature de ce cation va influencer l'aptitude de celui-ci à apporter ces ions O²⁻.

9. Étude de systèmes binaires à base de TeO₂

Il est important d'étudier les systèmes binaires d'un verre avant de pouvoir étudier les systèmes ternaires. Cette partie se concentre donc sur les caractéristiques connues de verres dans différents systèmes binaires intéressants pour cette étude.

9.1 Étude du système TeO₂ – Na₂O

Ce système est étudié afin de comprendre l'influence de l'ajout de Na₂O dans les verres à base d'oxyde de tellure. Comme vu dans la partie 1 le poling thermique doit engendrer la migration de charges mobiles. Ces charges étant principalement des alcalins, dans ces travaux l'oxyde de sodium a été choisi comme source d'ions mobiles ayant pour but de migrer lors du traitement de poling thermique. Les différentes propriétés du système binaire TeO₂ – Na₂O sont présentées dans cette partie.

9.1.1 Propriétés thermiques

Lors du poling thermique, les échantillons sont chauffés, nous allons alors étudier les propriétés thermiques des différents systèmes.

Une étude effectuée en 2014 [89] montre le comportement thermique des verres du système TeO₂ – Na₂O pour des pourcentages molaires de Na₂O allant de 5% à 50%. Des mesures par ATD (Analyse Thermique Différentielle) ont été effectuées afin d'obtenir les différentes températures caractéristiques des verres dans ce système. Les analyses thermiques ont été effectuées sur des poudres d'environ 25 mg. La rampe de montée en température utilisée était de 10°C/min.

Le tableau ci-dessous résume les différentes températures caractéristiques obtenues dans ces travaux.

Composition (% mol)	T_{c1} (°C)	T_g (°C)	ΔT (°C)
92,5 TeO ₂ – 7,5 Na ₂ O	321	283	38
90 TeO ₂ – 10 Na ₂ O	318	277	41
85 TeO ₂ – 15 Na ₂ O	312	263	49
80 TeO ₂ – 20 Na ₂ O	352	250	102
75 TeO ₂ – 25 Na ₂ O	304	232	72
70 TeO ₂ – 30 Na ₂ O	265	222	43
65 TeO ₂ – 35 Na ₂ O	268	215	53
60 TeO ₂ – 40 Na ₂ O	254	221	33

Tableau 6 Valeurs de la première température de cristallisation (T_{c1}), de la température de transition vitreuse (T_g) et de la stabilité thermique (ΔT) des verres du système TeO₂ - Na₂O [89]

Lors de cette étude, il a été trouvé que le système vitreux dans le système (100-x) TeO₂ – x Na₂O était $7,5 \leq x \leq 40$ %mol dans les conditions de synthèse utilisées. Ces analyses thermiques montrent la diminution de la température de transition vitreuse lorsqu'on augmente la teneur en Na₂O jusqu'à 35 %mol. Ces observations ont également été effectuées dans d'autres études [90-93]. Cette évolution de la température de transition vitreuse est expliquée par la diminution du nombre de liaisons par unité de volume [93,94].

Une augmentation de cette température caractéristique est observée lorsque la teneur en Na₂O dépasse les 35 %mol. Ce comportement n'a pas été observé dans d'autres études sur le système TeO₂ – Na₂O. Cependant, ce phénomène a été observé dans d'autres types de verres. Ce comportement a alors été expliqué par la diminution de la capacité de formation du verre due à la diminution de la teneur en formateur de verre [93]. Kalampounias et al. ont également exprimé dans leurs travaux le fait que, dans les systèmes de type TeO₂ – M₂O (M₂O : oxydes alcalins), un ajout excessif d'un modificateur de réseau diminuait la capacité de vitrification dû à la baisse de stabilité des unités TeO₃ [94]. L'observation effectuée pour le système TeO₂ – Na₂O lors de l'étude présentée peut être donc due à cette baisse de capacité à former un verre.

Pour ce qui est de la température de première cristallisation et la stabilité thermique seul des changements irréguliers ont été observés avec une stabilité thermique maximale trouvée à la composition contenant 20% molaire de Na₂O.

9.1.2. Étude du système à l'équilibre

Les échantillons sont soumis à plusieurs contraintes lors du poling thermique (température, fort champ électrique). Ceci peut entraîner une cristallisation interne au verre. Nous allons maintenant présenter les différentes phases observées dans le système binaire TeO₂ – Na₂O.

Une étude par diffraction des rayons X en température par Kavagklioglu et al. [96] a permis l'obtention du pseudo diagramme de phase du système TeO₂ – Na₂O. Celui-ci est présenté sur la figure 15.

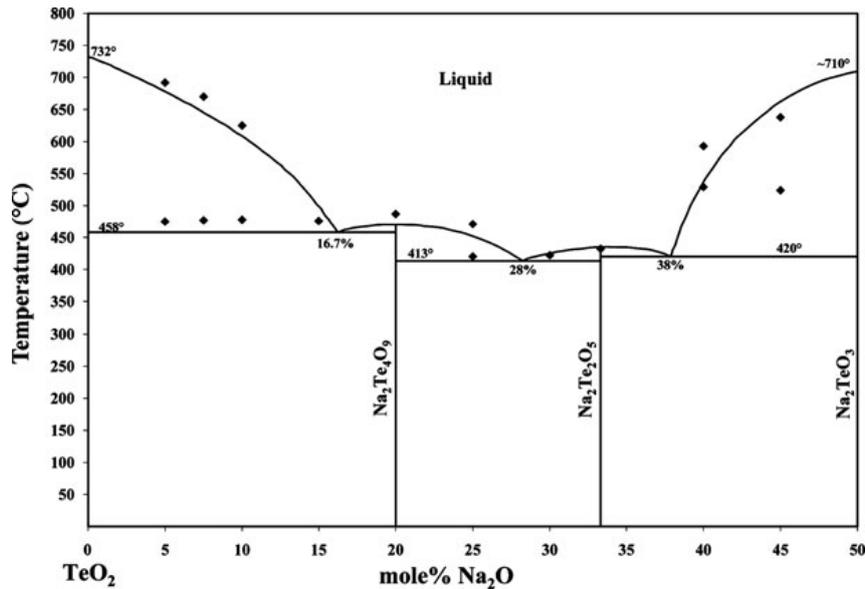


Figure 15 Pseudo diagramme de phase du système $(100-x) \text{TeO}_2 - x \text{Na}_2\text{O}$ pour $0 \leq x \leq 50$ %mol [96]

Ce diagramme montre les différentes phases pouvant cristalliser dans le système $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$.

Les premières phases observées sur la figure 15 sont les phases $\alpha\text{-TeO}_2$ et $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ pour des teneurs en Na_2O comprises entre 0 et 20 %mol. On observe également que lorsque l'équilibre est atteint pour la composition spécifique de 80 $\text{TeO}_2 - 20 \text{Na}_2\text{O}$ seule la phase $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ est présente. La structure $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ décrite par Tagg et al. [95] dans le

ur étude comme étant une structure triclinique appartenant au groupe d'espace $P\bar{1}$. Cette phase possède les paramètres de maille suivants : $a = 7,336 \text{ \AA}$, $b = 10,449 \text{ \AA}$ et $c = 6.876 \text{ \AA}$. Cette structure peut être décrite comme des feuillets polymériques $\text{Te}_4\text{O}_9^{2-}$ séparés par des ions Na^+ . Cette structure représentée par Tagg et al. est montrée dans la figure 16 ci-dessous.

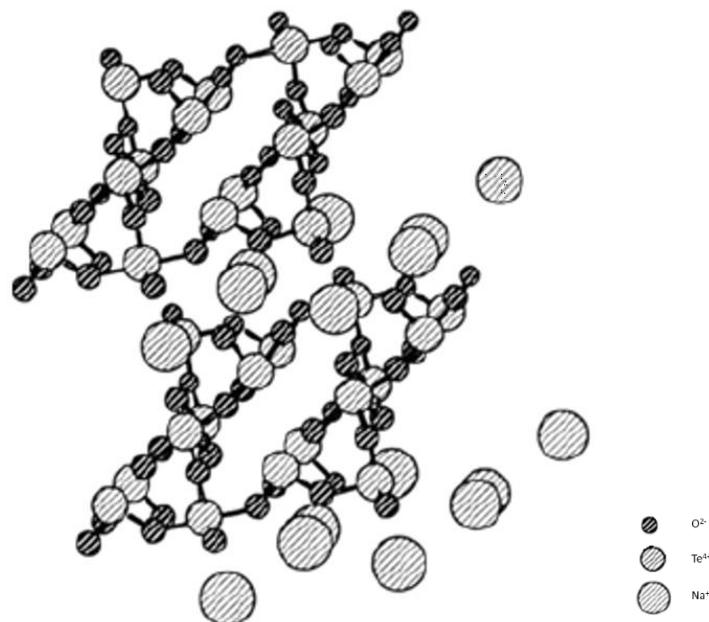


Figure 16 Représentation de la structure de $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ [95]

La deuxième partie de ce diagramme est déterminée pour des teneurs entre 20 et 33 %mol de Na₂O où les deux phases cristallisées en présence sont Na₂Te₄O₉ et Na₂Te₂O₅. Il a été noté que seule la phase Na₂Te₂O₅ est observée pour une composition 77 TeO₂ – 33 Na₂O. Cette structure sous sa forme hydratée a été étudiée par Daniel et al. [97]. La structure Na₂Te₂O₅·2H₂O est une structure triclinique appartenant au groupe d'espace $P\bar{1}$ et possédant les paramètres de maille suivants : a = 11,632 Å, b = 5,613 Å et c = 6,193 Å. La structure est représentée dans la figure 17.

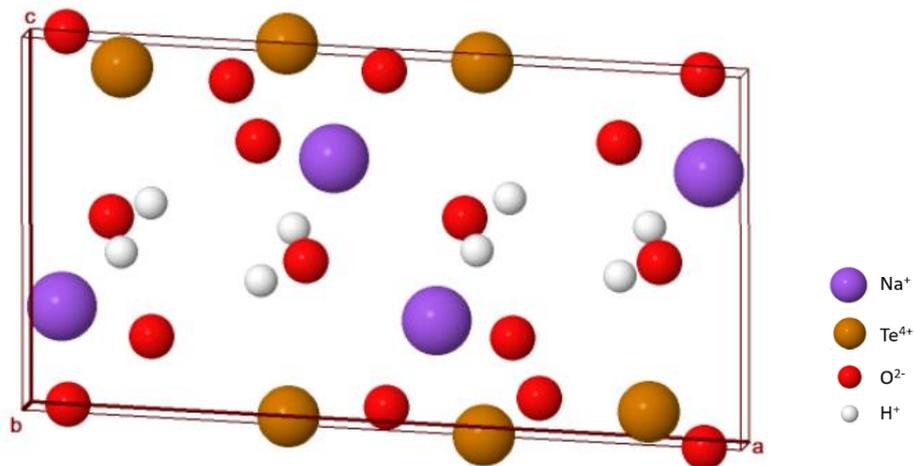


Figure 17 Représentation de la structure Na₂Te₂O₅ · 2H₂O

Cette structure peut être décrite comme l'enchaînement de motifs Te₂O₅ groupés deux par deux dans un ensemble de Te₄O₁₀. L'enchaînement de ces entités Te₄O₁₀ se fait parallèlement à la direction [98] par des doubles ponts Te(1) – O(1) – Te(1). Les atomes de Na présentent deux coordinations différentes : Na(1) possédant une coordination 5 (pyramide à base carrée déformée) et le Na(2) possédant une coordination 6 très déformée. Dans le cas de Na(1), deux arêtes opposées de la base sont partagées avec deux arêtes de deux pyramides adjacentes. Ceci forme donc des chaînes de formule globale [Na(1)O₃]_n. Pour le cas du Na(2), les octaèdres Na(2)O₆ mettent en commun deux arêtes avec deux octaèdres voisins pour former des chaînes [Na(2)O₄]_n. Les deux chaînes [Na(1)O₃]_n et [Na(2)O₄]_n n'ont pas d'oxygènes en communs et sont perpendiculaires aux chaînes des groupements Te₄O₁₀.

Sur la dernière partie de la figure 15, pour des teneurs en Na₂O comprises entre 33 et 50 %mol deux phases sont observées : Na₂Te₂O₅ et Na₂TeO₃. Pour le point à 50% en Na₂O la phase Na₂TeO₃. Cette phase hydratée, notée Na₂TeO₃·5H₂O, a été décrite par Philippot et al. [97] et est monoclinique appartenant au groupe d'espace C 1 2/c 1. Ces paramètres de maille sont les suivants : a = 13,468 Å, b = 7,426 Å et c = 17,545 Å. La maille est représentée figure 18.

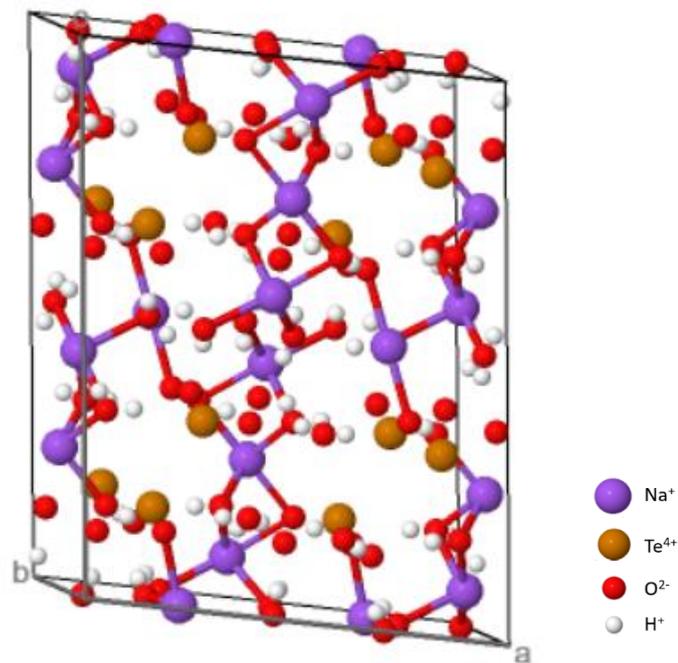


Figure 18 Représentation de la structure de $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Cette structure est constituée de chaînes d'octaèdres de $\text{Na}(\text{OH}_2)_6$ parallèles à l'axe c qui sont reliées entre elles par des atomes de sodium en coordination plan carré déformé, $\text{NaO}_2(\text{OH})_2$. Ceci détermine des tunnels dans lesquels sont localisés des anions discrets TeO_3^{2-} .

Ces trois phases peuvent donc cristalliser dans le système $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. Dans ce travail les teneurs en Na_2O ne dépassent pas 10% mol, il est donc possible de rencontrer les phases cristallisant à basse teneur en Na_2O , soit un mélange de la phase $\alpha\text{-TeO}_2$ et de la phase $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$.

Les phases pouvant cristalliser lors du poling thermique ont été identifiées, on s'intéresse maintenant aux évolutions structurales du verre du système $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$.

9.1.3. Étude structurale du système $\text{TeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'évolution de la structure en fonction de la teneur en Na_2O dans le système vitreux binaire $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Ainsi, il nous sera possible d'identifier quels modes de vibration sont modifiés avec l'ajout de Na_2O .

En 1992, Sekiya et al. [98] a étudié par spectroscopie Raman l'influence de différents alcalins sur la structure de verres tellurites. Il a notamment étudié l'influence de l'ajout de Na_2O sur la structure du réseau vitreux. L'évolution des spectres Raman en fonction de la teneur en Na_2O est présentée dans la figure 19.

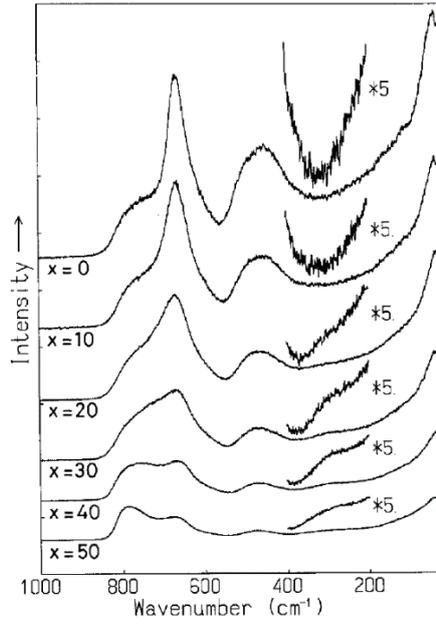


Figure 19 Spectres Raman des verres $(100-x) \text{TeO}_2 - x \text{NaO}_{0.5}$ normalisés selon leur intensité [98]

Ces spectres ont été ensuite décomposés en plusieurs gaussiennes afin d'identifier les différents modes de vibration présents. La figure 20 représente la décomposition effectuée dans l'étude de Sekiya et al.

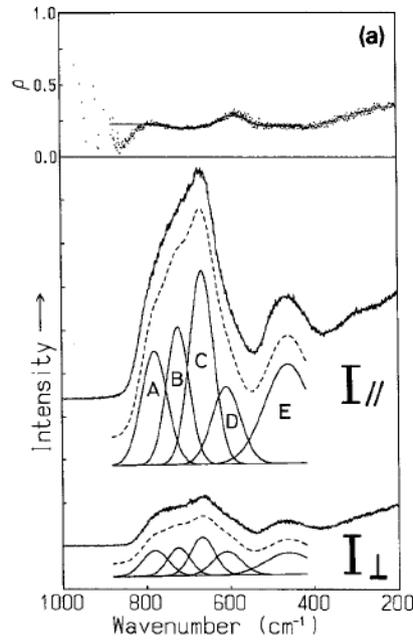


Figure 20 Décomposition des spectres Raman polarisés des verres du système $(100-x) \text{TeO}_2 - x \text{NaO}_{0.5}$ [98]

Les attributions de ces différentes bandes sont détaillées dans le tableau 7 ci-dessous.

Bande	Attribution
A (780 cm ⁻¹)	Vibration d'élongation des liaisons Te-O ⁻ dans les polyèdres TeO ₃₊₁ et TeO ₃
B (720 cm ⁻¹)	Vibration d'élongation des liaisons Te-O ⁻ non pontantes dans les polyèdres TeO ₃₊₁ et TeO ₃
C (665 cm ⁻¹)	Vibrations asymétriques des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄ et TeO ₃₊₁
D (615 cm ⁻¹)	Vibration des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₃
E (450 cm ⁻¹)	Vibration d'élongation (et de déformation des angles) des ponts Te-O-Te

Tableau 7 Attribution des modes de vibration pour le système (100-x) TeO₂ - x NaO_{0,5}

Comme montré sur la figure 20, l'ajout de d'oxyde de sodium influe sur l'intensité de plusieurs bandes. Dans un premier temps, on remarque que l'intensité de la bande E décroît avec l'augmentation d'oxyde de sodium dans le système. On remarque également une augmentation de l'intensité des bandes A et B associées aux liaisons dans les polyèdres TeO₃₊₁ et TeO₃. Enfin une diminution en intensité de la bande C est observée.

Une diminution de l'intensité des liaisons dans les ponts Te – O – Te et une diminution de la bande associée aux polyèdres TeO₄ indiquent un « dépolymérisation » du réseau vitreux. Le fait qu'une augmentation en intensité des bandes associées aux polyèdres TeO₃₊₁ et TeO₃ est observée est en accord avec l'observation précédente. En effet, l'ajout d'oxyde de sodium entraîne la suppression de ponts Te – O – Te dans le réseau ce qui entraîne la création d'entités TeO₃ dans le réseau.

Le système contenant des charges mobiles nécessaires au poling thermique a été décrit. Nous allons maintenant nous intéresser à un autre système binaire apportant d'autres propriétés au verre de TeO₂.

9.2 Étude du système TeO₂ – WO₃

Les verres de TeO₂ purs présentent une stabilité thermique faible et sont difficiles à synthétiser. L'espèce mobile ayant été décidée dans la partie précédente, il faut maintenant un modificateur permettant d'obtenir un verre plus stable avec une stabilité thermique plus grande afin d'éviter une cristallisation du verre pendant le poling thermique. Le WO₃ a été choisi pour remplir cette fonction. Ses différentes propriétés sont détaillées dans la partie qui suit.

9.2.1. Propriétés thermiques

En 1999, au sein du laboratoire IRCER, Blanchandin et al. [82] ont étudié l'évolution des propriétés thermiques du système TeO₂ – WO₃. Ces propriétés thermiques ont été obtenues par DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur des échantillons d'environ 30 mg avec une rampe en température de 5 °C/min. La figure 21 représente l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de première cristallisation (T_c) en fonction de la teneur en WO₃.

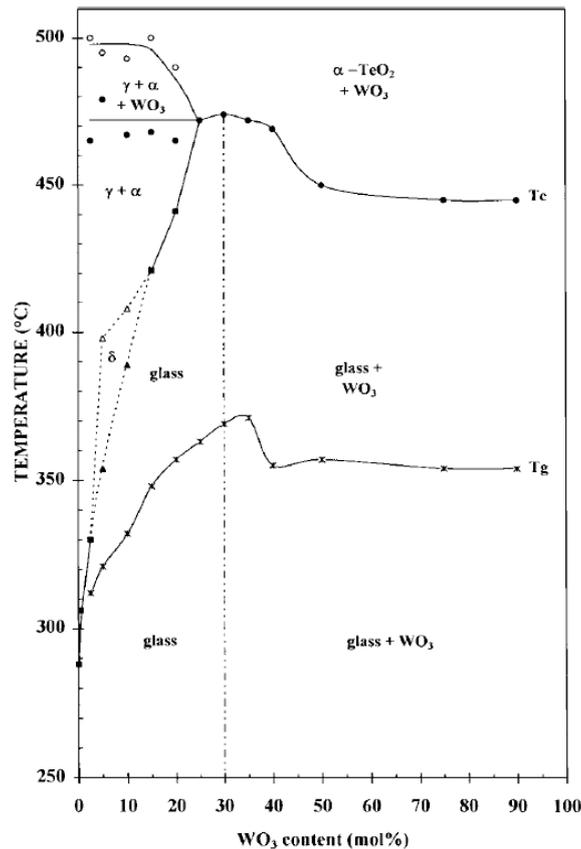


Figure 21 Évolution de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de première cristallisation (T_c) en fonction de la teneur en WO_3 [82]

Comme la figure 21 le montre, un verre n'a pu être obtenu que pour les teneurs de WO_3 comprises entre 0 et 30% molaire. Un mélange de verre de phase cristallisée a pu être obtenu au-dessus des 30% de WO_3 , jusqu'à 90% molaire.

On remarque également que les températures caractéristiques du verre T_g et T_c ont tendance à augmenter avec l'ajout de WO_3 . Ceci permet d'obtenir un verre ayant une stabilité thermique élevée.

9.2.2. Étude à l'équilibre

Comme pour le système précédent, nous étudions les différentes phases pouvant cristalliser dans le système $TeO_2 - WO_3$ afin de savoir quelles phases peuvent apparaître lors du poling thermique.

Le diagramme de phase à l'équilibre a été donné par Blanchandin et al. en 1999 [82]. Différentes phases cristallisent dans le système $TeO_2 - WO_3$ et aucune phase commune à TeO_2 et WO_3 n'est observée. La figure 22 montre les différentes phases présentes dans ce système.

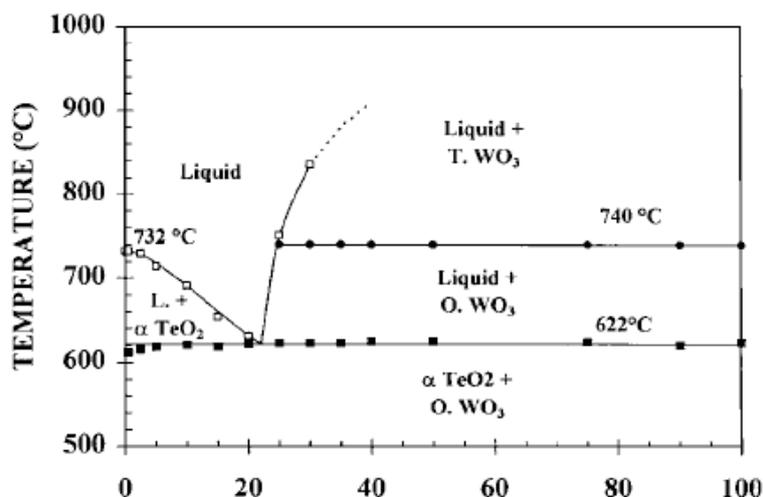


Figure 22 Diagramme de phase à l'équilibre du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ [82]

Comme le montre la figure 22, trois phases cristallines sont trouvées dans le système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$. On trouve dans un premier temps la phase $\alpha\text{-TeO}_2$ décrite dans une partie précédente. Ensuite, deux polymorphes de la phase WO_3 sont également présents.

La phase orthorhombique de WO_3 est présente. Ce polymorphe appartient au groupe d'espace $P m n$. Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 7,341 \text{ \AA}$, $b = 7,570 \text{ \AA}$ et $c = 7,754 \text{ \AA}$. La figure 23 montre l'arrangement structural de cette phase. Cette phase a été décrite par Ekhard Salje en 1976 [101].

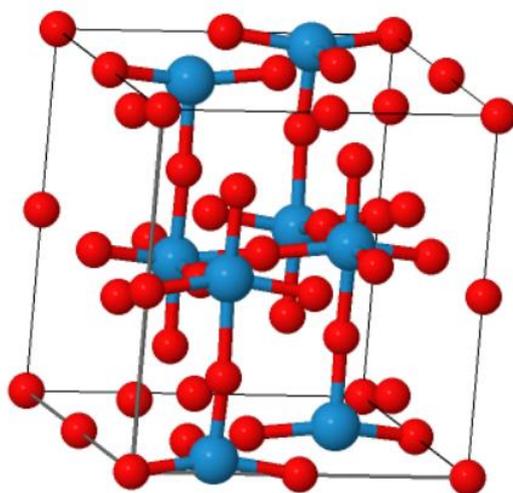


Figure 23 Représentation structurale de la phase orthorhombique WO_3 avec W^{6+} en bleu et O^{2-} en rouge

Comme le montre la figure 23, Les atomes de tungstène occupent des sites octaédriques. Ces octaèdres sont liés les uns aux autres par leurs sommets.

L'autre phase identifiée dans l'étude de Blanchandin et al. est la phase triclinique de WO_3 . Cette structure a été détaillée par Diehl et al. en 1978 [102]. Elle appartient au groupe d'espace $P -1$. Ses

paramètres de maille sont les suivants : $a = 7,309 \text{ \AA}$, $b = 7,522 \text{ \AA}$ et $c = 7,678 \text{ \AA}$. La structure est représentée figure 24.

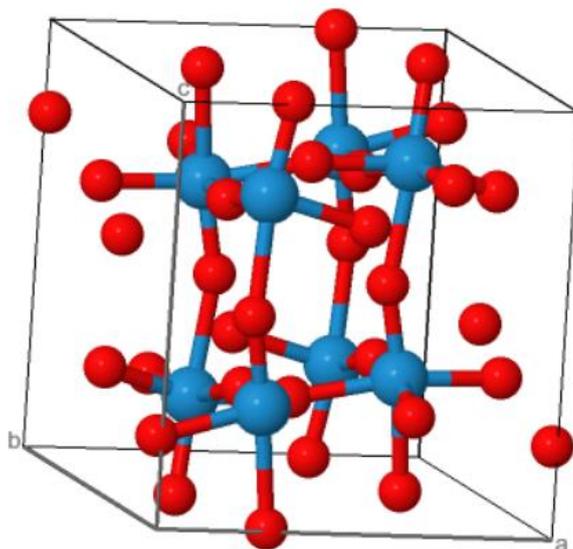


Figure 24 Représentation de la structure triclinique WO_3 avec W^{6+} en bleu et O^{2-} en rouge

Comme pour la structure orthorhombique, les atomes de tungstène se trouvent au centre d'octaèdres d'oxygènes reliés par leurs sommets.

Ces trois phases pourront donc être rencontrées si le verre cristallise complètement ou partiellement.

9.2.3. Étude structurale du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$

L'évolution de la structure du verre dans le système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$ est présentée dans cette partie

En 1994, Shaltout et al. [103] ont étudié par spectroscopie Raman l'influence de l'ajout de WO_3 dans le système $(100 - x) \text{TeO}_2 - x \text{WO}_3$ sur la structure du verre. La figure 25 montre l'évolution du spectre Raman en fonction de la teneur en WO_3 dans le verre.

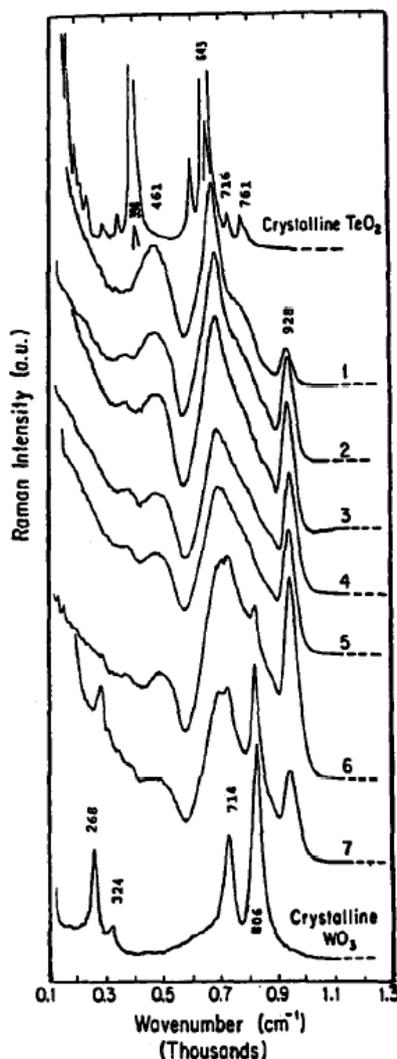


Figure 25 Évolution des spectres Raman dans le système $100 - x \text{TeO}_2 - x \text{WO}_3$ pour les composition (1) $x = 5$, (2) $x = 15$, (3) $x = 20$, (4) $x = 25$, (5) $x = 27,5$, (6) $x = 30$ et (7) $x = 31,5$ [98]

Dans ces travaux, il a été montré qu'à partir de 30% molaire de WO_3 dans le verre, le nombre de tétraèdres WO_4 atteignait un maximum. A cette composition le seuil de percolation est atteint et les tétraèdres WO_4 peuvent se lier. Pour des compositions allant jusqu'à 40% molaire en WO_3 les atomes de W se retrouvent en coordination 6 et la concentration en octaèdres WO_6 augmente avec l'augmentation de WO_3 .

Il a été montré que l'ajout de WO_3 dans le système ne modifie pas les entités liées au tellure (TeO_4 et TeO_3). L'ajout de WO_3 dans le système n'affecte donc pas le réseau vitreux formé par les atomes de tellure.

L'ajout de WO_3 dans les verres de TeO_2 ne modifiant pas les entités liées au tellure, nous allons maintenant nous intéresser à un modificateur altérant fortement le réseau de tellure.

9.3 Étude du système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$

Dans cette partie, l'oxyde de zinc en tant que modificateur est ajouté dans le réseau de tellure. Cet ajout a pour but de modifier fortement le réseau vitreux afin d'observer si un changement significatif du réseau de tellure modifie le comportement de l'échantillon lorsqu'il est polé thermiquement.

9.3.1. Propriétés thermiques

Au sein de l'IRCER, N Ghribi lors de ses travaux de thèse [104] a étudié les propriétés thermiques du système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$. Les différentes températures caractéristiques des verres de ce système ont pu être déterminées par analyse DSC. Le tableau 8 résume les différentes températures caractéristiques obtenues lors de ces travaux.

Composition (% mol)	T_{c1} (°C)	T_g (°C)	ΔT (°C)
95 $\text{TeO}_2 - 5 \text{ZnO}$	343	307	36
90 $\text{TeO}_2 - 10 \text{ZnO}$	356	309	47
85 $\text{TeO}_2 - 15 \text{ZnO}$	359	312	47
80 $\text{TeO}_2 - 20 \text{ZnO}$	373	318	55
75 $\text{TeO}_2 - 25 \text{ZnO}$	386	323	63
70 $\text{TeO}_2 - 30 \text{ZnO}$	414	327	87
65 $\text{TeO}_2 - 35 \text{ZnO}$	411	333	78
60 $\text{TeO}_2 - 40 \text{ZnO}$	420	339	81

Tableau 8 Température de transition vitreuse (T_g), de première cristallisation (T_c) et stabilité thermique (ΔT) du système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$

On remarque une augmentation continue, avec l'ajout de ZnO dans le système, de la température de première cristallisation et de transition vitreuse. Il y a également une augmentation de la stabilité thermique qui atteint son maximum pour une teneur de 30% molaire en ZnO .

9.3.2. Étude à l'équilibre

Les phases pouvant cristalliser pendant le poling thermique sont présentées dans cette partie.

Marinov et al. [105] ont établi le premier diagramme de phase du système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ et ont identifié deux phases cristallines : $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ et ZnTeO_3 . Ces phases ont été par la suite décrites par Kozhukarov et al. [106]. D'autres phases ont été identifiées par la suite mais sont métastables et disparaissent lors du refroidissement du système. La figure 26 montre le diagramme établi par Marinov et al.

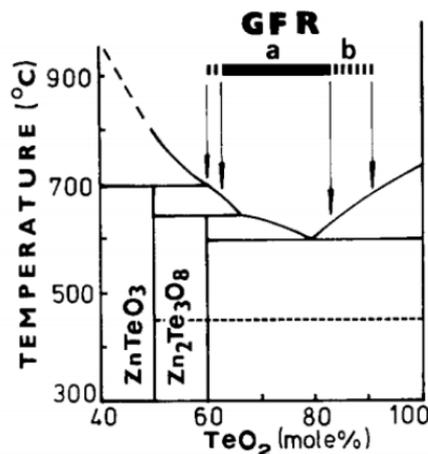


Figure 26 Diagramme de phase à l'équilibre du système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ [106]

Ce diagramme de phase nous informe donc qu'il est possible de trouver la phase ZnTeO_3 ou la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ dans un verre du système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$

La phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ est monoclinique et appartient au groupe d'espace $C12/c1$ et possède les paramètres de maille suivants : $a = 12,681 \text{ \AA}$, $b = 5,200 \text{ \AA}$ et $c = 11,786 \text{ \AA}$. [107].

Dans cette structure, deux environnements différents sont trouvés pour l'atome de tellure. Un anion complexe $[\text{Te}_2\text{O}_6]^{4-}$ est formé à partir de deux ortho-anions $[\text{TeO}_3]^{2-}$. Une quasi-molécule TeO_2 est également formée. La phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ est formée d'entités TeO_{3+1} et de disphénoïdes TeO_4 . Cette structure est représentée figure 27.

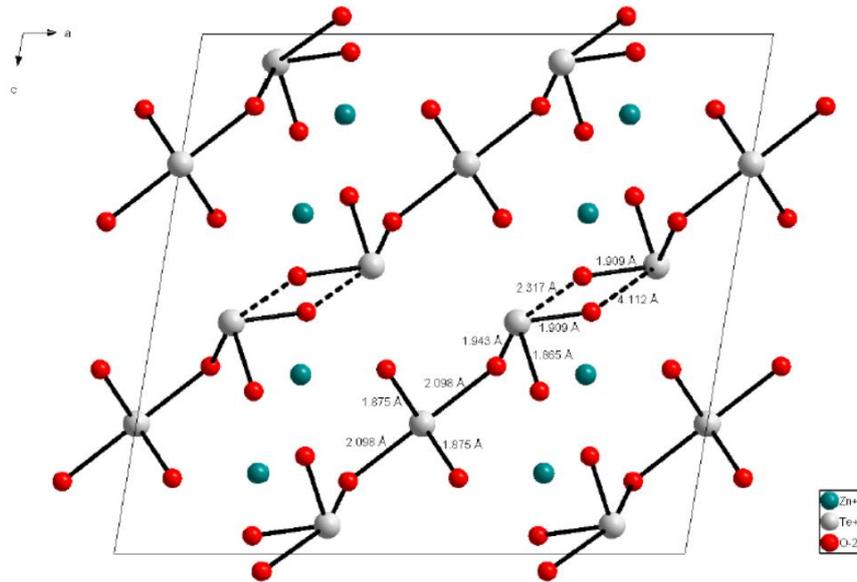


Figure 27 Représentation de la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

Les atomes de tellure sont organisés par chaînes $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$. Ces chaînes sont séparées par des atomes de zinc. Deux ortho-anions s'arrangent dans la structure pour former des anions complexes $[\text{Te}_2\text{O}_6]^{4-}$ afin de s'opposer au moment dipolaire des cations Zn^{2+} . L'atome de zinc présente une coordination 6 et se trouve dans un site octaédrique fortement déformé.

Les différents environnements des atomes de tellure et de zinc sont présentés figure 28.

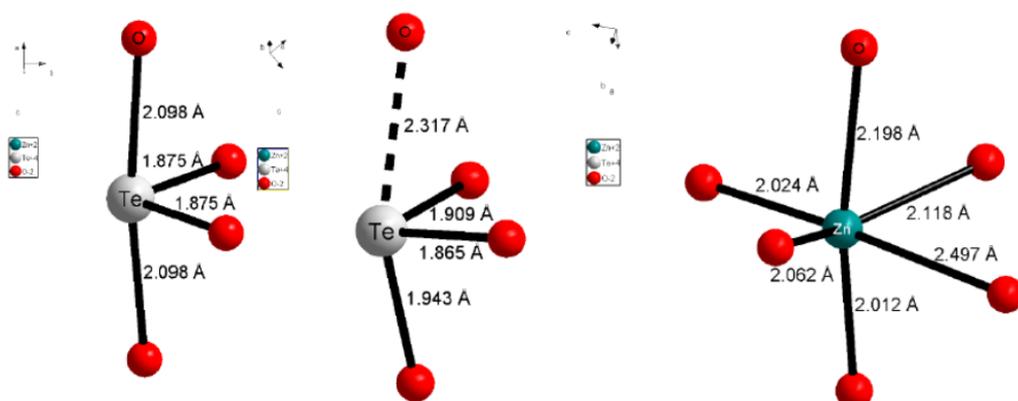


Figure 28 Représentation des environnements des atomes de tellure et de zinc dans le phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$

La seconde phase qui peut être cristallisée dans le système binaire $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$ d'après le diagramme de phases est ZnTeO_3 . Cette variété cristalline n'a pas été étudiée de façon aussi étendue que la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$. La raison étant que le domaine vitreux ne s'étend pas jusqu'à la phase ZnTeO_3 .

Cette phase est de type orthorhombique et appartient au groupe d'espace $P bca$. Elle possède les paramètres de maille suivants : $a = 7,360 \text{ \AA}$, $b = 6,380 \text{ \AA}$ et $c = 12,320 \text{ \AA}$.

Dans cette phase, des polyèdres TeO_3 sont formés ainsi que des entités ZnO_{4+1} . Ces entités sont représentées figure 29.

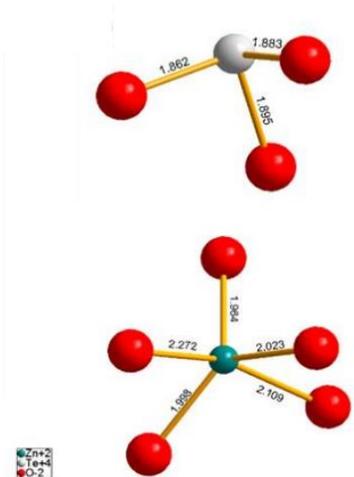


Figure 29 Représentation des entités TeO_3 et ZnO_{4+1} présentes dans la phase ZnTeO_3

Dans la phase $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ les atomes de zinc se placent entre les chaînes $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$. Pour la phase ZnTeO_3 , les atomes de zinc viennent s'insérer dans ces chaînes pour former des chaînes $\text{Zn} - \text{O} - \text{Te}$. La structure de ZnTeO_3 est représentée figure 30.

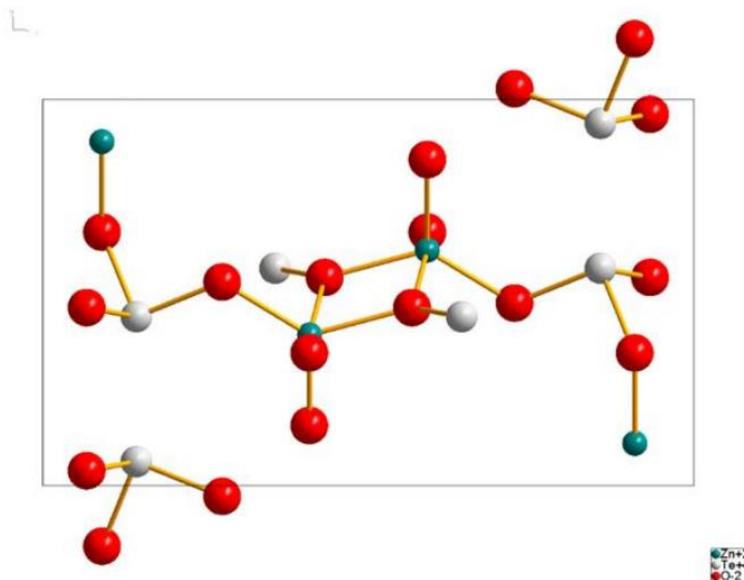


Figure 30 Représentation de la phase ZnTeO_3

9.3.3. Étude structurale du système TeO₂ – ZnO

L'étude structurale du système TeO₂ – ZnO par spectroscopie Raman a été réalisée par plusieurs auteurs [108,109]. L'étude de Stavrou et al.[110] montre l'évolution du spectre Raman du verre en fonction de la teneur en ZnO dans le système. La figure 31 montre l'évolution de ces spectres ainsi que la décomposition utilisée dans la région spectrale [600-900cm⁻¹].

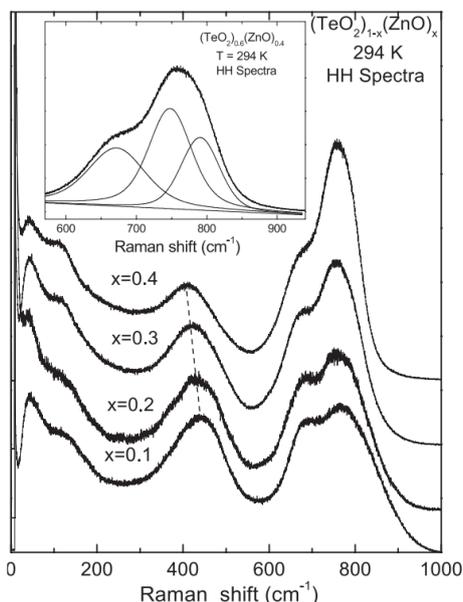


Figure 31 Spectres Raman du système $(100 - x) \text{TeO}_2 - x \text{ZnO}$ et décomposition utilisée [104]

Ces travaux ont montré que lorsque du ZnO est ajouté aux verres de tellure il y a une diminution en intensité de la bande associée aux entités TeO₄ dans le verre et une augmentation importante de l'intensité des bandes liées aux entités TeO₃₊₁ et TeO₃. On a donc une « dépolymérisation » progressive du réseau vitreux. Les TeO₄ disparaissent pour former des polyèdres TeO₃ en passant par des polyèdres TeO₃₊₁. Un shift en fréquence est également remarqué au niveau de la vibration des ponts Te – O – Te vers les basses fréquences. Ceci a été expliqué par la formation de ponts Zn – O – Te ou Zn – O – Zn dans la matrice vitreuse.

Kozhukarov et al. [106] ont rapporté que les atomes de Zn sont dans un site octaédrique ZnO₆ insérés dans les chaînes ou entre les chaînes. Pour des faibles teneurs en ZnO, les entités TeO₄ deviennent asymétriques et forment des polyèdres TeO₃₊₁. Pour des teneurs plus élevées en ZnO, les TeO₃₊₁ se transforment en polyèdres TeO₃ et la structure du verre se rapproche alors de la phase cristalline ZnTeO₃ précédemment décrite [109,110].

Les modifications structurales engendrée par l'ajout de ZnO ont été détaillées dans cette partie. Nous allons maintenant nous intéresser à un dernier modificateur altérant également la structure du réseau vitreux.

9.4 Étude du système $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2$

Le GeO_2 est ajouté dans le verre pour la même raison que ZnO : la modification de la structure. Cependant le GeO_2 a un effet différent sur la structure du réseau vitreux. Il est donc intéressant d'étudier le comportement de ces verres sous poling thermique pour déterminer s'il y a un changement de comportement par rapport aux autres systèmes.

9.4.1. Propriétés thermiques

Plusieurs études ont été effectuées sur le système binaire $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2$. Il a été montré par Kalampounias et al. [111] que ce système possède un très grand domaine vitreux allant de 0 à 100 % molaire en GeO_2 . En effet, le GeO_2 est également un formateur de verre ce qui permet d'obtenir des verres pour toutes les compositions possibles.

Une étude des propriétés thermiques de ce système binaire a été effectuée au sein de l'IRCER lors des travaux de thèse de N. Ghribi en 2015 [104]. Les températures caractéristiques obtenues pour ce système sont présentées dans le tableau 9.

Composition (% mol)	T_{c1} (°C)	T_g (°C)	ΔT (°C)
95 $\text{TeO}_2 - 5 \text{GeO}_2$	368	323	45
90 $\text{TeO}_2 - 10 \text{GeO}_2$	386	338	48
85 $\text{TeO}_2 - 15 \text{GeO}_2$	397	344	53
80 $\text{TeO}_2 - 20 \text{GeO}_2$	416	360	56

Tableau 9 Température de transition vitreuse (T_g), de première cristallisation (T_c) et stabilité thermique (ΔT) du système $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2$

On remarque une augmentation de la température de transition vitreuse avec l'augmentation de la teneur en GeO_2 dans le système et également une augmentation de la température de première cristallisation. La stabilité thermique augmente également avec l'augmentation de la teneur en GeO_2 .

Il a été montré par Kalampounias et al. [111] que le GeO_2 jouait le rôle de modificateur pour des concentrations molaires inférieures à 50% et le rôle de formateur de verre pour des compositions étant supérieures à 50%.

9.4.2. Étude à l'équilibre

Dimitriev et al. [112] ont déterminé le diagramme de phase à l'équilibre en 1976 pour le système binaire $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2$. Cette étude a montré qu'il n'y avait pas de phase commune à GeO_2 et TeO_2 formée dans ce système. La figure 32 montre le diagramme de phase à l'équilibre obtenu par Dimitriev et al. [112]

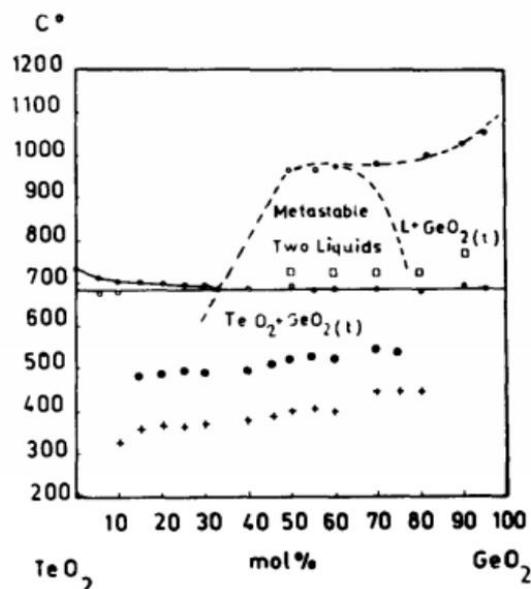


Figure 32 Diagramme de phase à l'équilibre du système $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2$ [112]

En 2009, Boukharrata et al. [113] ont mis en évidence la phase GeTe_2O_6 dans le système $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2$.

La phase GeTe_2O_6 est une phase monoclinique appartenant au groupe d'espace $P12_1/n1$. Elle possède les paramètres de maille suivants : $a = 5,22 \text{ \AA}$, $b = 2,973 \text{ \AA}$ et $c = 7,325 \text{ \AA}$. Dans cette structure les atomes de germanium présentent une coordinence 6. Ils occupent le centre d'un site octaédrique presque parfait.

L'atome de tellure est au centre d'un tétraèdre formé par trois atomes d'oxygène et sa paire d'électrons libre. Il est également possible de prendre en compte trois liaisons faibles pour l'atome de tellure ce qui le fait se retrouver au centre d'un site octaédrique fortement déformé.

Chaque polyèdre TeO_3 est lié à trois octaèdres GeO_6 . Chacun des octaèdres GeO_6 est relié à d'autres octaèdres par l'intermédiaire de polyèdres TeO_3 .

La figure 33 représente les différentes coordinences des atomes de tellure et de germanium.

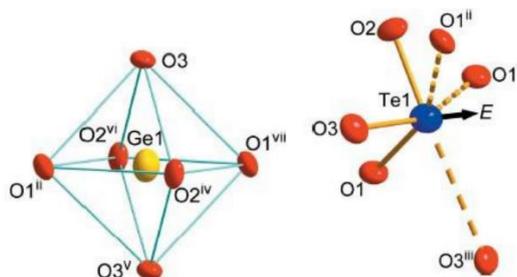


Figure 33 Représentation des polyèdres dans la phase GeTe_2O_6 [113]

Les différentes longueurs de liaisons retrouvées dans la phase cristallisée sont présentées dans le tableau 10.

Liaison	Longueur de liaison (Å)
Te(1) – O(3)	1,873
Te(1) – O(2)	1,874
Te(1) – O(1) ⁱ	1,903
Te(1) – O(1) ⁱⁱ	2,877
Te(1) – O(3) ⁱⁱⁱ	2,968
Ge(1) – O(3)	1,870
Ge(1) – O(1) ⁱⁱ	1,877
Ge(1) – O(2) ^{iv}	1,878

Tableau 10 Liaisons et longueurs des liaisons dans $GeTe_2O_6$ [113]

9.4.3. Étude structurale du système $TeO_2 - GeO_2$

Khalampounias et al. [111] ont effectué une étude structurale sur les verres du système $TeO_2 - GeO_2$ par spectroscopie Raman. Leurs travaux ont permis d'étudier l'influence de l'ajout de GeO_2 sur la structure du verre. La figure 34 montre l'évolution des spectres Raman en fonction de la teneur en GeO_2 dans le système $x TeO_2 - (1-x) GeO_2$.

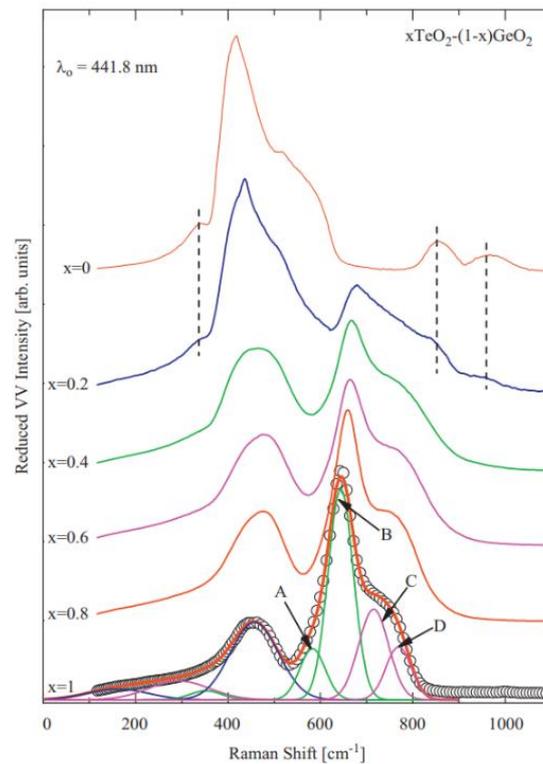


Figure 34 Spectres Raman des verres du système $(1-x) GeO_2 - x TeO_2$ [111]

Comme le montre la figure 34 les spectres ont été décomposés en quatre gaussiennes A, B, C et D dans la région spectrale $[500-850 \text{ cm}^{-1}]$. Une seule gaussienne a été utilisée pour la région des fréquences moyennes et a été associée à l'élongation symétrique des ponts $Ge - O - Ge$ dans les polyèdres GeO_4 . Les bandes A et B sont liées à la présence d'entités TeO_4 dans le verre alors que les bandes C et D sont liées aux atomes de Te formant des entités TeO_3 .

On remarque la diminution en intensité des bandes liées aux entités TeO_4 avec l'augmentation de la teneur en GeO_2 . Il y a également une augmentation de la gaussienne modélisant les vibrations dans les ponts $\text{Ge} - \text{O} - \text{Ge}$ avec l'ajout de GeO_2 dans le réseau. Les atomes de germanium viennent donc s'insérer dans les chaînes de tellure, diminuant le nombre d'entités TeO_4 dans le verre et augmentant le nombre de ponts $\text{Ge} - \text{O} - \text{Ge}$. Khalampounias et al. ont proposé une représentation schématique de la structure du verre dans ce système qui est présentée figure 35.

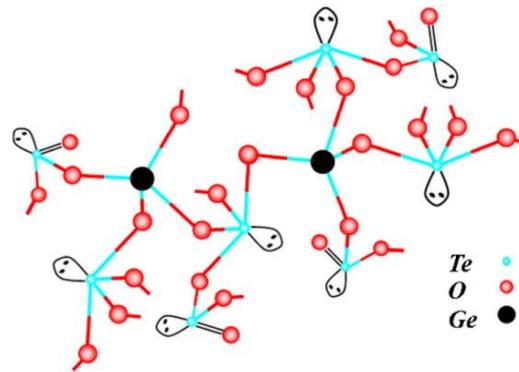


Figure 35 Représentation de la structure du verre dans le système $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2$ [111]

L'oxyde de germanium étant un formateur de verre, on a donc un remplacement des atomes de tellure dans le réseau vitreux par des atomes de germanium.

9.5. Systèmes étudiés

Trois systèmes sont étudiés dans ces travaux de thèse. Comme mentionné précédemment, chaque système contiendra du Na_2O afin d'avoir des espèces mobiles pouvant migrer lors du poling thermique.

Le premier système étudié est le suivant :



Ce système contient, en plus des espèces mobiles, du WO_3 qui a pour but d'augmenter la stabilité thermique du verre. Ce modificateur ne change également pas le réseau de tellure, ce qui signifie que les chaînes de tellure ne sont pas brisées par l'ajout de WO_3 .

Le second système étudié est :



Comme vu précédemment l'ajout de ZnO dans le système vitreux permet de briser les chaînes de tellure. L'ajout de ce modificateur engendre des modifications significatives au réseau vitreux contrairement à l'ajout de WO_3 . L'étude de ce système nous permet d'observer l'influence de l'état du réseau vitreux sur le poling thermique de l'échantillon.

Le dernier système étudié est :



L'ajout de GeO_2 permet une modification de la structure du verre. Les atomes de germanium s'insèrent dans les chaînes de tellure. Ces atomes étant de grande taille comparé aux atomes de Zn et de Te, la modification structurale est différente des deux autres systèmes étudiés.

Ces trois systèmes sont étudiés afin d'observer si la structure du verre influe sur le comportement de l'échantillon lors du traitement de poling thermique.

10. Conclusion

Les effets d'optique non linéaire de second ordre ne sont pas générés de façon intrinsèque dans les matériaux vitreux. En effet, ces matériaux étant centrosymétriques, la génération de seconde harmonique n'est pas présente dans ce type de matériaux. Il existe cependant des moyens de briser cette centrosymétrie. Le poling thermique, notamment, est un moyen de briser cette centrosymétrie en provoquant la migration d'ions mobiles à l'intérieur de la matrice vitreuse. La migration de ces espèces mobiles génère une différence de charge interne et donc un champ électrique interne au matériau. Il a été montré que la susceptibilité d'ordre deux $\chi^{(2)}$ obtenue après traitement de poling thermique est liée à la susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$ du matériau. En effet, l'équation suivante a été établie :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{int}$$

La susceptibilité d'ordre deux est donc proportionnelle au $\chi^{(3)}$ du matériau et du champ électrique interne généré par le traitement de poling thermique. Plus la susceptibilité d'ordre trois du matériau est élevée, plus le $\chi^{(2)}$ devrait être élevé.

C'est pour cette raison que les verres à base d'oxyde de tellure représentent des candidats intéressants pour du traitement de poling thermique. En effet, ils présentent les susceptibilités d'ordre trois les plus élevées parmi les verres oxydes.

Comme mentionné précédemment, la génération du champ électrique interne est possible grâce à la migration d'espèces mobiles dans la matrice vitreuse lors du traitement de poling thermique. Il est donc important de synthétiser des verres comprenant des espèces mobiles. Dans cette étude le sodium a été choisi comme ion mobile. Ensuite, trois modificateurs différents ont été choisis pour étudier la variation de comportement du matériau sous traitement de poling thermique.

Ces modificateurs sont WO_3 , ZnO et GeO_2 . Le matériau étant soumis à des fortes tensions et une température lors du traitement de poling thermique, il est important qu'il soit stable thermiquement. Il a été montré dans ce chapitre que l'ajout de ces modificateurs permettait d'augmenter la stabilité thermique du verre, ce qui en fait des bons candidats pour le poling thermique. Il a également été montré que ces trois oxydes ont une influence différente sur la structure du verre à base de TeO_2 . En effet, WO_3 ne modifie pas de façon importante le réseau vitreux tandis que ZnO dépolymérise fortement le réseau vitreux et GeO_2 vient s'insérer dans les chaînes formées par les atomes de tellure.

Trois systèmes sont étudiés dans ces travaux : $TeO_2 - WO_3 - Na_2O$, $TeO_2 - ZnO - Na_2O$, $TeO_2 - GeO_2 - Na_2O$. Chaque système étudié comprend des ions mobiles Na^+ permettant la génération du champ électrique interne. L'influence différente des modificateurs sur la structure permet d'étudier l'influence de l'arrangement structural sur le traitement de poling thermique et des propriétés obtenues après ce traitement.

CHAPITRE 2 : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, la méthode de synthèse des échantillons ainsi que les différentes techniques de caractérisations utilisées pour déterminer les propriétés structurales, optiques linéaires et non linéaires sont présentées. L'ensemble des techniques utilisées permettent de mesurer les diverses propriétés des matériaux à des échelles différentes. Dans un premier temps, la synthèse sera détaillée. Ensuite, la technique permettant d'obtenir les propriétés thermiques des échantillons sera abordée. Les techniques de caractérisations permettant d'observer les changements structuraux venant des modificateurs introduits ou ayant été induits par le traitement de poling thermique seront ensuite décrites. Par la suite les outils de mesure des propriétés optiques linéaires et non linéaires seront présentés. La cellule de poling utilisée dans cette étude sera ensuite décrite. Enfin, le matériel utilisé afin d'obtenir les propriétés de conductivité des matériaux sera explicité.

1. Méthode de synthèse

Les différents verres lors de cette étude ont été synthétisés par une méthode de fusion-trempe classique. Les différents précurseurs présentés tableau 11 ont été pesés puis mélangés dans un mortier en agate pendant 45 minutes afin d'obtenir un mélange homogène. Ce mélange a ensuite été inséré dans un creuset en platine. Ce creuset a ensuite été inséré dans un four de fusion à 850°C pendant 1h et agité toutes les 15 minutes afin de garantir l'homogénéité du verre obtenu. A l'issue de cette heure de fusion, le mélange a été coulé sur une plaque en laiton pré-chauffée à 150°C avec un moule permettant d'obtenir des pastilles de 10 mm de diamètre. Ces pastilles sont ensuite introduites dans un four de recuit avec un rampe de montée en température de 2°C/min. La température de recuit est fixée à $T_g - 30^\circ\text{C}$. La rampe de descente en température est de 2°C/min. Cette étape permet de se débarrasser des contraintes mécaniques internes engendrées par la trempe du verre.

Précurseurs	Fournisseurs	Pureté
$\alpha\text{-TeO}_2$	Toldini	99,9%
Na_2CO_3	Aldrich	99,8%
ZnO	Alfa Aesar	99,8%
WO_3	Alfa Aesar	99,99%
GeO_2	Aldrich	99,99%

Tableau 11 Caractéristiques des précurseurs utilisés

2. Méthodes de caractérisation

Comme vu dans le chapitre 1, il est important de déterminer les propriétés thermiques de nos échantillons. Pour ceci des analyses calorimétrique différentielle sont effectuées.

1.1. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle permet d'obtenir les températures caractéristiques du verre. En effet, cette technique permet d'obtenir la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que la température de première cristallisation (T_0). Ces deux températures permettent d'obtenir la valeur de stabilité thermique du verre ΔT . Cette stabilité thermique est égale à la différence entre la température de première cristallisation et la température de transition vitreuse, $\Delta T = T_0 - T_g$. Plus ΔT est élevée plus le verre est stable vis-à-vis de la cristallisation.

Dans cette étude l'instrument utilisé pour déterminer ces températures est commercialisé par TA Instruments et correspond au modèle AQ20.

Chaque analyse dans ce travail a été effectuée sur environ 10 mg de poudre dans un creuset d'aluminium. Les mesures ont été menées sous un flux d'O₂ jusqu'à 560°C avec une rampe de montée en température de 10°C/min.

La température de transition vitreuse a été déterminée par le point d'inflexion se trouvant au changement de palier du signal calorimétrique. La température de première cristallisation est déterminée à l'intersection de la ligne de base extrapolée et de l'extrapolation de la partie linéaire du premier pic exothermique. Ces deux températures ont été extraites des mesures par le logiciel d'analyse de données TA Universal Analysis.

La figure 36 illustre les méthodes d'obtention de la température de transition vitreuse et de la température de première cristallisation.

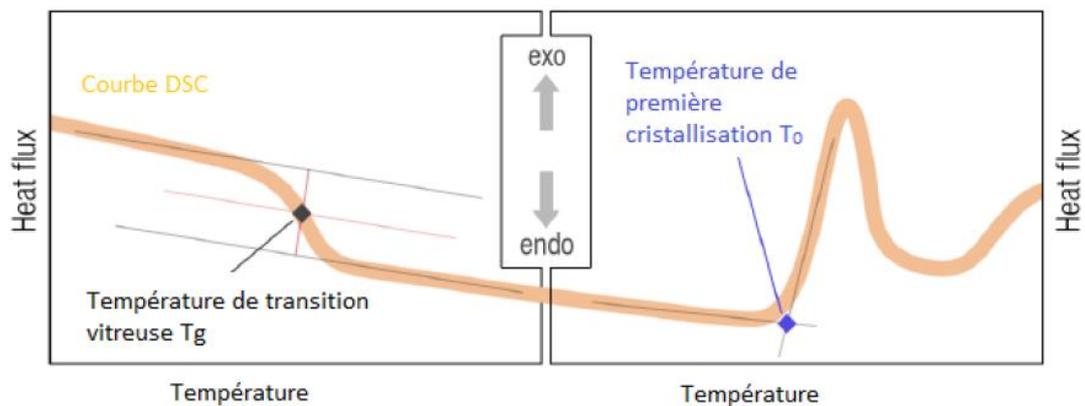


Figure 36 Méthodes d'obtention de la température de transition vitreuse (T_g) et de première cristallisation (T₀)

2.2 Caractérisations structurales

Différentes caractérisations structurales sont ensuite utilisées afin de pouvoir sonder des profondeurs différentes. Comme vu dans le paragraphe 1.3. du chapitre 1, la migration des espèces mobiles s'effectue sur une couche d'une épaisseur de quelques microns. Il est donc important d'utiliser des techniques permettant de sonder la matière dans cette zone d'échelle.

2.2.1 Spectroscopie Raman

Elle nous permet d'observer les changements structuraux induits par l'ajout de différents modificateurs mais devrait également nous permettre de mettre en évidence les changements engendrés par le traitement de poling thermique. Lorsque cette technique est utilisée en mode confocal, la profondeur sondée est calculée grâce à l'équation suivante :

$$\Delta z = \frac{1,4n\lambda}{ON^2} \quad (13)$$

Où n est l'indice de réfraction du verre, λ la longueur d'onde du faisceau utilisé (532 nm) et ON l'ouverture numérique du microscope (0,85). Dans le cas de nos matériaux, possédant un indice de réfraction entre 2,16 et 2,18, la profondeur sondée est d'environ 2 μ m.

Dans cette partie le principe de diffusion Raman est détaillé puis les différents modes de mesure sont étudiés. Enfin, la technique de décomposition des spectres Raman obtenus est présentée.

2.2.1.a. Principe de la diffusion Raman

Lorsque la lumière interagit avec la matière, une fraction de l'énergie du faisceau incident est toujours diffusée dans toutes les directions. Cette lumière diffusée est due au moment dipolaire induit dans les molécules par le champ électrique oscillant de la lumière incidente.

D'autres types de lumière diffusée comme Rayleigh ou Brillouin existent. L'effet Raman correspond à la diffusion inélastique de la lumière. Cet effet a dans un premier temps été prédit par A. Smekal en 1923 [114]. Mais en 1928, C.V. Raman [115] montre que si la lumière à fréquence spécifique voyage à travers n'importe quelle substance (gazeuse, liquide ou solide), alors la lumière diffusée contient des radiations de la fréquence d'origine et également d'autres fréquences qui sont généralement plus faibles mais occasionnellement aussi plus élevées que la fréquence d'origine.

La diffusion Raman peut être décrite de façon classique où l'interaction lumière/matière a pour effet de perturber le nuage électronique de la molécule.

Dans ce modèle, l'action d'un champ électrique \vec{E} sur un système atomique induit la création d'un dipôle \vec{P} dans l'échantillon par l'intermédiaire de son tenseur de polarisabilité $[\alpha]$. Ce dipôle produit une émission électromagnétique secondaire. Une première approximation est faite :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E} \quad (14)$$

Ici, $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ avec ν_0 étant la fréquence du faisceau incident. On peut écrire :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (15)$$

L'hypothèse suivante est faite : ν_0 est la fréquence à laquelle les molécules vibrent. Ceci permet d'écrire $[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0$ où q représente la coordonnée normale de l'un des modes de vibration qui est décrit par l'équation suivante : $q_v = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$ où q_0 est l'amplitude de la coordonnée normale correspondante.

Le dipôle peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E} = ([\alpha_0] + \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0 q_v) \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (16)$$

Soit :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E} = ([\alpha_0] + \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0 q_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_v t)) \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (17)$$

Le dipôle peut finalement s'écrire de la façon suivante :

$$\vec{P} = [\alpha]\vec{E} = ([\alpha_0] \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d[\alpha]}{dq_v}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) \quad (18)$$

L'expression finale possède trois composantes : le premier terme correspond à une émission sans changement de fréquence par rapport au faisceau incident ν_0 (diffusion élastique Rayleigh). Les deux autres termes correspondent à des changements de fréquences et sont symétriques de part et d'autre de la raie excitatrice. Ce sont les diffusion Stokes et Anti-Stokes. Ce modèle ne permet pas d'expliquer la différence d'intensité observée entre les diffusions Stokes et Anti-Stokes observées. Un autre modèle est donc utilisé pour expliquer ces observations.

Donc si l'on se base sur une approche quantique considérant les diagrammes de niveau d'énergie. Les niveaux d'énergie vibrationnels E_v d'un système atomique sont donné par l'approximation de l'oscillateur harmonique :

$$E_v = h\nu(n + \frac{1}{2}) \quad (19)$$

Où $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ est le nombre quantique vibrationnel et ν est la fréquence de vibration qui peut s'écrire de la façon suivante :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (20)$$

Avec k la constante de force d'une vibration et μ la masse réduite d'une coordonnée normale. Les niveaux d'énergie peuvent également s'écrire de la façon suivante :

$$E_v = h\omega c(n + \frac{1}{2}) \quad (21)$$

Où ω est le nombre d'onde vibrationnel et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Lors du phénomène de diffusion, un photon du faisceau incident est placé dans un niveau d'énergie virtuel noté (E). Cet état virtuel est décrit de la façon suivante :

$$(E) = E_i + h\nu_0 \quad (22)$$

Avec E_i étant le niveau d'énergie initial et ν_0 la fréquence excitatrice.

Depuis ce niveau virtuel, le système atomique va ensuite passer à un niveau énergétique permis E_f . Cette relaxation engendre l'émission d'un quantum énergétique associé à la fréquence ν_A . Ce niveau final peut être écrit de la façon suivante :

$$E_f = (E) + h\nu_A \quad (23)$$

Cette relation peut être écrite en fonction du niveau d'énergie initial :

$$E_f = E_i + h(\nu_0 - \nu_A) \quad (24)$$

Cette relation peut également être écrite :

$$\Delta E = E_f - E_i = h(\nu_0 - \nu_A) \quad (25)$$

Avec ΔE représentant la variation d'énergie du système atomique sous l'effet du faisceau incident.

Cette différence d'énergie entre l'état initial et l'état final présente un changement d'énergie qui est aussi appelé décalage Raman. Si l'état final est situé à un niveau d'énergie plus élevé comparé à l'état initial alors le photon diffusé aura une fréquence plus faible que le photon incident. Ceci est appelé un décalage Stokes. Dans le deuxième cas, le niveau d'énergie de l'état final est situé à un niveau plus faible, le photon diffusé aura une fréquence plus élevée. Dans ce cas il s'agit d'un décalage Anti-Stokes.

La figure 37 présente les différentes diffusions possibles.

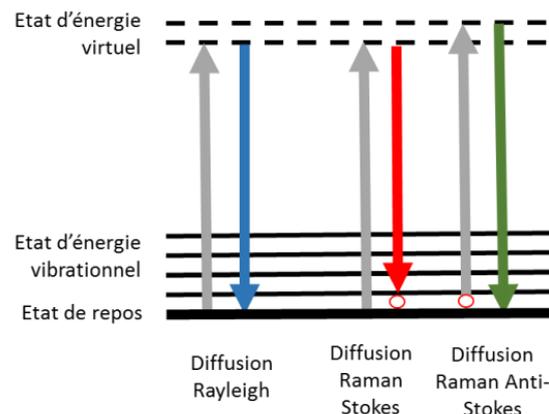


Figure 37 Diagramme des niveaux d'énergie pour la diffusion inélastique Raman et pour la diffusion élastique Rayleigh

2.2.1.b Microscopie Raman confocale

La microscopie Raman utilise une configuration en rétrodiffusion. Ceci veut dire que le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par un objectif puis la lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif. Dans les années 1990 Wilson [118] a introduit la microscopie confocale. Lorsque la lumière d'une source ponctuelle est focalisée à la limite de diffraction sur un échantillon et que la lumière diffusée est analysée par un diaphragme confocal alors la résolution spatiale peut être améliorée.

Le système confocal permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchiée ou transmise par une infime partie de l'échantillon. Ce système n'a été introduit sur les systèmes Raman qu'au début des années 1990 [119]. La partie contribuant au signal Raman est principalement due à la partie de l'échantillon située dans le plan focal. Ceci permet donc d'analyser un volume de l'ordre du micromètre cube lorsque l'objectif possède une grande ouverture numérique. La figure 38 montre un schéma représentant d'un système Raman confocal.

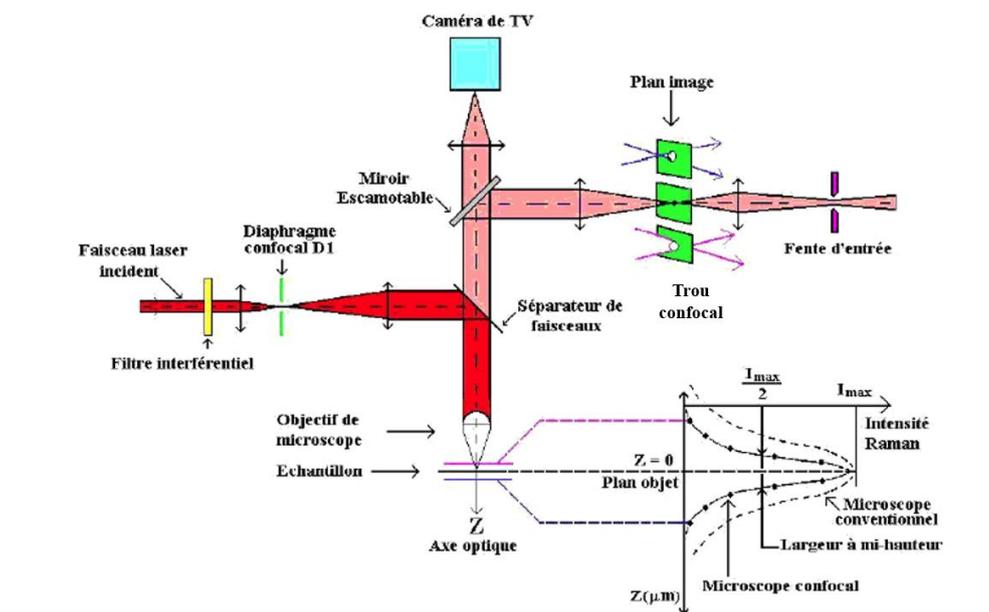


Figure 38 Schéma d'un montage Raman confocal

2.2.1.c. Conditions de mesure des spectres Raman

Les spectres ponctuels Raman obtenus lors de cette étude ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre T64000 Horiba Jobin-Yvon en mode triple (1800 traits/mm) associé à un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. Ces spectres ont été enregistrés en polarisation V-V dans la gamme de nombre d'onde $10\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ avec un faisceau laser à 514 nm. Un objectif x100 a été utilisé sur des échantillons massifs polis optiquement. Trois mesures en surface à des endroits différents ont été réalisées afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Des mesures en température ont été effectuées afin d'identifier des phases cristallines. Ces mesures ont été effectuées jusqu'à une température correspondante au dernier pic de cristallisation observé en DSC avec une rampe de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Des spectres ont été enregistrés tous les 10°C .

Des cartographies Raman ont également été effectuées à l'aide d'un spectromètre inVia Reflex Renishaw avec un laser à 532 nm. Ces cartographies ont été effectuées avec un objectif x100 en mode confocal afin de sonder une profondeur d'environ $2\text{ }\mu\text{m}$. Un réseau 2400 traits/mm a été utilisé sur une gamme spectrale de $10\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ centrée à 720 cm^{-1} . Dans le cas de ce spectromètre un seul

réseau est utilisé ce qui permet d'obtenir des mesures à basses fréquences. Les cartographies ont été effectuées sur une zone de 60x60 μm avec un pas de mesure de 1 μm et un temps de mesure par pas de 2 secondes. Ceci implique qu'un spectre est mesuré tous les 1 μm avec un temps d'acquisition de 2 secondes pour chaque spectre. Un spectre est alors mesuré tous les 1 μm sur une surface de 60x60 μm . Différentes images ont ensuite été reconstruites en fonction de l'intensité de la fonction gaussienne utilisée pour la décomposition des différents spectres. Ces cartographies permettent d'observer la variation d'intensité de la fonction associée à mode de vibration sur une surface déterminée de l'échantillon. Des analyses en composantes principales sont également réalisées.

2.2.1.d. Mesures en température

Des mesures en température des spectres Raman ont été effectuées en couplant un four LINKAM THMS600 à un contrôleur TMS93. Ces mesures en températures ont été effectuées jusqu'à une température correspondant au dernier pic de cristallisation observé en DSC.

Ces mesures ont été effectuées afin de déterminer les différentes phases cristallines présentes à haute température dans les verres. Une rampe de montée en température de 10°C/min a été effectuée pour chaque échantillon avec un palier de 5 minutes à chaque température.

2.2.1.e. Décomposition des spectres Raman

La décomposition des spectres Raman obtenus dans cette étude a été effectuée en se basant sur les travaux précédemment effectués au sein du laboratoire IRCER [104,120]. Pour ceci les spectres ont été dans un premier temps normalisés sur l'intensité intégrée du spectre allant de 10 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} . Les spectres ponctuels ont ensuite été décomposés à l'aide du logiciel Focus 1.0 [121]. Une fonction logarithme normale a été utilisée pour modéliser le pic Boson alors que des gaussiennes ont été utilisées pour le reste des modes vibrationnels. Pour les échantillons contenant du WO_3 , un total de 12 fonctions ont été utilisées afin de décomposer les spectres. Dix fonctions ont été utilisées pour les échantillons contenant du ZnO et neuf pour les échantillons contenant du GeO_2 . La figure 39 montre un exemple de décomposition utilisée pour un échantillon contenant du WO_3 .

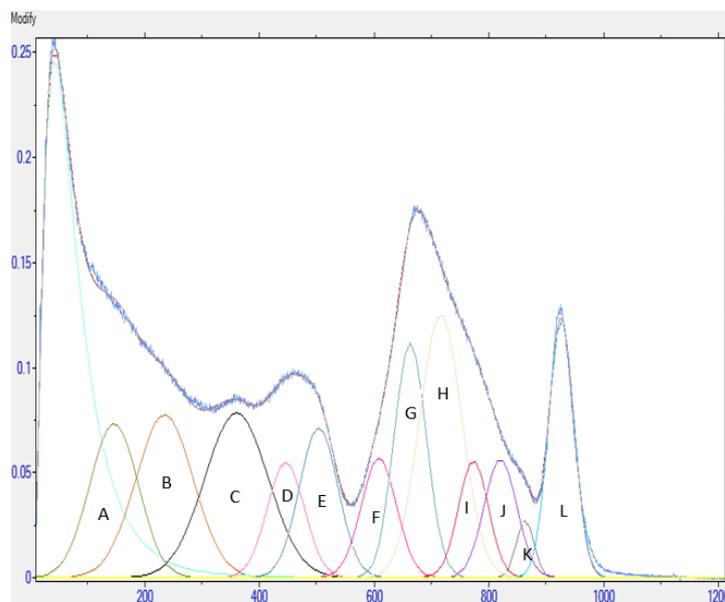


Figure 39 Décomposition de l'échantillon 70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$ (%mol)

Les décompositions des échantillons contenant du ZnO et du GeO₂ comportent moins de gaussiennes du fait que des modes de vibrations spécifiques au tungstène apparaissent sur les spectres des échantillons contenant du WO₃. Les modes Ge-O étant confondus avec les modes Te-O il est difficile de les dissocier lors de la décomposition des spectres.

2.2.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est utilisée dans ces travaux de thèse afin de pouvoir mesurer des changements structuraux à l'échelle d'une centaine de nanomètres. La profondeur de la mesure étant plus petite que celle du Raman en mode confocal, cette technique peut nous permettre de valider l'observation ou non de changements structuraux en spectroscopie Raman. L'épaisseur de la zone appauvrie en ions mobiles étant de quelques micromètres cette technique permet de sonder avec certitude cette zone.

2.2.2.a. Principe de la réflexion spéculaire

La spectroscopie infrarouge est basée sur une interaction lumière/matière dans la région infrarouge. Cette région peut être séparée en trois : l'infrarouge proche (NIR), l'infrarouge moyen (MIR) et l'infrarouge lointain (FIR).

Des mesures ont été effectuées en réflexion spéculaire dans cette étude.

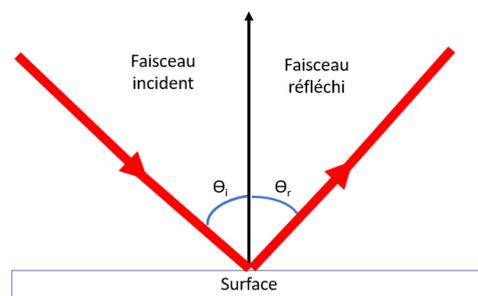


Figure 40 Principe de la réflexion spéculaire

Il est important de définir le concept d'indice de réfraction complexe afin de savoir quelle partie est sondée lors d'une telle mesure. L'indice de réfraction complexe est défini de la façon suivante :

$$n^* = n + ik$$

Où n est l'indice de réfraction linéaire (partie réelle) et k le coefficient d'extinction (partie imaginaire). La mesure en réflexion sonde la partie réelle ainsi que la partie imaginaire de l'indice de réfraction.

Les spectres mesurés en réflexion permettent d'obtenir des informations sur les changements structuraux associés au traitement de poling. Quand la lumière entre en contact avec une surface, une partie est transmise ou absorbée et une autre est réfléchie. Dans le cas idéal d'une surface parfaitement plane, ce phénomène est décrit comme réflexion spéculaire et l'angle d'incidence est égal à l'angle réfléchi. Il n'existe pas de surface parfaitement plane ce qui entraîne une diffusion partielle de la lumière.

La quantité de lumière réfléchie est fortement dépendante de la nature de l'échantillon. Cette quantité est dépendante de façon plus importante de la fréquence de la lumière incidente et est maximale pour des fréquences où l'absorption est maximale. Ceci veut également dire que la profondeur de pénétration de la lumière dans l'échantillon est dépendante de la fréquence de la lumière incidente.

Ceci est important lorsque des mesures sont effectuées sur un échantillon polé étant donné que la zone appauvrie en sodium peut être de quelques nanomètres. Cette technique permet de sonder une centaine de nanomètres sous la surface de l'échantillon et permettre de mettre en évidence des changements structuraux directement sous la surface [122].

Pour ces mesures, un spectre référence est effectué avec un miroir d'or qui reflète théoriquement 100% de la lumière incidente. Les spectres infrarouges ont été effectués sur un spectromètre Vertex 70V (Bruker) équipé d'un détecteur DTGS et d'un séparateur MIR/FIR. Les mesures ont été effectuées sous vide primaire pour retirer la contribution de l'eau venant de l'atmosphère. La figure ci-dessous présente un schéma du principe de spectromètre FTIR.

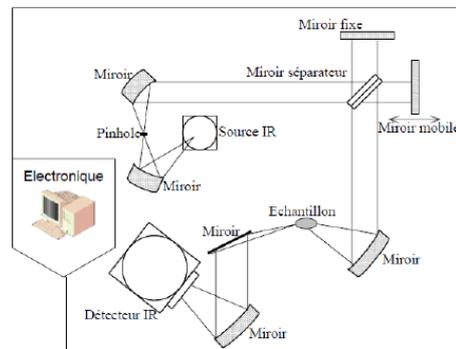


Figure 41 Schéma du principe du spectromètre FTIR

2.2.2.b. Traitement des données de réflectivité spéculaire

Afin de pouvoir obtenir des informations sur les constantes optiques à partir du spectre de réflexion il est nécessaire d'utiliser la transformée de Kramers-Krönig.

Le spectre de réflexion infrarouge du verre est une mesure directe de la réflectance $R(\omega)$ à chaque longueur d'onde. Cette réflectance se définit comme ceci :

$$R(\omega) = \frac{I_{ech}(\omega)}{I_{ref}(\omega)} \quad (26)$$

Où I_{ech} est l'intensité de l'onde réfléchi de l'échantillon et I_{ref} l'intensité de l'onde réfléchi de la référence utilisée (lame d'or). La réflectance est fonction de l'indice de réfraction et de l'indice d'absorption pour chaque fréquence considérée. La réflectance obtenue expérimentalement est reliée à la fonction complexe $\epsilon(\omega)$ par la relation de Fresnel :

$$R(\omega) = \left\| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right\|^2 \quad \text{et} \quad \sqrt{\epsilon(\omega)} = \tilde{n}(\omega) = n(\omega) - ik(\omega) \quad (27)$$

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

$$R = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (28)$$

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

$$\delta(\nu_a) = -\frac{\nu_a}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\text{Ln}[R(\nu)]}{\nu^2 - \nu_a^2} d\nu \quad (29)$$

Où P représente la partie principale de l'intégrale pour $\nu = \nu_a$

A partir de la relation de Fresnel nous avons :

$$R(\nu) = \frac{[n(\nu)-1]+ik(\nu)}{[n(\nu)+1]+ik(\nu)} = \sqrt{R(\nu)} e^{i\delta(\nu)} \quad (30)$$

Ainsi que :

$$\varepsilon'(\nu) = n^2(\nu) - k^2(\nu) \text{ et } \varepsilon''(\nu) = 2n(\nu) k(\nu) \quad (31)$$

Par analogie aux cristaux, le maximum de $\varepsilon''(\nu)$ donne les fréquences des modes TO. Le maximum de la partie imaginaire de $-\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$, $-Im\left(\frac{1}{\varepsilon(\nu)}\right)$ donne les fréquences des modes LO. Sachant que $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$, $-Im\left(\frac{1}{\varepsilon(\nu)}\right)$ s'écrit sous la forme :

$$-Im\left(\frac{1}{\varepsilon(\nu)}\right) = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} = \frac{2nk}{(n^2+k^2)^2} \quad (32)$$

Pour les matériaux isotropes comme un verre dans notre cas, les modes longitudinaux optiques sont ceux où le champ électrique moyen E est parallèle à la direction de périodicité de l'onde. Les modes transverses constituent la série complémentaire où le champ électrique moyen E est perpendiculaire à la direction de périodicité de l'onde.

L'analyse de Kramers-Kronig est primordiale pour l'étude vibrationnelle des matériaux massiques car leurs spectres de réflectance peuvent avoir des allures très différentes en fonction de la valeur de l'indice de réfraction n et celle du coefficient d'extinction k. Cependant, il faut être conscient que cette approche peut avoir des résultats erronés car l'angle d'incidence d'observation n'est jamais normal (nous nous plaçons à un angle fixe proche de 10°) et les spectres de réflectance sont enregistrés sur un domaine de fréquence limité alors que la relation du déphasage $\delta(\nu)$ nécessite une intégration de zéro à l'infini. L'expérience montre que si les bornes spectrales sont éloignées de toute bande d'absorption, la méthode de Kramers-Kronig donne de bons résultats.

2.2.3. Diffraction des Rayons X

Dans cette étude, la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour effectuer une étude en température afin d'attribuer les pics de cristallisation observés en DSC à des phases cristallines. Cette technique consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et à mesurer les intensités diffractées sur un domaine d'angle 2θ . Cette technique a été décrite en 1990 [123].

Les mesures ont été effectuées sur un diffractomètre Brucker D8 avec une géométrie Bragg-Brentano. La longueur d'onde $K\alpha_1$ de 1,5406 Å est utilisée. Les acquisitions durent 40 minutes à la température ciblée sur une plage de 10-60° avec une rampe en température de 10°C/min.

2.2.4. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

Comme vu dans le premier chapitre, le traitement de poling thermique engendre une migration des ions mobiles vers la cathode laissant une zone appauvrie du côté de l'anode. L'épaisseur ainsi que la position de cette couche appauvrie dépend du réseau vitreux et des conditions de poling. La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) est une technique permettant de définir l'épaisseur ainsi que la position de cette couche appauvrie.

Cette technique consiste à pulvériser une surface avec un faisceau concentré d'ions tout en collectant les ions secondaires éjectés de l'échantillon. Un spectromètre de masse permet de déterminer la composition à partir du ratio masse/charge de l'ion secondaire éjecté. Cette technique est principalement une technique qualitative. Les premiers nanomètres en dessous de la surface de l'échantillon peuvent être sondés en utilisant cette technique. L'échantillon est graduellement creusé lors de ces mesures, ce qui permet d'obtenir une évolution de la concentration d'un élément en fonction de la profondeur sous la surface de l'échantillon.

Les différentes techniques permettant d'observer des changements structuraux liés au traitement de poling thermique ont été présentés. Nous allons maintenant nous intéresser aux techniques permettant de mesurer les différentes propriétés optiques des échantillons.

2.3. Caractérisations optiques

Dans un premier temps la technique permettant de mesurer les propriétés optiques linéaires est présentée. Ces mesures permettent de déterminer l'indice de réfraction du verre. Ensuite, les techniques permettant de mesurer les propriétés optiques non linéaires engendrées par le poling thermique sont détaillées.

2.3.1. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres de transmission optique ont été mesurés au sein du laboratoire IRCER de Limoges à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 5000 possédant une gamme spectrale de 180 nm à 330 nm. La résolution spectrale utilisée lors de ces mesures est de 2 nm en configuration double faisceau. Les mesures ont été effectuées sur des pastilles polies optiquement d'une épaisseur légèrement supérieure à 1 mm.

Le polissage permet d'obtenir des faces planes parallèles entre elles et de contrôler l'épaisseur des échantillons. Le polissage est effectué par disques abrasifs de SiC. Plusieurs disques de SiC ont été utilisés avec des tailles de grains différents. Le premier disque utilisé présente la taille de grains la plus élevée alors que le dernier disque utilisé présente la taille de grains la plus faible. L'étape finale de polissage est effectuée grâce à une suspension diamantée avec une taille de grains de 1 µm. Cette dernière étape permet d'obtenir un matériau poli optiquement de façon homogène.

Ces mesures en transmission permettent de remonter à l'indice de réfraction linéaire du matériau analysé grâce à cette relation :

$$T = \frac{2n}{n^2+1} \quad (33)$$

Où T est la transmission du matériau et n l'indice de réfraction du matériau. Cette technique pour déterminer l'indice de réfraction donne un indice légèrement sous-estimé dû à la négligence des réflexions multiples de la lumière aux interfaces air/verre.

2.3.3. Franges de Maker

Cette technique permet de sonder le signal de seconde harmonique (GSH) à une échelle macroscopique. Cette technique permet de donner des informations sur la géométrie du champ électrique statique créé lors du poling thermique.

Les caractérisations des propriétés d'optique non linéaire ont été effectuées en collaboration avec Marc Dussauze de l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux,

Il existe différentes techniques pour déterminer les coefficients non linéaires du second ordre. Une des techniques qui peut être utilisée est la technique des franges de Maker [124]. Cette technique est basée sur la comparaison d'une génération de seconde harmonique de l'échantillon et d'une référence (α -quartz). Cette technique est décrite comme une ellipsométrie de seconde harmonique. L'échantillon est irradié avec une fréquence ω et l'intensité générée par l'échantillon à 2ω est mesurée. Lors de ces mesures, l'angle d'incidence du faisceau varie. Cette variation de l'angle d'incidence engendre une variation du trajet optique à travers l'échantillon ce qui permet la mesure de franges d'interférence.

Dans cette étude, le système permet d'utiliser deux longueurs d'onde différentes : 1550 nm et 1064 nm. Les deux lasers sont de type nanosecondes et fonctionnent à 30Hz. Ils transmettent des impulsions maximales de $100\mu\text{J}$ pendant un pulse de 20 ns. Le montage utilisé dans ces travaux est présenté figure 42.

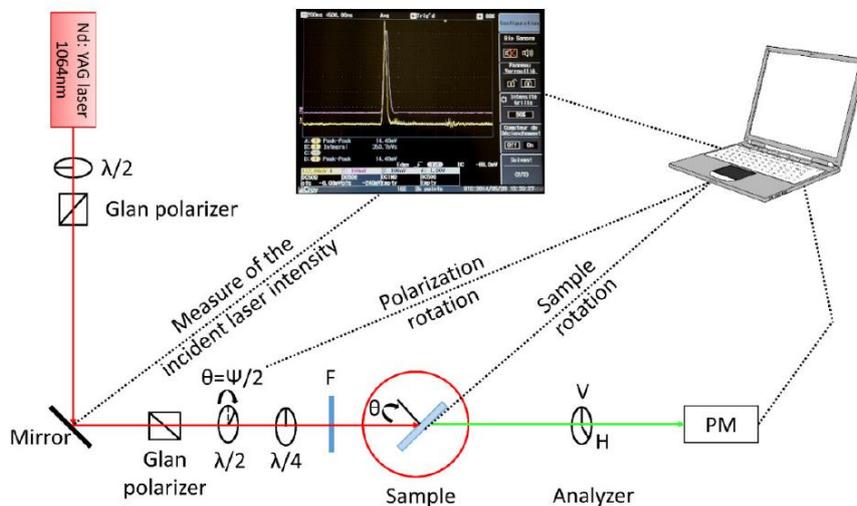


Figure 42 Représentation du montage de franges de Maker

Dans un premier temps, le laser passe à travers une unité de puissance qui contient d'une lame demi-onde et Glan polarizer. Cette partie permet de contrôler l'intensité du laser. Ensuite une fibre optique récupère une fraction du laser incident afin de mesurer son intensité I_{ω} . Le laser passe alors par l'unité de polarisation qui contrôle l'état de polarisation incident. L'association d'un filtre et d'une lentille permet de focaliser le laser sur l'échantillon. L'harmonique de sortie passe à travers un filtre à haute densité optique, transparent dans le visible et absorbant à 1064 et 1550 nm. Le faisceau passe ensuite par un filtre passe-bande qui ne permet qu'à l'harmonique de passer (532 ou 775 nm). La polarisation analysée du faisceau est ensuite sélectionnée entre deux états : s (vertical) ou p (horizontal). Dans ce

montage, l'échantillon est placé sur une plateforme motorisée qui permet d'effectuer des mesures en fonction de l'angle d'incidence. Ce type de scan est nommé θ -scan. Ce type de mesure peut être effectué dans quatre conditions différentes : p-p, s-p, p-s et s-s. La première lettre correspond à la polarisation du faisceau incident tandis que la seconde lettre correspond à la polarisation de l'harmonique analysée.

Un deuxième type de mesure est possible avec ce montage : le Ψ -scan. Dans ce cas-ci l'angle d'incidence est fixe et la polarisation du faisceau incident varie. Ce type de mesure permet de sonder différents termes du tenseur $\chi^{(2)}$. L'unité de polarisation présente dans le montage permet d'obtenir tous les états de polarisation possible. La figure 43 montre ces différents états possibles.

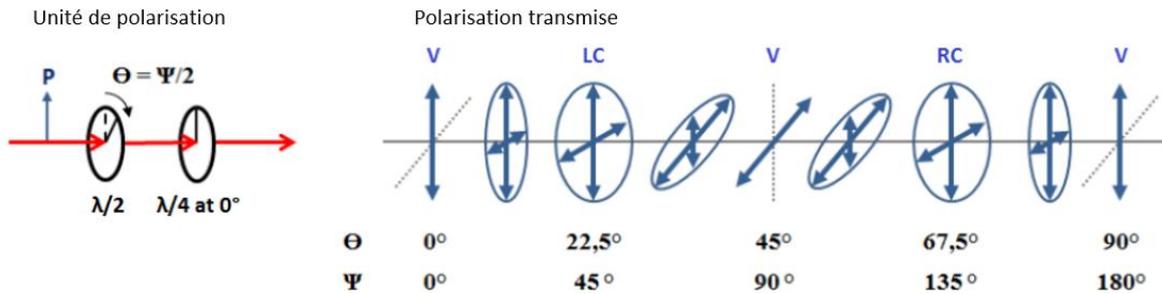


Figure 43 Représentation des polarisations possibles lors d'un Ψ -scan

Cette technique permet de sonder le tenseur $\chi^{(2)}$ décrit dans le chapitre précédent. Il est important de calibrer l'appareil afin de pouvoir obtenir des données quantitatives. Ici la référence utilisée est un échantillon de quartz ayant un d_{11} de 0,3 pm/V à 1064 nm [125,1]. Pour cette calibration quatre mesures de franges de Maker sont effectuées (p-p, s-p, p-s et s-s). Un programme créé par Vincent Rodriguez [125] est ensuite utilisé afin de modéliser plusieurs paramètres en utilisant un algorithme Monte Carlo pour des systèmes multicouches anisotropiques absorbants. Les paramètres principaux sont l'épaisseur de l'échantillon, les différents éléments du tenseur de susceptibilité de second ordre, un offset potentiel des éléments optiques, le moteur sur le montage et deux coefficients décrivant la loi de réponse non linéaire de second ordre :

$$(A + I_\omega)^2 B$$

Le tenseur $\chi^{(2)}$ est basé sur le groupe ponctuel du cristal étudié (32 pour le quartz) et le tenseur décrit dans le premier chapitre a été choisi. Une fois que tous les paramètres importants ont été trouvés il est possible de terminer la calibration en effectuant des mesures en fonction de la puissance laser. Étant donné qu'il s'agit d'une réponse non linéaire de second ordre, l'évolution du signal en fonction de la puissance devrait être quadratique. Dans la première étape de la calibration, tous les paramètres sont fixes et seulement les paramètres A et B sont affinés. Une fois que ces paramètres ont été déterminés il est possible de les utiliser pour ajuster les données des verres polés.

2.3.3.a Généralités sur les mesures par la méthode des franges de Maker

Dans un premier temps un θ -scan est effectué. Le principe de cette mesure est de faire varier l'angle d'incidence du faisceau laser sur l'échantillon vitreux placé sur un porte échantillon pouvant pivoter. Pour cette mesure deux polarisations de la lumière peuvent être utilisées : la polarisation p et la polarisation s. La figure 59 montre l'orientation de ces différentes polarisations.

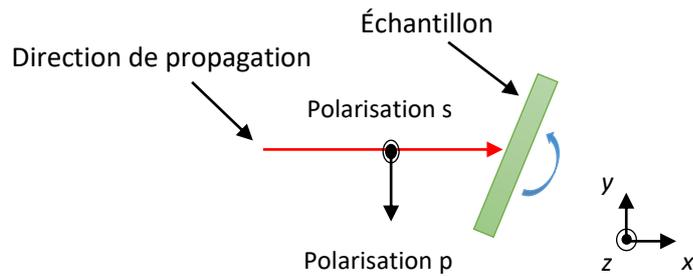


Figure 44 Schéma des polarisations p et s du faisceau laser incident

Comme le montre la figure 59, la polarisation p permet de sonder le signal présent perpendiculaire à la surface de l'échantillon alors que la polarisation s permet de sonder le signal parallèle à la surface de l'échantillon. Pour ces mesures la polarisation du faisceau incident ainsi que la polarisation analysée après le passage du faisceau à travers l'échantillon sont choisies. On note alors une mesure « p-p » pour une mesure effectuée avec une polarisation p incidente (première lettre) et une polarisation p analysée à l'arrivée du faisceau (deuxième lettre).

2.3.3.b Étude théorique préliminaire

Des simulations de signal devant être obtenues dans le cas d'un signal de seconde harmonique généré, homogène et seulement orienté selon l'axe z, ont été effectuées. La figure 60 montre les résultats attendus pour des mesures effectuées en polarisation p-p sur un échantillon présentant ce type de signal.

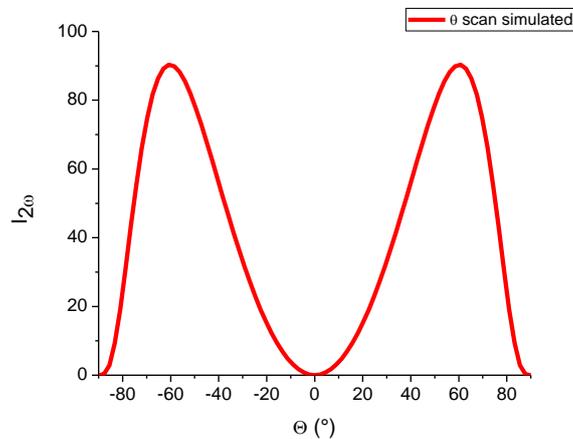


Figure 45 Θ -scan en polarisation p-p simulé

Comme le montre la figure 60, dans le cas d'un signal homogène, le signal est le même pour les valeurs d'angle positives et pour les valeurs négatives. On remarque également l'absence de signal à l'angle $\Theta = 0^\circ$. En effet, lorsque l'angle d'incidence est de 0° , le signal sondé est celui étant parallèle à la surface de l'échantillon. Ici, le signal simulé suppose que le signal n'est orienté que de façon perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

La même simulation a été effectuée pour une polarisation en s-s. La figure 61 montre les résultats obtenus par la simulation.

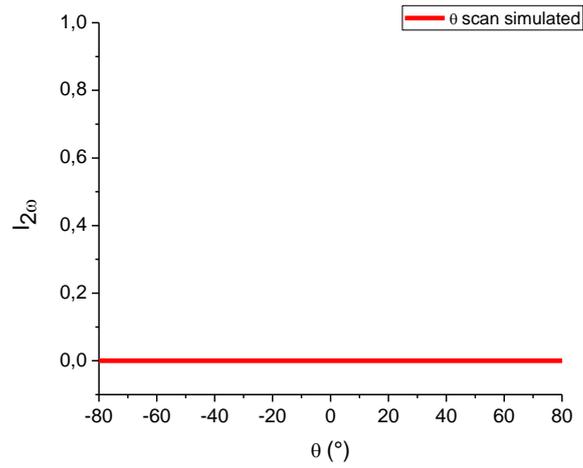


Figure 46 Θ -scan en polarisation s-s simulé

Aucun signal n'est attendu lors des mesures en polarisation s-s. En effet, lorsque des mesures avec cette polarisation sont effectuées, seul le signal parallèle à la surface de l'échantillon est sondé. Étant dans une configuration où le signal généré n'est orienté que perpendiculairement à la surface de l'échantillon, il est logique de n'observer aucun signal. Nous allons maintenant présenter les différents résultats obtenus par Θ -scan sur les échantillons étudiés lors de ces travaux de thèse.

2.3.4. Cartographie μ -GSH

Les mesures en cartographie μ -GSH sont effectuées afin d'obtenir une image à l'échelle microscopique de la répartition du signal de seconde harmonique sur la surface polée.

Les cartographies μ -GSH ont été réalisées dans cette étude à l'aide d'un spectromètre micro-Raman HR800 (Horiba/Jobin Yvon) modifié. Une représentation du montage est présentée figure 44.

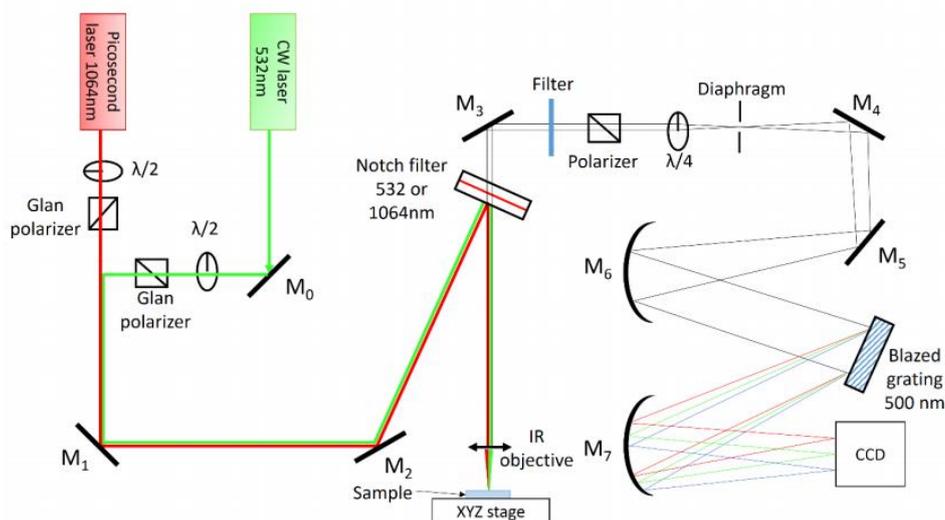


Figure 47 Représentation du spectromètre micro-Raman modifié

Dans ce montage, afin d'effectuer des mesures de μ -GSH, le faisceau laser à 1064 nm est polarisé grâce à convertisseur de polarisation Arcoptix. Deux états de polarisation peuvent être obtenus : radial et azimutal. La polarisation radiale permet de sonder les composantes longitudinales lorsqu'un objectif à forte ouverture numérique est utilisé [126]. La polarisation azimutale quant à elle permet de sonder les composantes dans le plan de la surface de l'échantillon. Ce montage permet une étude corrélative de la structure du matériau et de sa réponse en GSH.

Les techniques permettant de mesurer les propriétés optiques engendrées par le poling thermique ayant été présentées, nous allons maintenant décrire la cellule de poling utilisée dans cette thèse.

2.4. Présentation de la cellule de poling

La cellule de poling utilisée dans cette étude a été fabriquée au sein de l'Institut des Sciences Moléculaires. La figure 45 montre un schéma représentant cette cellule [127].

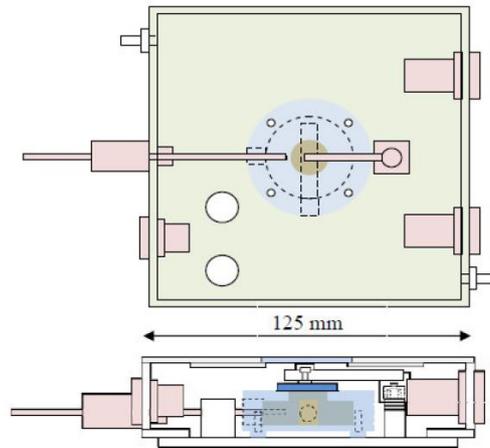


Figure 48 Schéma de la cellule de poling [127]

Elle contient une chambre pouvant être fermée de façon hermétique afin de pouvoir effectuer des traitements sous vide primaire ou sous atmosphère contrôlée (argon ou azote). Une fenêtre optique a été placée sur la partie supérieure de la cellule de poling. Cette fenêtre est faite de quartz fondu. Cet ajout permet d'observer ce qu'il se passe pendant le traitement de poling mais permet également d'effectuer des mesures par spectroscopie Raman ou des mesures GSH sous atmosphère contrôlée étant donné que la cellule de poling est assez petite pour pouvoir être placée sous un microscope optique.

Le système de chauffage est un élément chauffant inséré dans une pièce en aluminium qui sert également de cathode. La température maximale pouvant être atteinte est de 350°C ce qui est suffisant pour la majorité des verres considérant que les traitements se font à une température inférieure à T_g . Un thermocouple inséré dans la pièce en aluminium permet le contrôle de la température. La température de l'échantillon a également été mesurée avec un second thermocouple afin de déterminer le gradient de température et de calibrer le système.

Une source de haute tension est connectée à la cellule et permet d'appliquer des tensions jusqu'à 10kV et un courant allant jusqu'à 5 mA. Un programme créé avec Labview permet de contrôler cette source de haute tension et permet également de mettre en place une rampe de montée en tension. Le courant maximal peut être également contrôlé grâce au logiciel et son évolution dans le temps est également enregistrée.

2.5 Spectroscopie d'impédance complexe

En collaboration avec Pierre Marie Geoffroy du laboratoire IRCER, des mesures d'impédance complexe ont pu être réalisées.

Des pastilles de diamètre 6 mm, ont été polies jusqu'à obtenir environ 2 mm d'épaisseur dont chacune des faces a été recouverte de laque de graphite (Timcal, TIMREX T15) ou de platine (Ferro 6402-1001, CDS). Les échantillons sont ensuite séchés sous air à température ambiante pendant 24h.

Les mesures ont été réalisées sur des cellules symétriques (une électrode de Pt ou graphite sur chaque face de la pastille en verre), selon la méthode de l'impédance complexe, à l'aide d'un impédancemètre SOLARTRON 1260, sous air, avec un balayage en fréquence de 1 et $5 \cdot 10^6$ Hz, et une amplitude du signal sinusoïdal de la tension appliquée de 300 mV.

Les spectres d'impédance complexe obtenus, sous forme de diagrammes de Nyquist, ont été déconvolués avec le logiciel Z-live développé par S. Georges [128] afin de déterminer la résistance totale des échantillons. La conductivité totale a ensuite pu être calculée d'après la relation :

$$\sigma = \frac{e}{S \cdot R}$$

Où e est l'épaisseur, S l'aire de la surface des électrodes et R la résistance totale de l'échantillon.

L'énergie d'activation (E_a) a été calculée en affinant les données de conductivité en utilisant la relation d'Arrhenius (cas de conduction activée thermiquement) :

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)$$

Où σ , σ_0 , E_a , k , T correspondent respectivement à la conductivité totale, au facteur pré-exponentiel, à l'énergie d'activation, à la constante de Boltzmann.

CHAPITRE 3 : Caractérisation physique et structurale des verres tellurites d'intérêt

Dans ce chapitre les différentes propriétés des verres étudiés sont présentées. Dans un premier temps les propriétés thermiques des verres puis les études en températures effectuées afin de déterminer les différentes phases susceptibles de cristalliser sont présentées. Les mesures des propriétés optiques linéaires sont ensuite présentées. Enfin, l'étude structurale effectuée par spectroscopie Raman est détaillée. Cette étude avant poling thermique permet d'observer les changements structuraux engendrés par l'ajout d'oxyde de sodium dans le verre. La détermination de cette influence nous permettra d'identifier le mode de vibration spécifique à observer après poling. La spectroscopie Raman permet également de mettre en évidence les différences structurales entre les différents systèmes étudiés.

1. Caractérisation physique des matériaux

1.1.1. Analyse thermique

Les propriétés thermiques des différents verres étudiés ont été déterminées par DSC comme décrit dans le chapitre 2 et au paragraphe 1. Les mesures obtenues sont présentées à la figure 46.

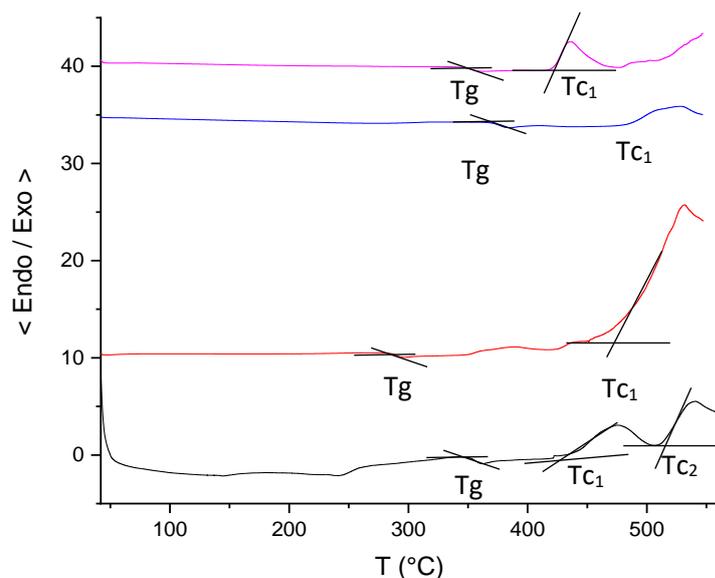


Figure 49 DSC des verres de compositions 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5} (noir), 73 TeO₂ - 9 ZnO - 18 NaO_{0,5} (rouge), 90 (70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5}) - 10 GeO₂ (bleu) et 70 TeO₂ - 20 GeO₂ - 10 NaO_{0,5} (magenta)

Grâce à ces mesures, la température de transition vitreuse (Tg) de chaque verre a pu être déterminée ainsi que les différentes températures de cristallisation (Tc). Le tableau 12 résume ces différentes températures ainsi que les stabilités thermiques (l'écart entre Tg et Tc₁) de ces verres.

Composition (%mole)	T _g (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c3} (°C)	ΔT (°C)
70 TeO ₂ - 20 WO ₃ - 10 NaO _{0,5}	356	438	508	x	82
73 TeO ₂ - 9 ZnO - 18 NaO _{0,5}	289	350	440	x	61
90 (70 TeO ₂ - 20 WO ₃ - 10 NaO _{0,5})-10 GeO ₂	375	476	x	x	101
70 TeO ₂ - 20 GeO ₂ - 10 NaO _{0,5}	350	420	474	507	70

Tableau 12 Température de transition vitreuse (T_g), de première cristallisation (T_c) et stabilités thermiques (ΔT) des différentes compositions

Les compositions comprenant du WO₃ et/ou du GeO₂ présentent des températures de transition vitreuse proches. La température de transition vitreuse du verre contenant du WO₃ et du GeO₂ est proche des températures de transition vitreuse pouvant être trouvées dans la littérature pour le système TeO₂ – WO₃ – GeO₂ [129]. L'échantillon de composition molaire 70 TeO₂ – 20 GeO₂ – 10 NaO_{0,5} présente également une T_g en accord avec celles mesurées dans les travaux de thèse de N. Ghribi [104]. La T_g de l'échantillon 70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0,5} est proche des températures mesurées pour le système binaire TeO₂-WO₃ par Blanchandin et al. [80] qui est de 357°C. L'échantillon contenant du ZnO présente une plus basse T_g qui est en accord avec les mesures de ShiaoXiong et al. [130] faites sur le système TeO₂ – ZnO – Na₂O.

Les échantillons présentent des stabilités thermiques relativement élevées qui devraient permettre de garder un état vitreux lors du traitement de poling thermique. Plus la stabilité thermique est élevée moins le verre est enclin à cristalliser ou à se briser lors du traitement de poling thermique. Les échantillons comprenant du WO₃ et/ou du GeO₂ présentent une stabilité thermique plus élevée que l'échantillon contenant du ZnO. En effet, le WO₃ et le GeO₂ sont en partie utilisés pour augmenter la stabilité thermique du verre. L'échantillon 73 TeO₂ – 9 ZnO – 18 NaO_{0,5} présente une stabilité thermique légèrement plus faible mais assez élevée pour rester stable lors du traitement de poling thermique.

1.1.2. Propriétés optiques linéaires

Les différents échantillons ont été caractérisés par spectroscopie UV-visible afin de voir l'influence des différents modificateurs sur la transmission et sur la coupure à basse longueur d'onde. La figure 47 présente les différents spectres en transmission obtenus.

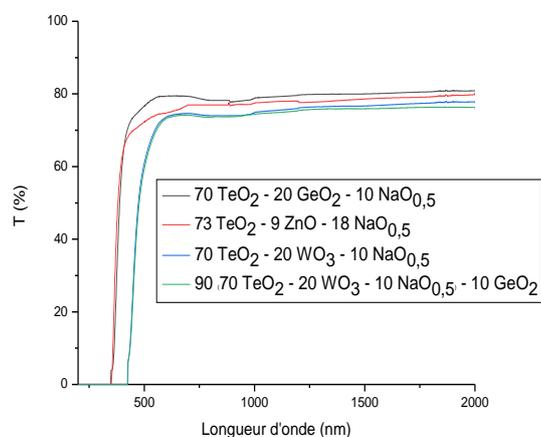


Figure 50 Spectres UV-Visible des compositions : 70 TeO₂ - 20 GeO₂ - 10 NaO_{0,5} (noir), 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5} (bleu), 90 (70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5}) - 10 GeO₂ (vert) et 73 TeO₂ - 9 ZnO - 18 NaO_{0,5} (rouge)

Comme le montre la figure 47 l'échantillon possédant la transmission la plus élevée est l'échantillon 70 TeO₂ – 20 GeO₂ – 10 NaO_{0,5} avec une transmission maximale de 80%. Cette transmission diminue légèrement lorsque du ZnO est introduit dans le système à la place du GeO₂. La transmission maximale est alors de 78%. Les deux échantillons contenant du WO₃ présentent une transmission plus faible que les deux autres compositions. En effet, l'ajout de WO₃ donne une teinte plus foncée au verre ce qui explique cette baisse de transmission autour de 73%. Les coupures à basse longueur d'onde suivent la même évolution. La coupure pour l'échantillon TeO₂ – 20 GeO₂ – 10 NaO_{0,5} est observée à 349 nm, et à 351 nm pour l'échantillon 73 TeO₂ – 9 ZnO – 18 NaO_{0,5}. Les échantillons 90 (70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5}) - 10 GeO₂ et 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5} présentent respectivement une coupure à 425 nm et 427 nm.

Il est possible à partir de ces spectres de calculer le gap optique des différents échantillons.

Pour déterminer le gap optique d'un matériau, il faut dans un premier temps déterminer le coefficient d'absorption grâce à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{T_{max}}{T}\right) = -\alpha d$$

Avec d l'épaisseur de la pastille, T_{max} la valeur de transmission maximale et α le coefficient d'absorption.

D'après la relation de Tauc : $(\alpha h\nu)^r = A \cdot (h\nu - E_g)$

avec E_g correspondant au gap optique et l'exposant r dépendant de la nature de la transition [5]. Il suffit alors de tracer $(\alpha h\nu)^r = f(h\nu)$. La valeur du gap optique peut être lue à l'intersection de la tangente de la partie linéaire avec l'axe des abscisses. L'énergie du photon pouvant être liée à une longueur d'onde, le gap optique nous informe sur la coupure aux petites longueurs d'onde. La figure 48 montre les différents gaps optiques de ces compositions.

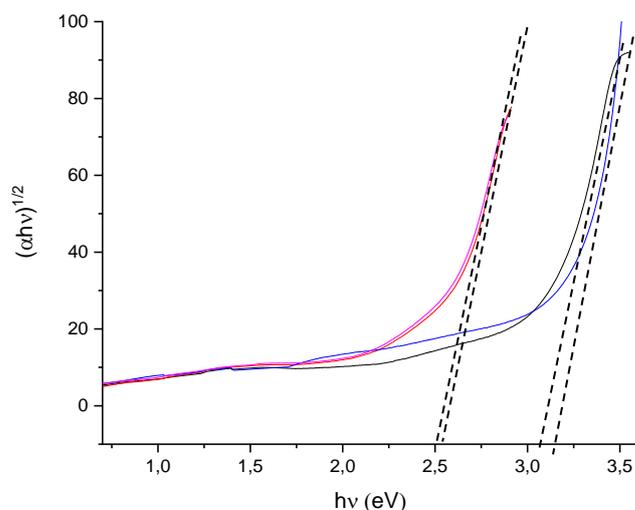


Figure 51 Comparaison des gaps optiques des compositions molaires 70 TeO₂ - 20 GeO₂ - 10 NaO_{0,5} (noir), 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5} (magenta), 90 (70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5}) - 10 GeO₂ (rouge) et 73 TeO₂ - 9 ZnO - 18 NaO_{0,5} (bleu)

Le tableau 13 résume les différentes propriétés optiques obtenues à partir de ces mesures par spectroscopie UV-Visible.

Composition	Tmax (%)	λ_c (nm)	Eg (eV)
70 TeO ₂ - 20 WO ₃ - 10 NaO _{0,5}	73	427	2,53
73 TeO ₂ - 9 ZnO - 18 NaO _{0,5}	78	351	3,16
90 (70 TeO ₂ - 20 WO ₃ - 10 NaO _{0,5})- 10 GeO ₂	72	425	2,51
70 TeO ₂ - 20 GeO ₂ - 10 NaO _{0,5}	80	349	3,11

Tableau 13 Transmission maximale (Tmax), coupure à base longueur d'onde (λ_c) et gap optique (Eg) des différentes compositions

Comme le montre le tableau 13 l'évolution du gap optique est en accord avec l'évolution de λ_c . Ces mesures montrent que l'ajout de WO₃ diminue la transmission du verre et abaisse également la valeur du gap optique ce qui entraîne une valeur de λ_c plus élevée. L'ajout de GeO₂ au système comprenant déjà du WO₃ ne change pas les propriétés optiques de manière significative. Les verres à base de ZnO et de GeO₂ présentent une transmission plus élevée ainsi qu'un gap optique plus faible et donc une valeur de λ_c plus faible. Ces différences peuvent être observées à l'œil nu, en effet les échantillons contenant du WO₃ présentent une teinte jaune plus foncée que les autres verres. La figure 49 montre la différence de couleur observée entre les différentes compositions.



Figure 52 Photo des verres synthétisés dans ces travaux

2. Caractérisations structurales

2.1. Suivi de la cristallisation des verres par DRX

Des études par DRX en fonction de la température ont été effectuées avec les conditions de mesures présentées dans le chapitre précédent. Ces mesures ont été effectuées afin d'identifier les phases correspondant aux différents pics exothermiques liés à la cristallisation du verre observés lors des mesures par DSC.

2.2.1. 70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0,5}.

La DSC de cette composition montre deux pics exothermiques différents. La figure 50 présente les différentes phases identifiées par mesure de DRX en température.

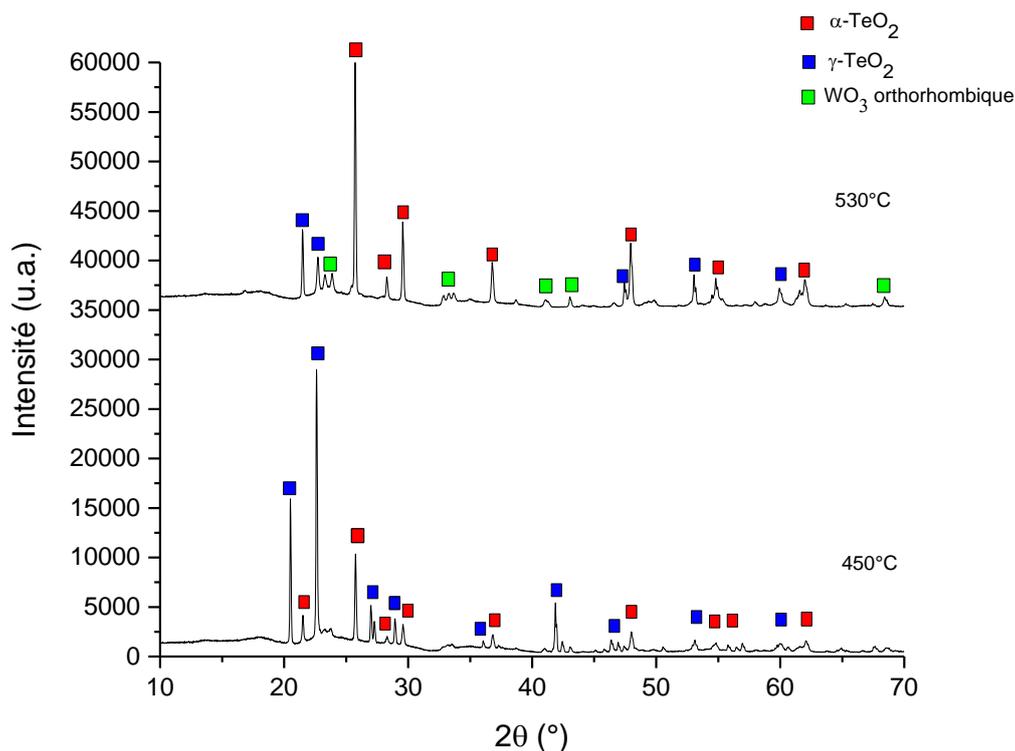


Figure 53 DRX en fonction de la température de l'échantillon 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5}

Le premier pic exothermique correspond à la formation des phases α-TeO₂ et γ-TeO₂ décrites dans le premier chapitre (en rouge et bleu respectivement sur le diffractogramme à 450°C), et le second pic de cristallisation à la formation de la phase WO₃ orthorhombique (en vert sur le diffractogramme à 530°C). Deux pics exothermiques sont observés lors des mesures de DSC cependant trois phases sont observées en DRX. Ceci s'explique par le fait que les phases α-TeO₂ et γ-TeO₂ cristallisent en même temps à T_{c1}, le premier pic exothermique observé. Ces différentes phases mises en évidence lors de cette étude par DRX en température correspondent aux phases attendues pour un verre du système binaire TeO₂ – WO₃[80]. Cette caractérisation montre que l'échantillon de composition 70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0,5} se comporte comme un verre du système binaire TeO₂-WO₃ et que l'ajout de Na₂O (du moins avec une concentration relativement faible de 10% molaire) dans le système n'influe pas sur les phases obtenues en température.

2.2.2. 73 TeO₂ – 9 ZnO – 18 NaO_{0,5}

Le second échantillon caractérisé est l'échantillon 73 TeO₂ – 9 ZnO – 18 NaO_{0,5}. Les mêmes conditions de mesure sont utilisées. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 51.

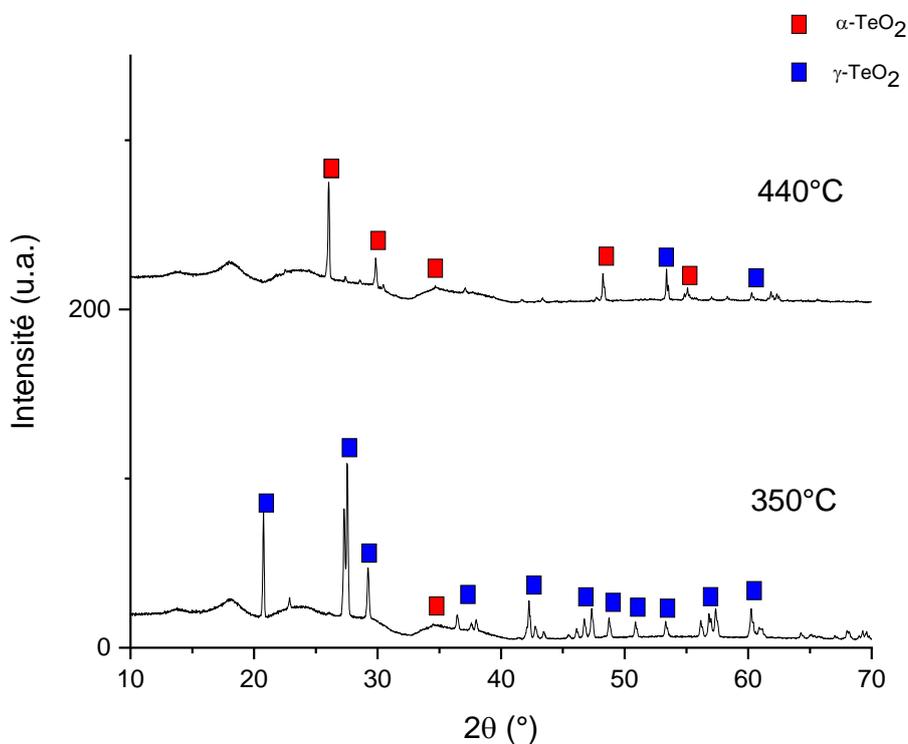


Figure 54 DRX en fonction de la température de l'échantillon 73 TeO₂ - 9 ZnO - 18 NaO_{0,5}

Deux phases sont identifiées par les mesures de DRX en fonction de la température. La première phase qui cristallise est la phase γ-TeO₂ (en bleu sur le diffractogramme à 350°C). La seconde phase identifiée est la phase α-TeO₂ (en rouge sur la figure 51). L'échantillon possède une teneur trop faible en ZnO pour pouvoir former les phases ZnTeO₃ ou Zn₂Te₃O₈. Ces deux températures observées sont en accord avec les pics exothermiques observés lors des mesures par DSC. Le premier pic correspondant à la cristallisation de la phase γ-TeO₂ et le second pic exothermique correspondant à l'apparition de la phase α-TeO₂.

2.2.3. 90 (70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0,5}) – 10 GeO₂

Pour cet échantillon un seul pic de cristallisation est observé en DSC. Les résultats obtenus en DRX en fonction de la température sont montrés à la figure 52.

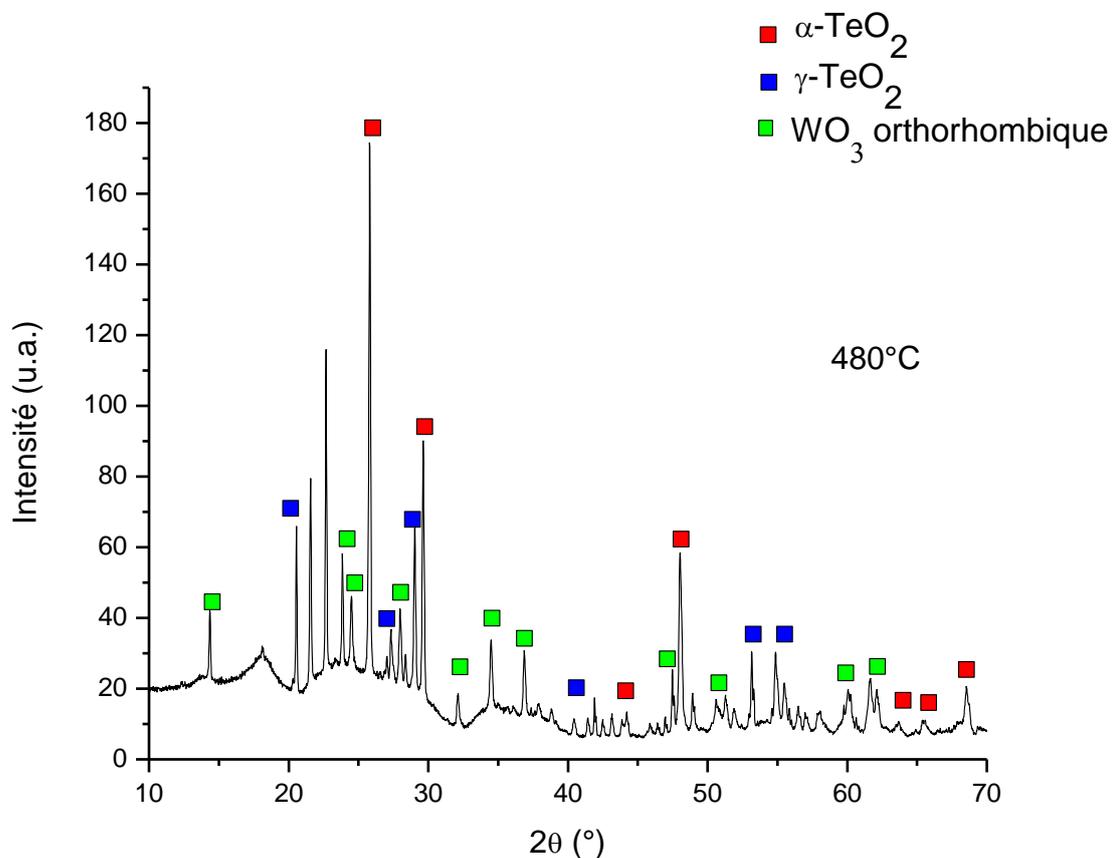


Figure 55 DRX en fonction de la température de l'échantillon 90 (70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0,5}) – 10 GeO₂

Dès que la température du premier pic exothermique est atteinte, on observe pour cet échantillon trois phases différentes qui sont :

- γ-TeO₂
- α-TeO₂
- WO₃ orthorhombique

Ces phases sont les mêmes que pour l'échantillon 70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0,5}. On remarque donc que l'ajout dans le système de GeO₂ ne modifie pas la nature des phases cristallisant à haute température.

3.2 4. 70 TeO₂ – 20 GeO₂ – 10 NaO_{0,5}

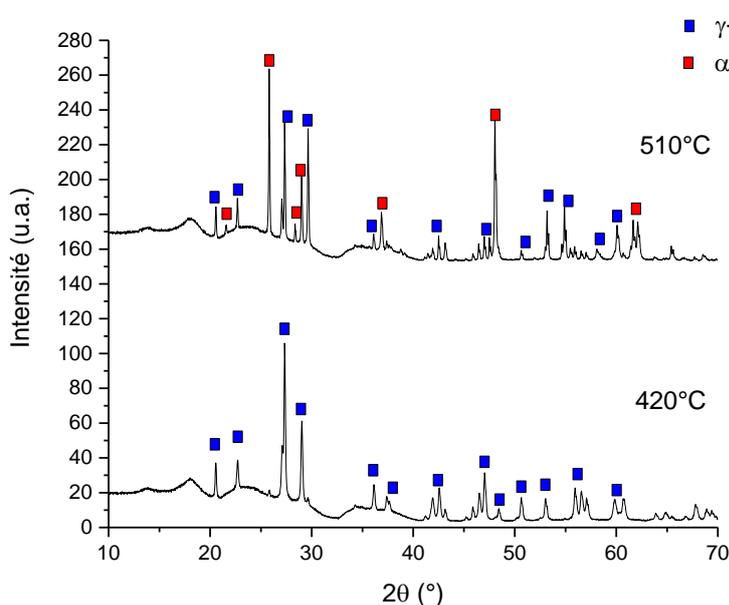


Figure 56 DRX en fonction de la température de l'échantillon 70 TeO₂ – 20 GeO₂ – 10 NaO_{0,5}

Comme le montre la figure 53, dans un premier temps la phase γ de TeO₂ puis la phase α de TeO₂ cristallisent. Ces mesures sont en accord avec les mesures de DSC effectuées. En effet, deux pics exothermiques sont observés lors des mesures par DSC. Le premier pic correspond à la cristallisation de la phase γ de TeO₂ et le second pic à la cristallisation de la phase α de TeO₂.

Pour chaque composition étudiée les trois phases suivantes sont identifiées :

- γ -TeO₂
- α -TeO₂
- WO₃ orthorhombique

Il n'y pas de phases communes au TeO₂ et aux différents modificateurs utilisés qui se forment lors de la cristallisation de nos matériaux dans les conditions utilisées.

2.3. Analyse comparée : influence de l'ajout de sodium sur la structure des verres

Des études par spectroscopie Raman ont été effectuées afin de mettre en évidence les différences engendrées par l'ajout d'oxyde de sodium dans le verre. La migration des ions sodium et par conséquent la modification de la structure du verre sont attendues suite au poling thermique d'un échantillon. Ainsi, la structure du verre dans la zone appauvrie en sodium doit être similaire ou très proche de celle de la structure du verre sans sodium. Cette étude nous permet alors de savoir quel mode de vibration sera affecté par la migration du sodium lors du poling thermique.

Chaque composition a été étudiée afin de mettre en évidence l'influence de l'ajout d'oxyde de sodium sur la structure de l'échantillon.

Pour chaque système étudié des échantillons sans sodium et avec sodium ont été synthétisés. Les différentes compositions étudiées dans chaque système sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Système	Composition avec sodium	Composition sans sodium
$\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{NaO}_{0,5}$	70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$	70 TeO_2 - 30 WO_3
$\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{NaO}_{0,5}$	73 TeO_2 - 9 ZnO - 18 $\text{NaO}_{0,5}$	80 TeO_2 - 20 ZnO
$\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{NaO}_{0,5}$	70 TeO_2 - 20 GeO_2 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$	70 TeO_2 - 30 GeO_2
$(\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{NaO}_{0,5}) - \text{GeO}_2$	90 (70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$) - 10 GeO_2	70 TeO_2 - 30 WO_3

Tableau 14 Compositions des différents échantillons avec et sans sodium (en % molaire)

Une fois ces échantillons synthétisés, des mesures par spectroscopie Raman ont été effectuées afin d'observer les éventuelles différences structurales engendrées par l'ajout de sodium dans le système vitreux. La figure 54 montre ces différents spectres.

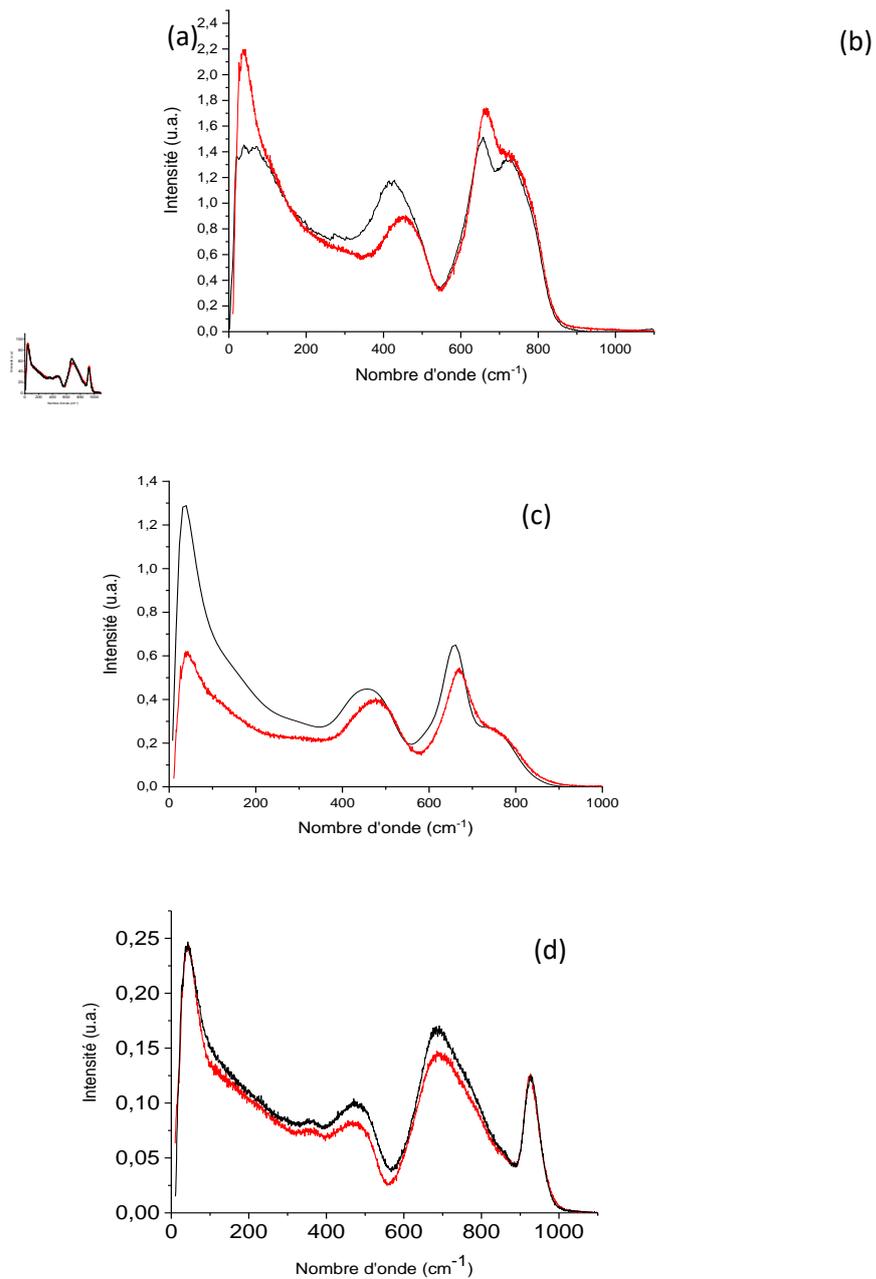


Figure 57 Spectres Raman des compositions avec sodium (noir) et sans sodium (rouge) des systèmes $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$ et $70 \text{ TeO}_2 - 30 \text{ WO}_3$ (a), $73 \text{ TeO}_2 - 9 \text{ ZnO} - 18 \text{ NaO}_{0.5}$ et $80 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ ZnO}$ (b), $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ GeO}_2 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$ et $80 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ GeO}_2$ (c) et $90 (70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0.5}) - 10 \text{ GeO}_2$ et $70 \text{ TeO}_2 - 30 \text{ WO}_3$ (d)

Ces spectres ont été décomposés en plusieurs gaussiennes afin de distinguer les différents modes de vibration. La décomposition choisie est celle utilisée par M. R. Zaki lors de ces travaux de thèse au sein du laboratoire IRCER [120] pour les échantillons contenant du WO_3 .

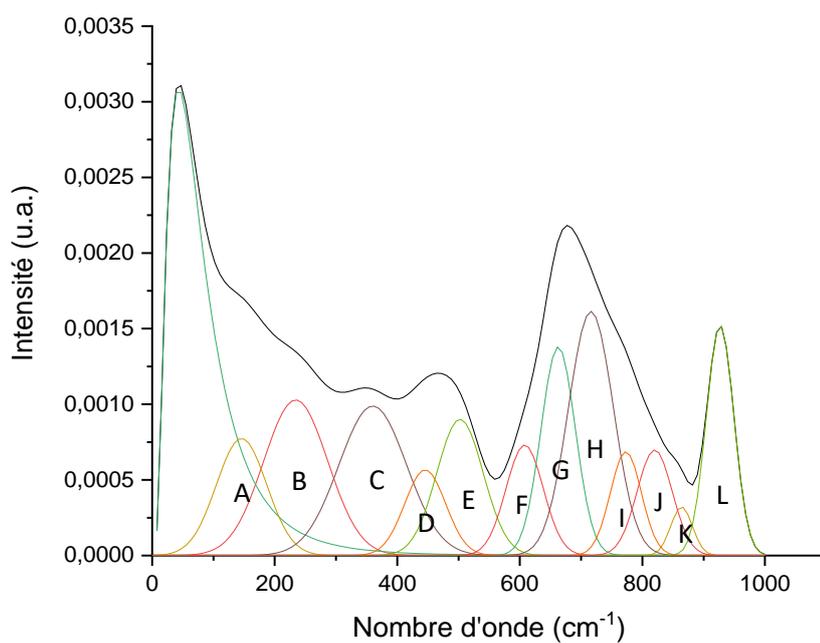


Figure 58 Décomposition d'un échantillon contenant du WO_3 ($70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 NaO_{0.5}$).

La figure 55 montre une des décompositions des spectres Raman pour un échantillon contenant de l'oxyde de tungstène ($70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 NaO_{0.5}$). Les échantillons de compositions différentes ont été décomposés de la même manière avec un nombre différent de gaussiennes.

Les modes de vibrations utilisés sont sensiblement les mêmes pour chaque composition. Le tableau 15 résume les attributions des gaussiennes aux modes de vibrations pour chaque système étudié.

Bande	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	70 TeO ₂ – 20 WO ₃ – 10 NaO _{0,5}	73 TeO ₂ – 9 ZnO – 18 NaO _{0,5}	70 TeO ₂ – 20 GeO ₂ – 10 NaO _{0,5}	90 (70 TeO ₂ – 20 WO ₃ – 10 NaO _{0,5}) – 10 GeO ₂
A	146	Vibrations intra chaines des liaisons Te-Te	/		Vibrations intra chaines des liaisons Te-Te
B	234	Vibration de déformation des angles des octaèdres de WO ₃	/		Vibration de déformation des angles des octaèdres de WO ₃
C	360	Vibration de déformation des angles des octaèdres déformés de WO ₃	/		Vibration de déformation des angles des octaèdres déformés de WO ₃
D	445	Élongation symétrique des ponts Te-O-Te quasi-symétriques			
E	503	Élongation symétrique des ponts Te-O-Te			
F	608	Étirement non symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄	Étirement non symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄	Étirement non symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄	Étirement non symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄
G	662	Étirement symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄ et TeO ₃	Étirement symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄ et TeO ₃	Étirement symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄ et TeO ₃	Étirement symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO ₄ et TeO ₃
H	716	Étirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO ₃	Étirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO ₃	Étirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO ₃	Étirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO ₃
I	773	Étirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO ₄	Étirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO ₄	Étirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO ₄	Étirement des liaisons non pontantes Te-O (NBO) dans TeO ₄
J	820	Élongation asymétrique des ponts W-O-W	/	/	Élongation asymétrique des ponts W-O-W
K	865	Élongation des liaisons W-O dans les ponts W-O-W	/	/	Élongation des liaisons W-O dans les ponts W-O-W
L	928	Élongation asymétrique des liaisons W-O	/	/	Élongation asymétrique des liaisons W-O

Tableau 15 Attributions des modes de vibration pour les différents systèmes étudiés [120]

Dans un premier temps, la figure 56 montre les différences structurales observées entre les différentes compositions étudiées.

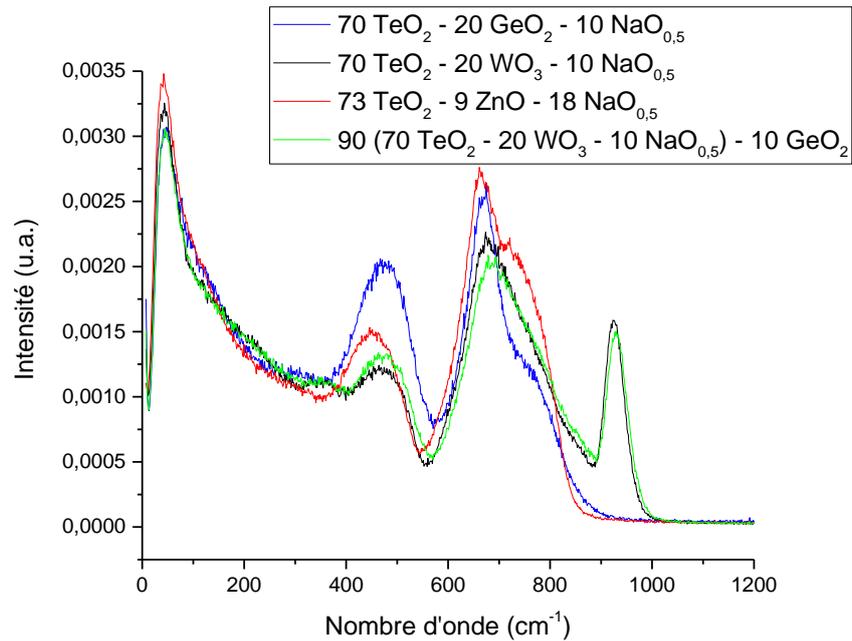


Figure 59 Comparaison des spectres Raman des échantillons étudiés

La figure 57 montre la différence d'amplitude entre les gaussiennes obtenues lors de la décomposition des spectres obtenus pour les échantillons 90 (70 TeO₂ – 20 WO₃ -10 NaO_{0.5}) – 10 GeO₂ et 70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0.5}

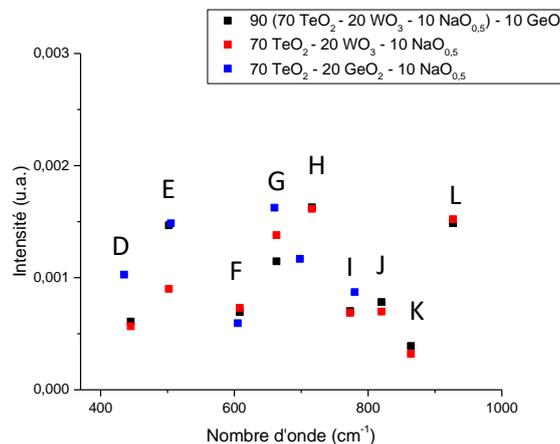


Figure 60 Amplitude des fonctions gaussiennes utilisées pour la décomposition des spectres

Comme décrit dans le chapitre 1, nous nous attendons à ce que les atomes de Ge s'insèrent dans les chaînes Te-O-Te et nous voyons que la bande associée (gaussienne E) à ces ponts est effectivement modifiée avec l'ajout de GeO₂ dans la composition. La figure 57 montre bien une augmentation en amplitude pour la gaussienne associée à ce mode de vibration. Cette modification est également observée entre la composition 70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0.5} et la composition 70 TeO₂ – 20 GeO₂ – 10 NaO_{0.5} avec une modification de l'intensité des ponts Te-O-Te où les atomes de Ge viennent s'insérer.

Enfin, lorsqu'on compare les différentes compositions au spectre obtenu de la composition contenant du ZnO, on remarque une forte augmentation en intensité du mode de vibration lié à la présence d'entités TeO_3 dans le verre. L'augmentation en intensité de ce mode de vibration montre une présence plus importante de ces entités. La présence plus importante de ces entités montre une « dépolymérisation » du réseau vitreux. En effet les chaînes de TeO_2 sont brisées. La figure 58 montre les différences d'amplitudes des fonctions gaussiennes utilisées pour la décomposition des spectres.

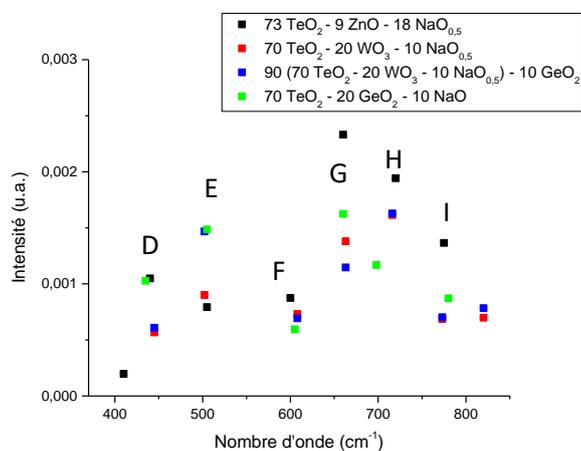


Figure 61 Comparaison des amplitudes des fonctions gaussiennes utilisées pour la décomposition des spectres

La figure 58 illustre la forte dépolymérisation du réseau vitreux pour l'échantillon comprenant du ZnO. En effet, l'amplitude de la gaussienne H est plus grande que pour tous les autres systèmes. Celle-ci étant liée au mode de vibration assigné à l'étirement des liaisons non pontantes Te-O dans les polyèdres TeO_3 , l'augmentation de l'amplitude montre effectivement une « dépolymérisation » du réseau vitreux.

Ces différentes observations sont ce que nous attendions lorsque nous avons fait l'étude structurale préliminaire des différentes compositions. Le tungstène ne modifie pas le réseau de tellure alors que le GeO_2 vient s'insérer dans les chaînes de TeO_2 et enfin le ZnO permet de dépolymériser/briser ces chaînes et d'en former des plus courtes.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'effet de l'ajout d'oxyde de sodium sur la structure des compositions étudiées.

D'après l'analyse des différents spectres de la figure 54, on peut noter que la bande affectée par l'ajout d'oxyde de sodium est la bande située aux alentours de 660 cm^{-1} . Cette bande est attribuée à l'étirement symétrique des liaisons Te-O dans les polyèdres TeO_4 et TeO_3 . Le tableau 16 montre les variations en intensité de ce mode de vibration.

	Intensité de la bande à 660 cm^{-1} avec Na_2O (u.a.)	Intensité de la bande à 660 cm^{-1} sans Na_2O (u.a.)	Variation (%)
70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$	0,11	0,088	20
73 TeO_2 - 9 ZnO - 18 $\text{NaO}_{0,5}$	1,55	1,30	16
70 TeO_2 - 20 GeO_2 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$	0,51	0,41	19
90 (70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$) - 10 GeO_2	0,11	0.082	25

Tableau 16 Variation en intensité du mode de vibration à 660 cm^{-1} en fonction de la présence ou l'absence de sodium

Le tableau 16 montre une variation en intensité allant de 16% pour l'échantillon au zinc jusqu'à 25% pour l'échantillon contenant du WO₃ et du GeO₂. Ces variations sont assez significatives pour pouvoir les observer par spectroscopie Raman. Ces informations sont donc essentielles afin de constater une migration du sodium après poling thermique.

En effet, après poling thermique, la structure du verre doit se rapprocher de celle du verre sans sodium ce qui implique que l'on devrait observer une variation similaire lorsque la couche polée du verre sera sondée par spectroscopie Raman. Le mode de vibration à 660 cm⁻¹ est donc le mode à « surveiller » après le procédé de poling thermique.

3. Conclusion

Des analyses thermiques par DSC ont été effectuées afin de déterminer les températures caractéristiques T_g et T_c de nos échantillons. La détermination de ces températures a permis de calculer la stabilité thermique des différentes compositions (tableau 17).

Composition (%mol)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔT (°C)
70 TeO ₂ - 20 WO ₃ - 10 NaO _{0,5}	356	438	82
73 TeO ₂ - 9 ZnO - 18 NaO _{0,5}	289	350	61
90 (70 TeO ₂ - 20 WO ₃ - 10 NaO _{0,5})-10 GeO ₂	375	476	101
70 TeO ₂ - 20 GeO ₂ - 10 NaO _{0,5}	350	420	70

Tableau 17 Température de transition vitreuse (T_g), de première cristallisation (T_c) et stabilités thermiques (ΔT) des différentes compositions

Les températures de transition vitreuse obtenues ainsi que les stabilités thermiques sont en accord avec des travaux précédemment effectués [48,80,104]. Les stabilités thermiques des verres étudiés sont assez élevées pour penser pouvoir effectuer des traitements de poling thermique sur ces derniers sans les briser ou les faire cristalliser.

Des études en fonction de la température ont été effectuées par DRX afin de déterminer les phases correspondantes aux pics de cristallisation observés en DSC. Plusieurs phases ont été identifiées :

- 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5} : γ-TeO₂, α-TeO₂ et WO₃ orthorhombique
- 90 (70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0,5})-10 GeO₂ : γ-TeO₂, α-TeO₂ et WO₃ orthorhombique
- 73 TeO₂ - 9 ZnO - 18 NaO_{0,5} : γ-TeO₂ et α-TeO₂
- 70 TeO₂ - 20 GeO₂ - 10 NaO_{0,5} : γ-TeO₂ et α-TeO₂

Ces mesures nous permettent de connaître les phases pouvant potentiellement cristalliser lors du traitement de poling thermique.

Des caractérisations optiques linéaires ont également été effectuées afin d'observer l'évolution de la transmission et du gap optique de chaque composition.

Composition (% molaire)	T _{max} (%)	λ _c (nm)	E _g (eV)
70 TeO ₂ - 20 WO ₃ - 10 NaO _{0,5}	73	427	2,53
73 TeO ₂ - 9 ZnO - 18 NaO _{0,5}	78	351	3,16
90 (70 TeO ₂ - 20 WO ₃ - 10 NaO _{0,5})-10 GeO ₂	72	425	2,51
70 TeO ₂ - 20 GeO ₂ - 10 NaO _{0,5}	80	349	3,11

Tableau 18 Transmission maximale (T_{max}), coupure à base longueur d'onde (λ_c) et gap optique (E_g) des différentes compositions

Les deux compositions ne contenant pas de WO_3 possèdent la transmission maximale la plus élevée et les bandgap également les plus élevés. L'ajout de WO_3 diminue la transmission du verre et augmente la valeur de coupure à basse longueur d'onde.

Enfin, une étude structurale a été menée sur les différentes composition afin de déterminer quel mode de vibration est affecté par l'ajout d'oxyde de sodium dans le verre.

Les spectres Raman des verres contenant du Na_2O ont été comparés à ceux des verres n'en contenant pas.

Le tableau 19 résume les variations observées.

Composition (% molaire)	Nombre d'onde (cm^{-1})	Variation
70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$	662	20%
73 TeO_2 - 9 ZnO - 18 $\text{NaO}_{0,5}$	660	16%
90 (70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$)-10 GeO_2	662	19%
70 TeO_2 - 20 GeO_2 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$	608 / 660	20% / 25%

Tableau 19 Pourcentage de variation de la bande affectée par l'ajout d'oxyde de sodium dans le verre

Des variations similaires ont été observées pour les différents échantillons. L'échantillon comprenant seulement du GeO_2 en modificateur possède cependant une bande supplémentaire qui varie. Ces variations sont importantes car elles peuvent nous indiquer la migration ou non du sodium lors du poling thermique. En effet, le verre possède une structure proche du verre sans oxyde de sodium dans la région appauvrie.

Les différents échantillons contenant du Na_2O ont également été comparés afin d'observer les changements structuraux induits par les différents modificateurs utilisés.

Les différences suivantes ont été observées :

- **90 (70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0,5}$)-10 GeO_2** : l'ajout de GeO_2 à l'échantillon 70 TeO_2 – 20 WO_3 – 10 $\text{NaO}_{0,5}$ modifie peu le réseau vitreux. Une légère augmentation d'intensité dans la région 400-500 cm^{-1} est observée. Ceci est dû à l'apparition de ponts Ge-O-Ge. Cet ajout de GeO_2 dans le verre permet donc de substituer quelques atomes de Te par des atomes de Ge au sein des ponts Te-O-Te.
- **70 TeO_2 – 20 GeO_2 – 10 $\text{NaO}_{0,5}$** : La substitution de WO_3 par GeO_2 permet d'insérer en plus grande quantité des atomes de Ge dans les ponts Te-O-Te. En effet, l'intensité de la bande associée aux ponts Ge-O-Ge est nettement plus importante.
- **73 TeO_2 – 9 ZnO – 18 $\text{NaO}_{0,5}$** : La substitution de WO_3 par ZnO a pour effet de dépolymériser/briser les ponts Te-O-Te afin de limiter la délocalisation électronique présente au sein des chaînes de tellure. En effet, la comparaison des spectres Raman montre une augmentation de la bande associée aux vibrations dans les polyèdres TeO_3 . Des chaînes de tellure moins longues sont alors formées ce qui peut permettre de limiter la délocalisation électronique.

-

CHAPITRE 4 : Étude des mécanismes mis en jeu lors du poling de verres tellurites

Dans ce chapitre, les différentes propriétés obtenues après le traitement de poling thermique sont présentées. Les paramètres de poling utilisés dans cette étude sont les suivants:

- Tension appliquée : 1500 V
- Température : 220°C
- Durée : 40 min

Ces paramètres ont été choisis car une température plus élevée brise l'échantillon et une tension plus élevée endommage la surface de l'échantillon.

Tous les échantillons polis sont des pastilles d'un diamètre de 1 cm et d'une épaisseur d'environ 1 mm.

Différents systèmes sont étudiés avec les mêmes conditions de poling afin de mettre en évidence une différence de comportement sous traitement de poling thermique en fonction de la nature et de la composition des verres (soit des échantillons présentant de fait des différences structurales avant traitement). Lors du traitement de poling thermique, le courant est mesuré.

1. Caractérisation des propriétés optiques non linéaires

Des caractérisations par la méthode des franges de Maker ont dans un premier temps été effectuées afin d'obtenir des informations à l'échelle macroscopique sur le signal de seconde harmonique généré (taille du faisceau laser de 200 μm). Cette technique permet d'effectuer plusieurs types de mesures notamment en Θ -scan et en Ψ -scan.

1.1. Caractérisation par la méthode des franges de Maker

1.1.1 Mesures en θ -scan

Dans un premier temps, des mesures sur des échantillons n'ayant pas subi de traitement de poling thermique ont été effectuée sur les 3 compositions suivantes :

- 73 TeO_2 – 9 ZnO – 18 $\text{NaO}_{0.5}$
- 70 TeO_2 – 20 GeO_2 – 10 $\text{NaO}_{0.5}$
- 90 (70 TeO_2 – 20 WO_3 – 10 $\text{NaO}_{0.5}$) -10 GeO_2

Comme dit précédemment, le courant est mesuré lors du traitement de poling thermique. Dans des cas classiques comme les verres à base de SiO_2 ou encore les verres chalcogénures, un courant est observé lors du traitement, dû à la migration d'ions mobiles. Dans le cas de notre étude, avec un seuil de détection au millième d'ampère, aucun courant n'a été mesuré pour chacune des mesures effectuées.

Les mesures effectuées sur les échantillons non polis sont présentées à la figure 62.

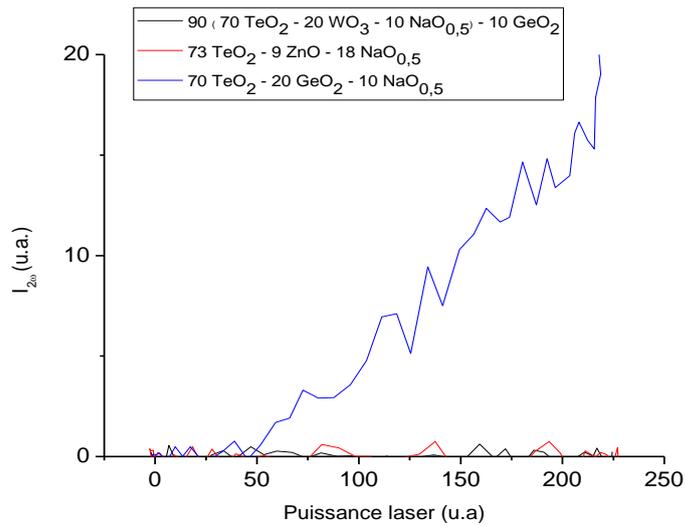


Figure 62 Mesure du signal de seconde harmonique sur des échantillons non polés

Comme le montre la figure 62, l'échantillon contenant 20% molaire de GeO_2 (en bleu) présente un signal de seconde harmonique avant le traitement de poling thermique. Cela veut dire qu'il y a probablement des effets photo-induits pour cette composition. Ainsi, le signal mesuré par la méthode des franges de Maker après poling thermique ne sera pas seulement dû à la migration des espèces mobiles induites par le traitement.

Des mesures en θ -scan ont été effectuées sur cet échantillon afin de voir si cette photo-sensibilité était perçue lors de ces mesures. La figure 63 montre les résultats obtenus.

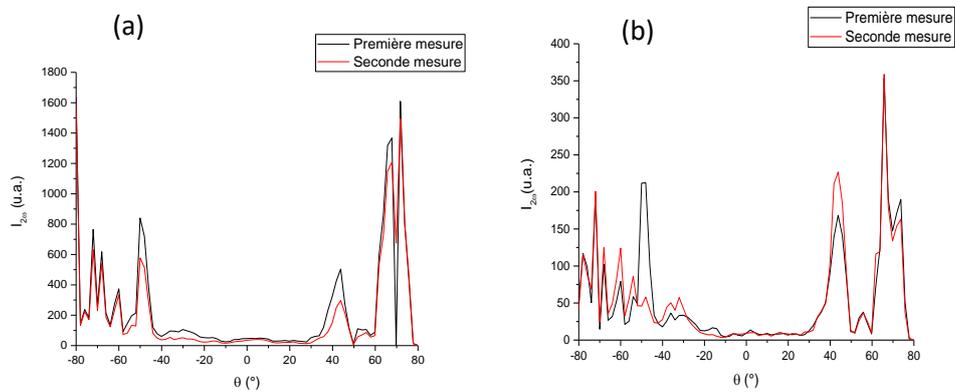


Figure 63 Mesures en θ -scan pour l'échantillon de composition $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ GeO}_2 - 10 \text{ NaO}_{0,5}$ en polarisation p-p (a) et s-s (b)

Deux mesures ont été effectuées de façon consécutive afin de montrer l'effet de la photo-sensibilité des échantillons. En effet, les deux mesures pour chaque polarisation présentent des variations de signal de seconde harmonique. Le signal est dépendant du laser comme montré à la figure 63 ce qui entraîne une modification du signal mesuré.

Ces effets photoinduits compliquent encore plus l'obtention d'un signal homogène de seconde harmonique sur cet échantillon. Le signal sondé est légèrement modifié d'une mesure à l'autre par le laser. Le signal est toujours erratique ce qui indique une inhomogénéité du traitement de poling.

Cependant des informations sur la géométrie du signal peuvent être extraites. Le signal à $\theta = 0^\circ$ en polarisation p-p est supérieur à 0 ce qui indique la présence d'un champ électrique parallèle à la surface de l'échantillon (plan x,y). En effet, comme vu précédemment, un champ électrique orienté seulement perpendiculairement à la surface de l'échantillon n'entraîne pas la présence de signal à cet angle. La présence d'un tel champ est confirmée par la présence de signal lors de la mesure en polarisation s-s.

On remarque également une différence de signal entre les angles à valeurs positives et négatives. Ceci indique une inhomogénéité du signal.

Cet échantillon présente donc une photo-sensibilité ainsi qu'un signal inhomogène orienté dans toutes les directions de l'espace.

Les autres échantillons sont ensuite caractérisés par des mesures en θ -scan.

Le premier échantillon étudié est le suivant : $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0,5}$

Les mesures en θ -scan ont été effectuées et sont présentées à la figure 64.

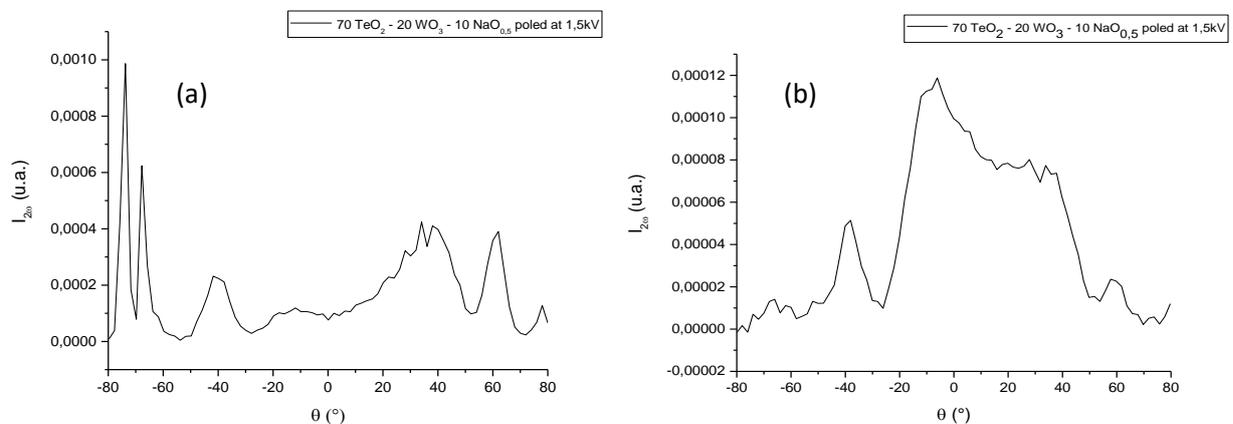


Figure 64 θ -scan de la composition $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0,5}$ en polarisation p-p (a) et s-s (b)

La figure 64.a. montre le signal orienté selon l'axe z alors que la figure 64.b. montre le signal dans le plan x,y. Les deux graphes illustrent la présence d'un signal de seconde harmonique ce qui veut dire que le traitement de poling a fonctionné. Le signal sondé selon l'axe z est inhomogène. On remarque également la présence d'un signal à l'angle $\theta = 0^\circ$. La présence de signal à cet angle d'incidence nous informe que la contribution du signal de seconde harmonique n'est pas uniquement selon l'axe z. Ceci est vérifié par la présence de signal en polarisation s-s obtenu (voir figure 64.b).

Ces mesures montrent qu'à l'échelle macroscopique le traitement de poling semble inhomogène sur l'ensemble de la surface polée. Le signal généré semble également posséder des composantes dans toutes les directions de l'espace.

Ces mêmes mesures ont été effectuées sur l'échantillon de composition $90 (70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0,5}) - 10 \text{ GaO}_2$. La figure 65 présente les mesures en θ -scan effectuées sur cet échantillon.

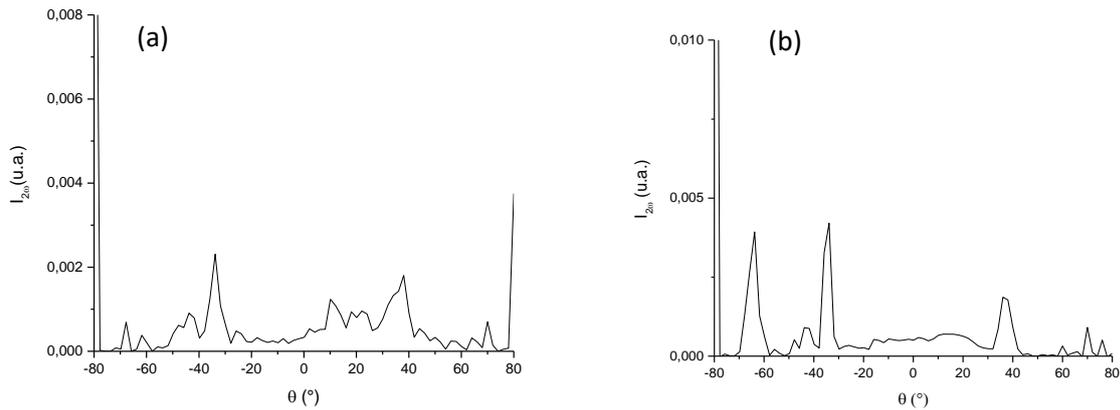


Figure 65 Mesures en θ -scan pour l'échantillon de composition 90 (70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0.5}) - 10 GeO₂ en polarisation p-p (a) et s-s (b)

Comme pour les échantillons précédents un signal inhomogène est observé ainsi que la présence d'un signal parallèle à la surface de l'échantillon. Le signal n'est donc pas dirigé que selon l'axe z ce qui nous empêche d'obtenir la valeur d'un χ^2 .

Enfin, le dernier échantillon à avoir été sondé est l'échantillon 73 TeO₂ - 9 ZnO - 18 NaO_{0.5} et les résultats de ces mesures sont montrés à la figure 66.

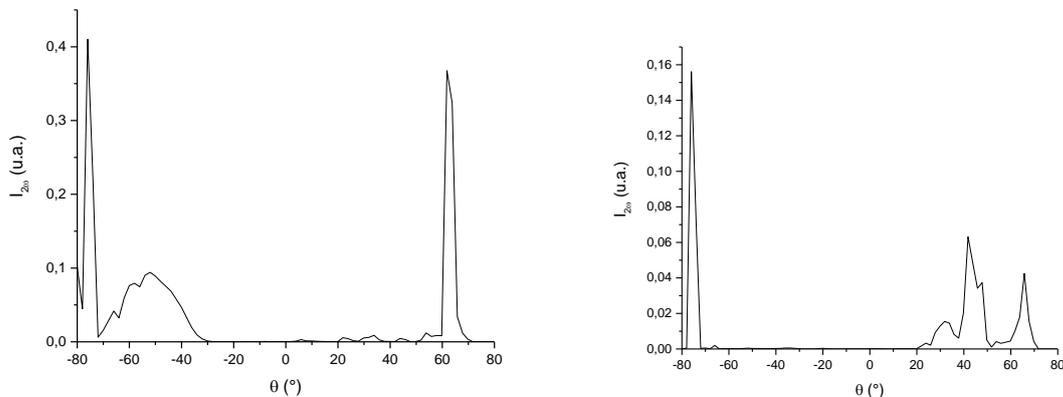


Figure 66 Mesures en θ -scan pour l'échantillon de composition 73 TeO₂ - 9 ZnO - 18 NaO_{0.5} en polarisation p-p (a) et s-s (b)

Encore une fois, un signal inhomogène est observé ainsi que la présence de signal lors de la mesure en polarisation s-s.

Peu importe la composition de l'échantillon, le signal obtenu après traitement de poling thermique présente les mêmes propriétés : un signal inhomogène et la présence d'un champ électrique dans le plan x,y.

Comme vu dans le chapitre 3 les différentes compositions présentent des différences structurales.

Pour les échantillons contenant du GeO₂, les atomes de Ge viennent s'insérer dans les chaînes de TeO₂. Les atomes de Ge étant d'une taille fortement différente des atomes de Te, l'ajout de GeO₂ modifie la structure du verre.

Pour l'échantillon contenant du ZnO, nous avons vu que l'ajout de cet oxyde entraîne une dépolymérisation de la structure, et donc une présence plus importante d'entités TeO₃ et la création de chaînes plus courtes.

Malgré les importantes différences structurales apportées par les différents modificateurs ajoutés aux échantillons, aucune différence notable dans le comportement des verres sous traitement de poling thermique n'est observée.

Avec ces résultats nous avons des informations de la répartition du signal à l'échelle macroscopique et celle-ci ne semble pas être dépendante de la structure du verre. Comme montré dans le premier chapitre, il existe différentes sources pouvant être à l'origine de ce signal de seconde harmonique dont la cristallisation de cristaux non centrosymétriques à l'intérieur de la matrice vitreuse. Il est important de confirmer l'origine du signal obtenu.

Dans la prochaine partie nous nous intéressons aux mesures en Ψ -scan permettant de confirmer que le signal obtenu est dû à un phénomène électro-optique et non à une cristallisation.

1.1.2. Mesures en Ψ -scan

Comme présenté dans le chapitre 2, des mesures en Ψ -scan peuvent être effectuées. Lors de ces mesures l'angle d'incidence du laser ne varie pas, cependant la polarisation de la lumière varie. Ce type de mesures nous permet d'obtenir des informations sur l'origine du signal de seconde harmonique.

Deux hypothèses peuvent être faites quant à l'origine du signal de seconde harmonique. La première prévoit une orientation des entités polarisées à l'intérieur de la matrice vitreuse. La seconde hypothèse est que l'origine du signal est due à la présence d'un effet électro-optique induit dans les trois directions de l'espace (x,y,z).

Des mesures en Ψ -scan ont été effectuées avec un angle d'incidence $\theta = 0^\circ$ afin de vérifier la validité de la seconde hypothèse. Ces mesures permettent d'accéder à différents termes du tenseur $\chi^{(2)}$. Lorsque des mesures en Ψ -scan sont effectuées à cette incidence, seules les composantes dans le plan x,y sont sondées. Dans ce cas $E_x \neq 0$, $E_y \neq 0$ et $E_z = 0$ et nous supposons que le signal de seconde harmonique généré est dû à l'interaction entre un champ électrique interne et le $\chi^{(3)}$ isotrope du verre. Nous considérons également le champ électrique interne E_{int} comme ayant une orientation arbitraire. Ce champ électrique peut être exprimé de la façon suivante :

$$E_{int} = (aE_x + bE_y)$$

La surface du verre peut être décrite comme une symétrie C_s et, utilisant la symétrie de Kleinman, on obtient le tenseur simplifié suivant :

$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & 0 & d_{21} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & 0 & d_{12} \\ 0 & 0 & 0 & d_{23} & d_{13} & 0 \end{bmatrix}$$

Comme mentionné précédemment, le $\chi^{(2)}$ induit est obtenu par l'interaction du champ électrique interne et du $\chi^{(3)}$ du verre. Cela nous permet d'écrire :

$$d_{11} = a\chi_{xxxx}^{(3)} E_x$$

$$d_{12} = a\chi_{xyyx}^{(3)} E_x + b\chi_{xyyy}^{(3)} E_y$$

$$d_{13} = a\chi_{xzzx}^{(3)} E_x + b\chi_{xzzz}^{(3)} E_y$$

Étant donné que le verre un médium isotrope, les termes $\chi_{xyyx}^{(3)}$ et $\chi_{xzzz}^{(3)}$ sont nuls, alors que les termes $\chi_{xyyx}^{(3)}$ et $\chi_{xzzx}^{(3)}$ sont égaux. Cela veut alors dire que $d_{12} = d_{13}$. La relation suivante est alors vérifiée dans un médium isotrope :

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{xyyx}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)}$$

Comme dit précédemment, on présume que la symétrie de Kleinman est vérifiée ce qui veut dire que nous avons $d_{11} = 3d_{12}$. De façon similaire nous avons $d_{21} = d_{23}$ et $d_{22} = 3d_{21}$.

Ce sont les relations trouvées dans les effets EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic). Le tenseur $\chi^{(2)}$ peut alors être simplifié de la façon suivante :

$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{12} & 0 & 0 & d_{21} \\ d_{21} & d_{22} & d_{21} & 0 & 0 & d_{12} \\ 0 & 0 & 0 & d_{21} & d_{12} & 0 \end{bmatrix}$$

Différentes lignes du tenseur $\chi^{(2)}$ sont sondées lors des mesures en Ψ -scan. Les mesures effectuées en polarisation s sondent la première ligne du tenseur. Un affinement peut être effectué sur les mesures en polarisation s grâce à l'expression suivante afin d'obtenir les paramètres d_{11} , d_{12} et d_{21} .

$$I_{\psi s}^{2\omega} \propto |P_s^{2\omega}(\psi)|^2 = \frac{(E_0^\omega)^4}{8} |d_{11}^2 \cos^4(\psi) + d_{12}^2 \sin^4(\psi) + 2(2(d_{21})^2 - d_{11}d_{12}) \sin^2(\psi) \cos^2(\psi)|$$

Une expression similaire peut être écrite pour les mesures en polarisation p :

$$I_{\psi p}^{2\omega} \propto |P_p^{2\omega}(\psi)|^2 = \frac{(E_0^\omega)^4}{8} |d_{21}^2 \cos^4(\psi) + d_{22}^2 \sin^4(\psi) + 2(2(d_{12})^2 - d_{21}d_{22}) \sin^2(\psi) \cos^2(\psi)|$$

Comme dit précédemment, pour un effet EFISH on a $d_{22} = 3d_{21}$ et les termes du scan Ψ -p sont retrouvés à partir de l'affinement du Ψ -s. En supposant un effet ESIFH à l'origine du signal de seconde harmonique, Ψ -p a été calculé et tracé en comparaison avec les mesures effectuées.

La figure 67 montre le résultat des mesures en Ψ -scan ainsi que les calculs effectués en considérant une origine électro-optique pour l'échantillon $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$.

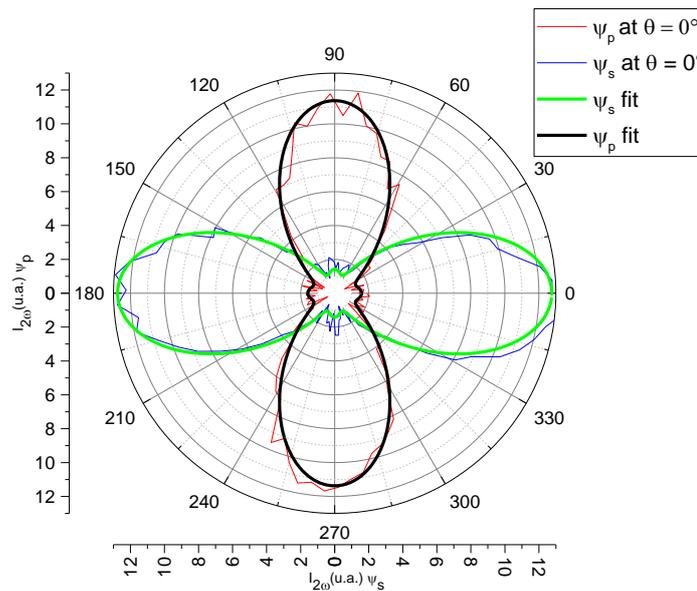


Figure 67 Graphe polaire des mesures en Ψ -scan avec l'affinement provenant d'un champ électrique dans le plan x,y pour l'échantillon de composition $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$

Comme le montre la figure 67, l'affinement effectué pour les deux mesures est en accord avec les données expérimentales obtenues. Cela confirme l'origine des nouvelles contributions observées par la mesure des franges de Maker. Avec ces calculs, on peut conclure que l'origine du signal de seconde harmonique généré est électro-optique. Cela exclut l'hypothèse d'une cristallisation interne au matériau ainsi que l'orientation d'entités polarisées à l'intérieur de la matrice vitreuse.

Ces mesures nous permettent donc d'affirmer que l'origine du signal de seconde harmonique mesuré par les franges de Maker est dû à la présence d'un champ électrique intérieur engendré par le poling thermique. L'interaction entre ce champ électrique et le $\chi^{(3)}$ du matériau engendre ce signal de seconde harmonique.

Les mesures en Ψ -scan ont également été effectuées sur les autres échantillons. Comme mentionné dans le paragraphe précédent l'échantillon de composition $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ GeO}_2 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$ présente des effets photo-induits. Étant donné que le signal sondé est modifié par le laser utilisé pour les mesures il n'a pas été possible d'obtenir des données en Ψ -scan.

Pour les deux autres échantillons de compositions : 90 (70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0.5}) – 10 GeO₂ et 73 TeO₂ – 9 ZnO – 18 NaO_{0.5} des mesures en Ψ -scan ont pu être effectuées. La même méthode que pour l'échantillon de composition 70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0.5} est utilisée afin de connaître l'origine du signal observé dans ces échantillons. Les figures 68 et 69 montrent respectivement les résultats de la modélisation des mesures obtenues en Ψ -scan pour les deux échantillons mentionnés.

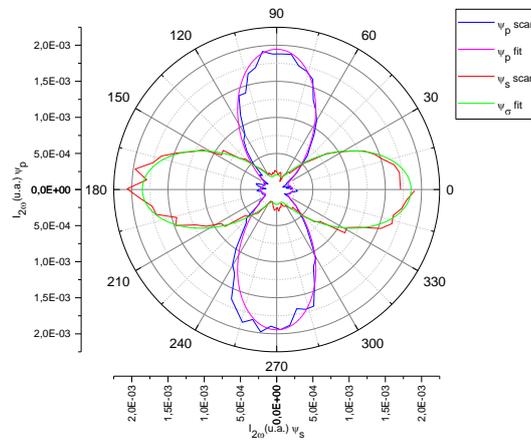


Figure 68 Graphe polaire des mesures en Ψ -scan avec l'affinement provenant d'un champ électrique dans le plan x,y pour l'échantillon de composition molaire 90 (70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0.5}) – 10 GeO₂

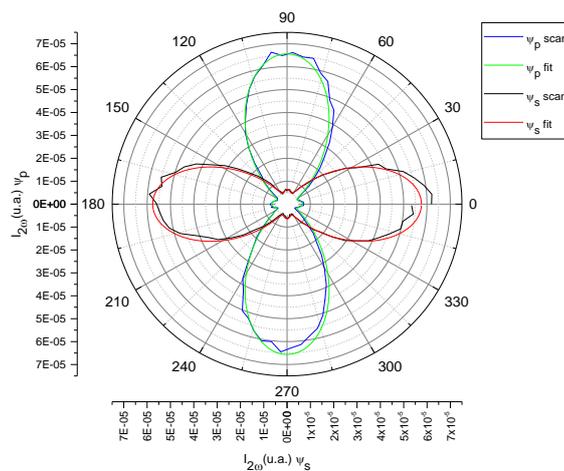


Figure 69 Graphe polaire des mesures en Ψ -scan avec l'affinement provenant d'un champ électrique dans le plan x,y pour l'échantillon de composition molaire 73 TeO₂ – 9 ZnO – 18 NaO_{0.5}

Les affinements effectués avec le modèle précédemment décrit montrent encore un accord avec les données mesurées par Ψ -scan. On peut alors conclure que pour ces trois échantillons l'origine du signal de seconde harmonique observé par mesures des franges de Maker est électro optique et non dû à une cristallisation d'une phase non centrosymétrique ou encore à l'orientation d'entités à l'intérieur de la matrice vitreuse. Ces mesures nous ayant permis de connaître l'origine du signal, nous pouvons supposer que le traitement de poling fonctionne et induit une différence de charge à l'intérieur du verre et donc un champ électrique interne. L'interaction entre ce champ électrique interne et le $\chi^{(3)}$ du verre permet ensuite d'obtenir le signal de seconde harmonique observé. Cependant comme vu en θ -scan et Ψ -scan ce champs électrique possède des composantes dans toutes les directions (x,y,z) et les premières mesures nous montrent également que ce signal est inhomogène. Nous allons donc maintenant présenter des mesures en imagerie μ -GSH nous permettant d'observer la répartition du signal de seconde harmonique à l'échelle microscopique.

1.4. Imagerie μ -GSH

La technique d'imagerie μ -GSH permet d'obtenir une image de la répartition du signal de seconde harmonique à une échelle microscopique. Des mesures en polarisation radiale et azimutale peuvent être effectuées. L'intérêt de pouvoir effectuer ces mesures avec des polarisations différentes est de pouvoir sonder différentes composantes du signal. La polarisation radiale permet de sonder le signal perpendiculaire à la surface de l'échantillon (selon l'axe z), alors que la polarisation azimutale permet de sonder le signal parallèle à la surface de l'échantillon (dans le plan x,y).

Comme caractérisé par les franges de Maker, nos échantillons présentent un signal dirigé dans toutes les directions. Des mesures avec les deux polarisations ont alors été effectuées afin d'observer comment sont réparties les différentes composantes du signal. La figure 70 montre les mesures obtenues pour l'échantillon de composition molaire $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$.

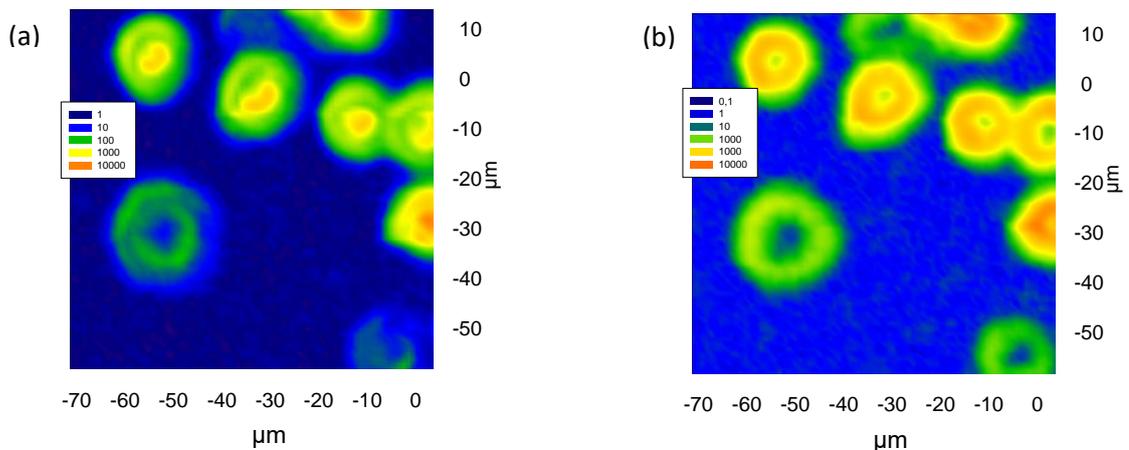


Figure 70 Imagerie μ -GSH en polarisation radiale (a) et azimutale (b) de l'échantillon de composition molaire $70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$

La figure 70 montre clairement l'existence de signal dans le plan x,y ainsi que selon l'axe z. Ces mesures confirment l'inhomogénéité observée lors des mesures par la méthode des franges de Maker. En effet, si le traitement de poling était homogène toute la surface sondée devrait présenter un signal de seconde harmonique. Cependant, comme le montre la figure 70, seulement des points de signal sont observés. Ces points ont une taille d'environ $10 \mu\text{m}$ chacun ce qui explique le signal erratique obtenu lors des mesures par la méthode des franges de Maker. L'intensité du signal fluctue suivant l'endroit sondé sur l'échantillon.

Quand on regarde en détail la répartition de chaque composante, on remarque que le signal perpendiculaire à la surface de l'échantillon (polarisation radiale) est plus fort au centre des points observés. Alors que pour le signal parallèle à la surface de l'échantillon, le signal semble être plus fort sur les extrémités de ces points de réponse.

La présence de « points chauds » ainsi que la répartition bien spécifique des différentes composantes du signal font penser à des claquages électriques ayant lieu lors du traitement de poling thermique. Si une décharge électrique a lieu ponctuellement de façon aléatoire, ceci expliquerait le caractère inhomogène du signal ainsi que sa répartition selon plusieurs directions.

Cette technique nous a permis d'obtenir une image de la répartition spatiale du signal de seconde harmonique et également la répartition du signal dans les points observés.

Comme montré dans le paragraphe 1.1.2. de ce chapitre, l'origine du signal est électro-optique. Ce qui insinue la création d'un champ électrique interne au matériau dû aux déplacements de charges mobiles dans le matériau traité. Les échantillons possédant des ions mobiles Na^+ , nous allons maintenant effectuer différentes caractérisations structurales afin d'observer si ce signal généré est dû à la migration des espèces mobiles.

2. Étude structurale

Différentes techniques de caractérisations structurales ont été effectuées afin de mettre en évidence la migration potentielle de sodium dans les échantillons. Ces différentes techniques permettent de sonder des profondeurs différentes puisque nous ne savons pas dans le cas des matériaux tellurites sur quelle épaisseur nous pouvons avoir une migration d'ions Na^+ .

2.1. Imagerie Raman

2.1.1. Cartographies Raman

Différentes mesures par imagerie Raman ont été effectuées. Ces mesures ont été effectuées en microscopie confocale afin de sonder une profondeur aux environs du micron. En utilisant l'ouverture numérique du microscope ainsi que l'indice de réfraction n des verres étudiés une profondeur d'environ $2\ \mu\text{m}$ est trouvée pour la profondeur sondée. La zone appauvrie en sodium faisant de façon générale plusieurs microns cette technique est adaptée pour détecter la migration attendue.

Plusieurs mesures ont été effectuées sur chacun des échantillons avec les mêmes paramètres pour chaque mesure. Ces mesures ont été effectuées avec un objectif X100 et un laser opérant à $\lambda = 532\ \text{nm}$. Les cartographies s'étendent sur une surface de $60 \times 60\ \mu\text{m}^2$.

Dans le paragraphe 1.4. nous avons mis en évidence des points de signal de seconde harmonique. Si ces points de signal sont engendrés par la migration de sodium ponctuellement alors des points similaires devraient être observés en imagerie Raman.

La figure 71 montre les cartographies effectuées sur les différents échantillons. Chaque cartographie a été construite à partir de l'intensité intégrée du mode de vibration à $660\ \text{cm}^{-1}$. Ce mode a été choisi dans le chapitre 3 paragraphe 4.1., étant donné que c'est le mode de vibration le plus affecté par la présence de sodium dans le matériau.

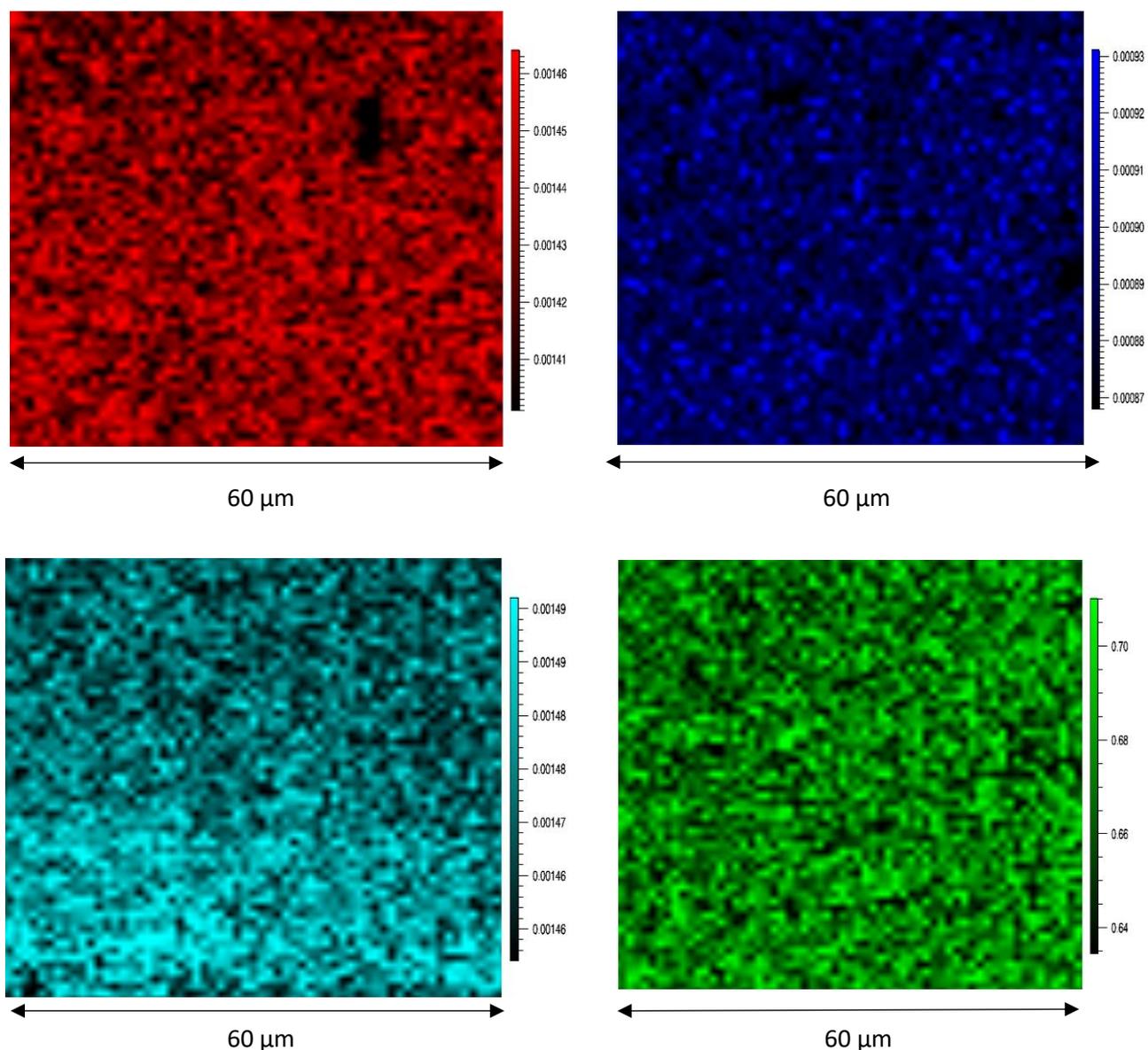


Figure 71 Cartographie Raman reconstituées sur l'intensité du pic à 660 cm^{-1} pour les compositions molaires $70\text{ TeO}_2 - 20\text{ WO}_3 - 10\text{ NaO}_{0.5}$ (rouge), $90 (70\text{ TeO}_2 - 20\text{ WO}_3 - 10\text{ NaO}_{0.5}) - 10\text{ GeO}_2$ (bleu), $70\text{ TeO}_2 - 20\text{ GeO}_2 - 10\text{ NaO}_{0.5}$ (cyan) et $73\text{ TeO}_2 - 9\text{ ZnO} - 18\text{ NaO}_{0.5}$ (vert) puissance laser 10%, pas de mesure $1\text{ }\mu\text{m}$, 2sec par point

Comme le montre la figure 71, les échantillons sont homogènes et ne présentent pas de points correspondants aux points observés lors des mesures en imagerie μ -GSH. Dans le chapitre 3 paragraphe 3.1., nous avons regardé la variation en intensité attendue pour le mode de vibration à 660 cm^{-1} . Le tableau 20 montre la comparaison entre les variations en intensité du mode de vibration à 660 cm^{-1} observées sur les cartographies effectuées et celles attendues et listées dans le paragraphe 4.1. du chapitre 3.

	Variation cartographie (%)	Variation observée avec et sans Na ₂ O (%)
70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0,5}	0,11	20
73 TeO₂ – 9 ZnO – 18 NaO_{0,5}	1,55	16
70 TeO₂ – 20 GeO₂ – 10 NaO_{0,5}	0,51	19
90 (70 TeO₂ – 20 WO₃ – 10 NaO_{0,5}) – 10 GeO₂	0,11	25

Tableau 20 Comparaison des variations de l'intensité du mode à 660 cm⁻¹ observées sur les cartographies aux variations attendues

Comme le montre le tableau ci-dessus, les variations observées sur les cartographies reconstruites à partir de l'intensité intégrée du mode de vibration à 660 cm⁻¹ sont beaucoup plus faibles que celles attendues. Comme montré dans le chapitre 1, lorsque le sodium migre, la structure du verre s'approche fortement de la structure du verre sans sodium dans la zone appauvrie. Les variations observées sur les cartographies devraient être de l'ordre de celles observées lors de la comparaison entre le verre avec et sans sodium.

Le fait que les cartographies soient homogènes et ne mettent en évidence que des variations faibles laisse penser qu'il n'y a pas de migration de sodium lors du poling thermique. Une étude du jeu de données par méthode multivariée non supervisée (analyse en composantes principales) a également été réalisée.

2.1.2. Analyse en composantes principales

Les analyses en composantes principales permettent d'exploiter un jeu de données spectrales pour en étudier les variations. Ces analyses permettent d'obtenir des « loadings » montrant ces faibles modifications à certaines fréquences et donnent des informations sur les modes de vibrations affectés par un changement.

Plusieurs composantes peuvent être obtenues avec cette analyse. La première composante, dans la majorité des cas, caractérise la matrice vitreuse et explique un grand pourcentage des variations observées dans les mesures effectuées. La figure 72 montre les « loadings » de la première composante des différents échantillons.

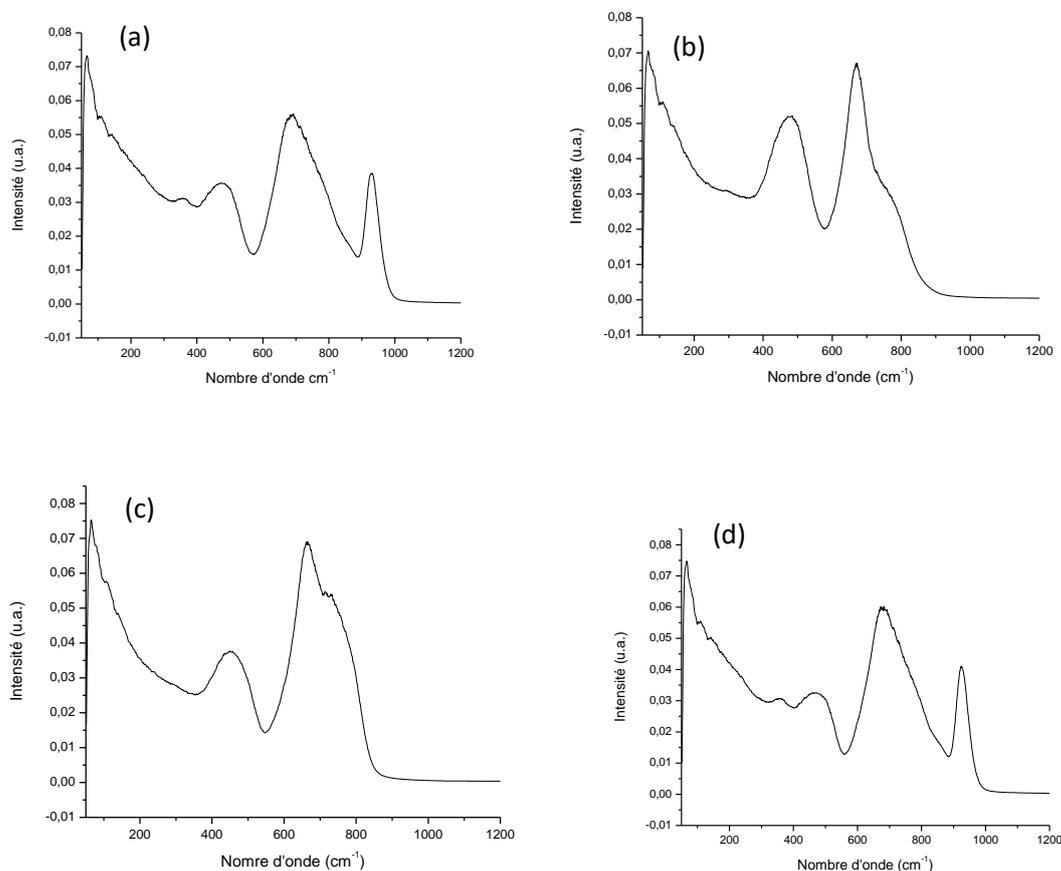


Figure 72 "Loadings" de la première composante de l'analyse en composantes principales pour les compositions molaires : 90 ($70 \text{ TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$) - 10 GeO_2 (a), 70 $\text{TeO}_2 - 20 \text{ GeO}_2 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$ (b), 73 $\text{TeO}_2 - 9 \text{ ZnO} - 18 \text{ NaO}_{0.5}$ (c) et 70 $\text{TeO}_2 - 20 \text{ WO}_3 - 10 \text{ NaO}_{0.5}$ (d)

Ces « loadings » représentent bien la matrice vitreuse. En effet, on remarque qu'ils sont identiques aux spectres obtenus par spectroscopie Raman. La figure 73 montre les cartographies reconstituées à partir de ces « loadings ».

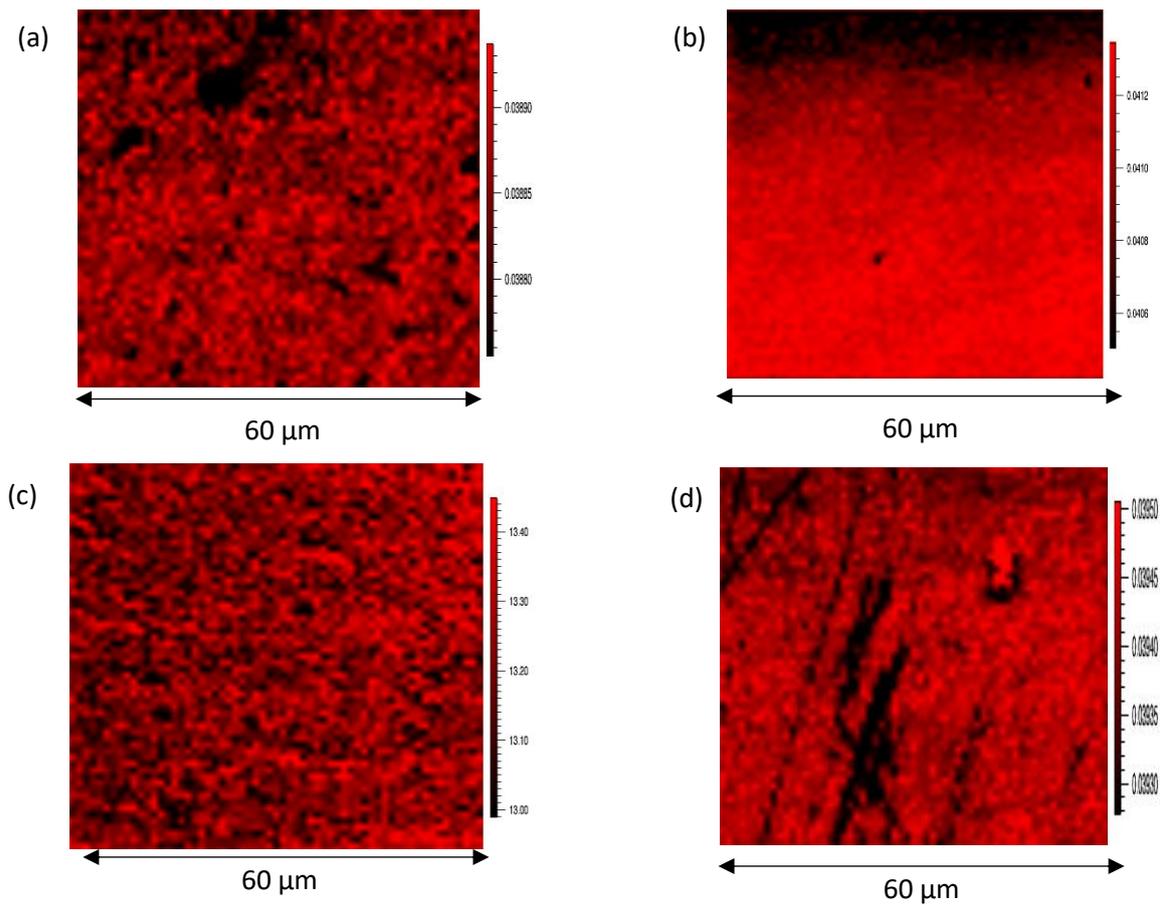


Figure 73 Cartographies reconstituées à partir des « loadings » de la première composante pour les compositions molaires : 90 (70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0.5}$) - 10 GeO_2 (a), 70 TeO_2 - 20 GeO_2 - 10 $\text{NaO}_{0.5}$ (b), 73 TeO_2 - 9 ZnO - 18 $\text{NaO}_{0.5}$ (c) et 70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0.5}$ (d)

Comme le montre la figure 73, nous confirmons l'homogénéité des échantillons avec peu de variation d'intensité dans la matrice vitreuse. La première composante de l'analyse en composantes principales explique 99,97% des variations observées lors des mesures effectuées. Les variations observées sur la figure 73. d. sont dues à des défauts de surface de l'échantillon. Cette analyse étant plus précise, les défauts de surface sont visibles.

La seconde composante de l'analyse en composante principale montre qu'elle est plutôt liée à des modifications des nombres d'onde de la gamme spectrale encadrée ci-dessous (abstraction faite de la gamme spectrale liée aux modes de vibration W-O). La figure 74 montre les « loadings » obtenus pour la composante 2.

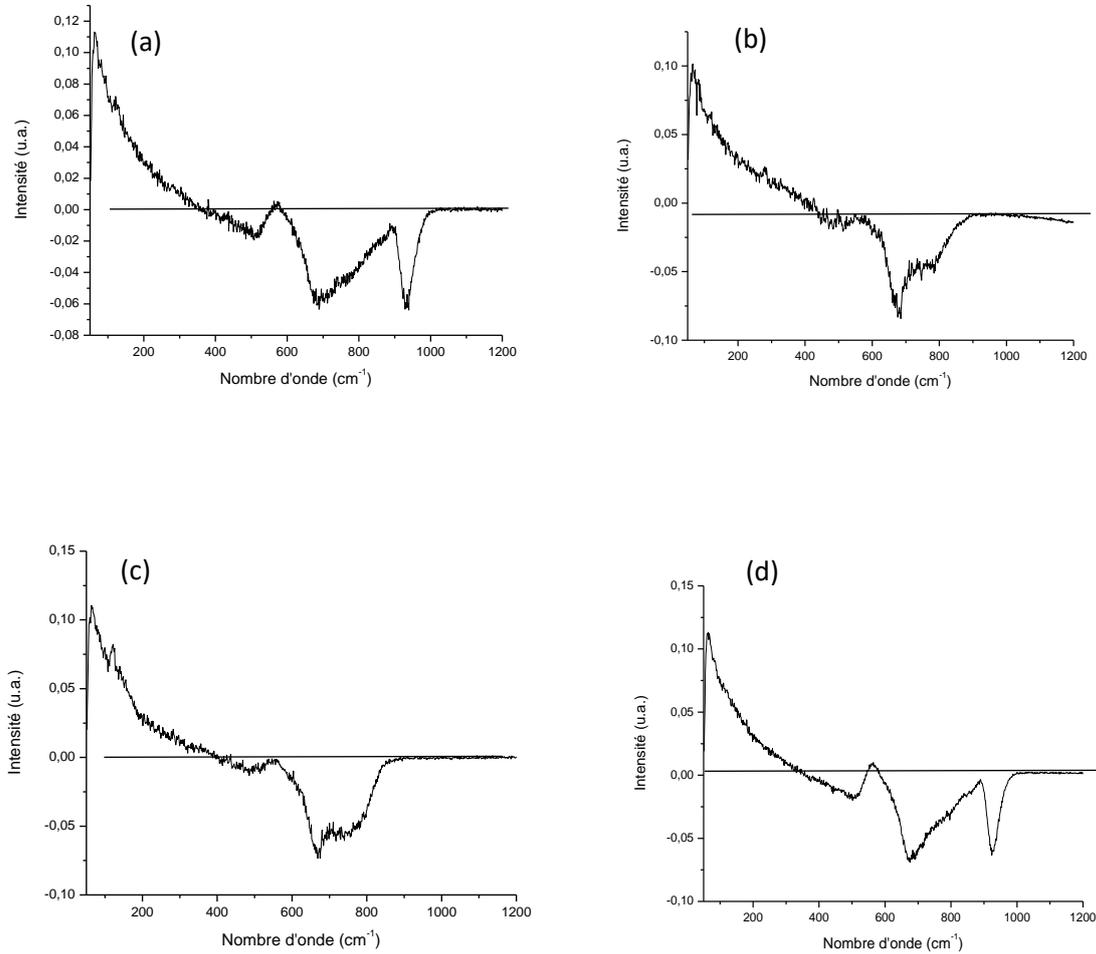


Figure 74 "Loadings" de la seconde composante de l'analyse en composante principale pour les compositions molaires : 90 (70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0.5}) - 10 GeO₂ (a), 70 TeO₂ - 20 GeO₂ - 10 NaO_{0.5} (b), 73 TeO₂ - 9 ZnO - 18 NaO_{0.5} (c) et 70 TeO₂ - 20 WO₃ - 10 NaO_{0.5}

Comme le montre la figure 74 tous les « loadings » présentent une modification au nombre d'onde 660 cm^{-1} . Les cartes reconstituées à partir de ces « loadings » sont montrées à la figure 75.

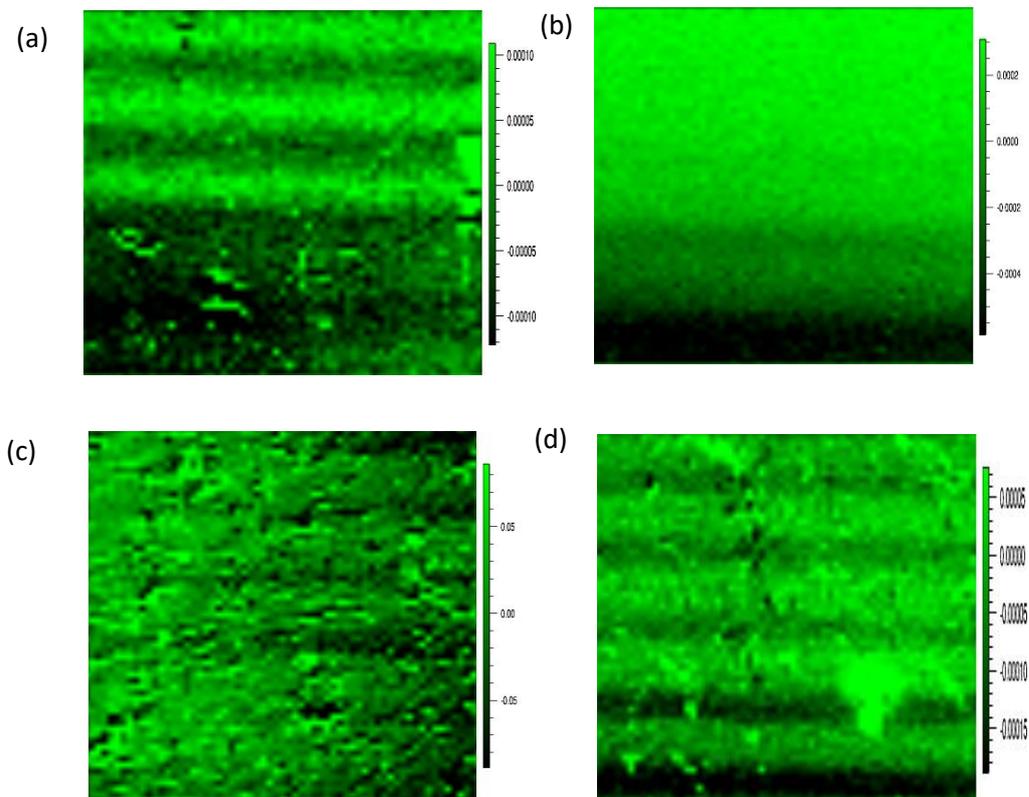


Figure 75 Cartographies reconstituées à partir des « loadings » de la première composante pour les compositions molaires : 90 (70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0.5}$) - 10 GeO_2 (a), 70 TeO_2 - 20 GeO_2 - 10 $\text{NaO}_{0.5}$ (b), 73 TeO_2 - 9 ZnO - 18 $\text{NaO}_{0.5}$ (c) et 70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0.5}$ (d)

Comme le montre la figure 75, chaque échantillon montre des modifications en forme de lignes ce qui n'a rien de comparable avec les images GSH qui mettent plutôt en évidence un signal sous forme de points.

L'analyse en composante principale ne montre donc pas non plus de changements significatifs dans la structure de nos matériaux.

Comme dit précédemment, la spectroscopie Raman confocale permet de sonder à une profondeur d'environ 6 microns. Il y a la possibilité que la zone appauvrie en sodium soit inférieure à cette épaisseur. C'est pourquoi nous avons également effectué des mesures en réflectivité spéculaire infra-rouge permettant de sonder à une profondeur plus faible.

2.2. Réflectivité spéculaire infra-rouge

La réflectivité spéculaire infra-rouge permet de sonder la structure du matériau sur une profondeur d'une centaine de nanomètres. Des mesures en réflectivité spéculaire en complément des mesures Raman effectuées précédemment permettent de s'assurer que la zone appauvrie en sodium n'est pas inférieure à 1 μm ce qui expliquerait l'absence de variations structurales détectées lors des mesures en imagerie Raman.

Des mesures en réflectivité spéculaire ont été effectuées sur chaque échantillon avant et après poling afin de pouvoir mettre en évidence un changement de structure lors du traitement de poling thermique. La figure 76 montre les différentes mesures effectuées.

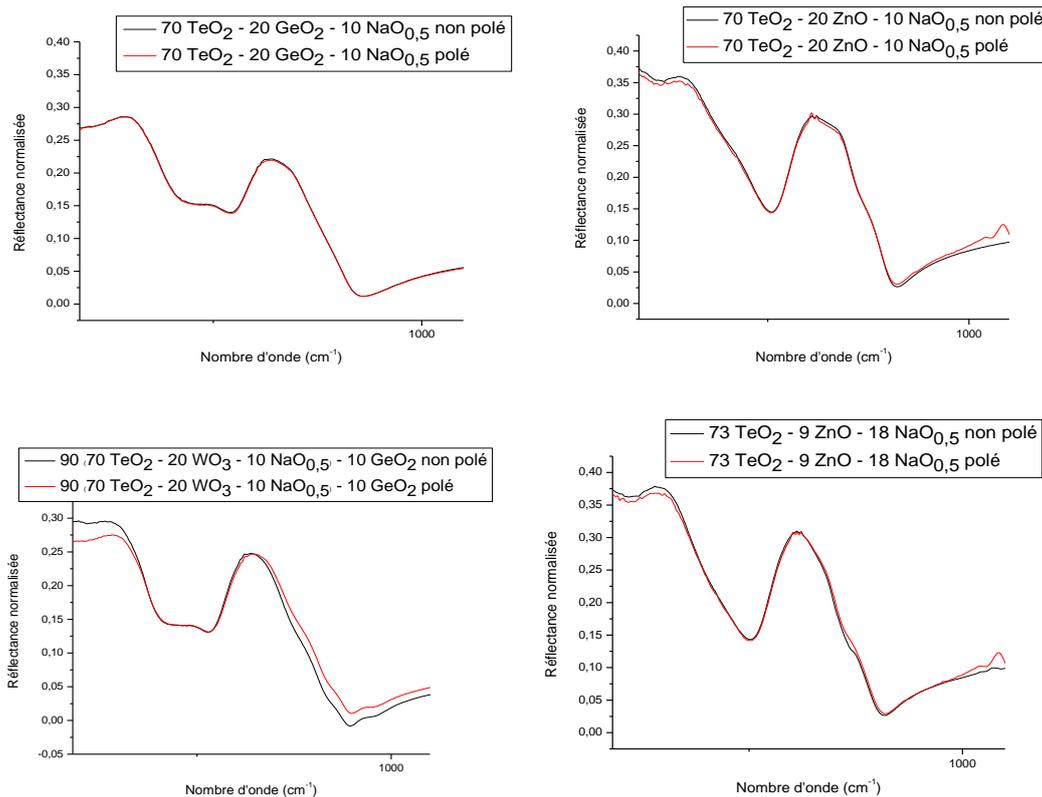


Figure 76 Réflectance normalisée sur l'intensité intégrée des différents échantillons polés (rouge) et non polés (noir)

Comme le montre la figure 76 aucun changement spectral n'est observé sur les échantillons avant ou après poling. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus en imagerie Raman. Aucune migration de sodium ne semble avoir lieu lors du poling thermique.

Le coefficient d'absorption α peut être calculé à partir des valeurs de n et k . Ces valeurs peuvent être obtenues à partir de la relation de Kramers-Konig. Cette relation permet d'obtenir la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe :

$$\tilde{n} = n + ik$$

Où \tilde{n} est l'indice de réfraction complexe, n l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction du matériau. Après avoir utilisé la relation de Kramers-Konig afin d'obtenir les valeurs de n et de k , le coefficient d'absorption α peut être calculé avec la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

Les courbes en fonction du coefficient d'absorption α ont été tracées et sont montrées à la figure 77.

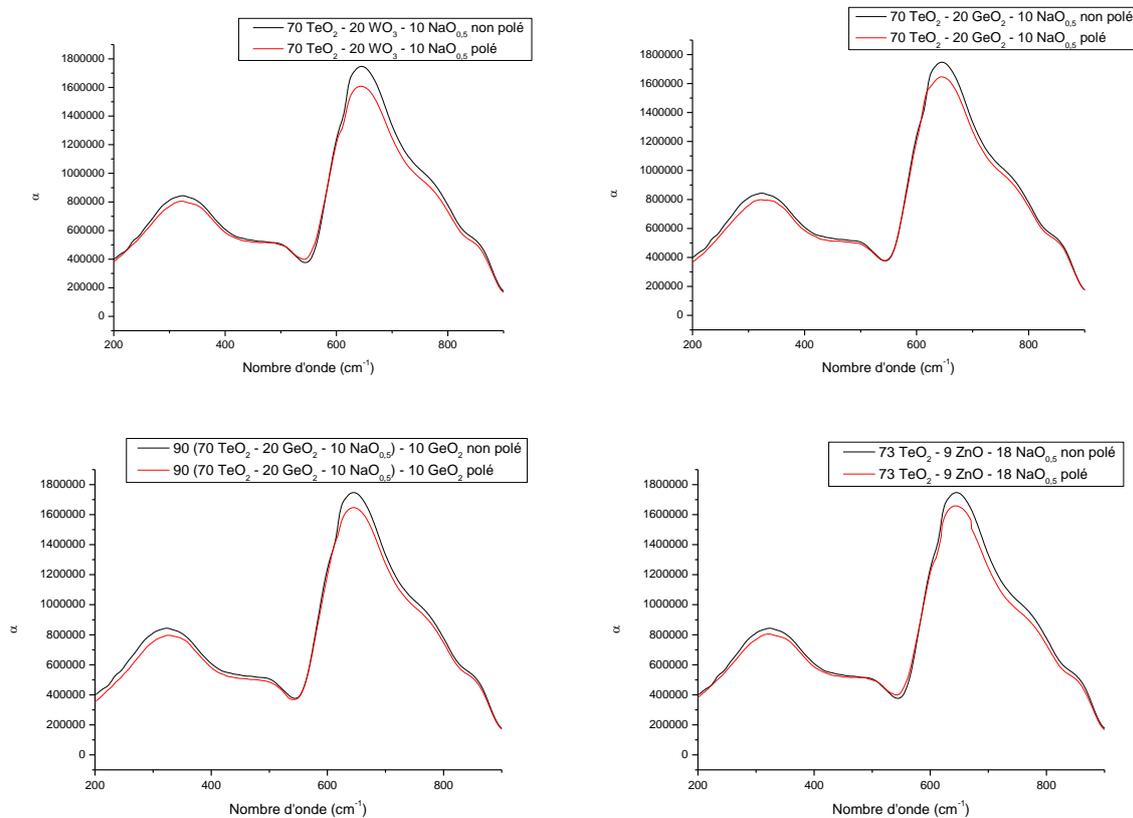


Figure 77 Coefficient d'absorption α avant (noir) et après traitement de poling (rouge)

Comme le montre la figure 77, aucune variation du coefficient d'absorption n'est observée. Cette absence de variation confirme une fois de plus l'absence de changements structuraux suite au traitement de poling thermique. La migration de sodium ne semble pas avoir lieu lors du traitement.

Cette technique de caractérisation structurale complémentaire montre, comme vu précédemment par imagerie Raman, une absence de changements structuraux. Cette technique sondant une couche plus fine à la surface de l'échantillon, nous pouvons maintenant affirmer que si une couche appauvrie en ions mobiles a été engendrée elle n'est pas de l'ordre micrométrique. Une technique d'analyse a été utilisée (spectrométrie de masse d'ions secondaires, SIMS) afin de vérifier la migration d'ions Na^+ ou pas et ainsi de s'assurer des résultats obtenus en réflectivité spéculaire et imagerie Raman.

Les résultats de spectrométrie de masse d'ions secondaires vont maintenant être présentés.

1.3. Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS)

Cette technique consiste à envoyer un faisceau ionisant permettant d'abraser la surface de l'échantillon. Les ions se volatilisant à la surface de l'échantillon sont alors analysés par un spectromètre de masse. Cette technique permet d'obtenir un profil de la teneur en ions dans le matériau avec une précision nanométrique. La spectrométrie de masse d'ions secondaires balaye une zone relativement large de 300x300 μm .

Les différents profils obtenus sont présentés en figure 78.

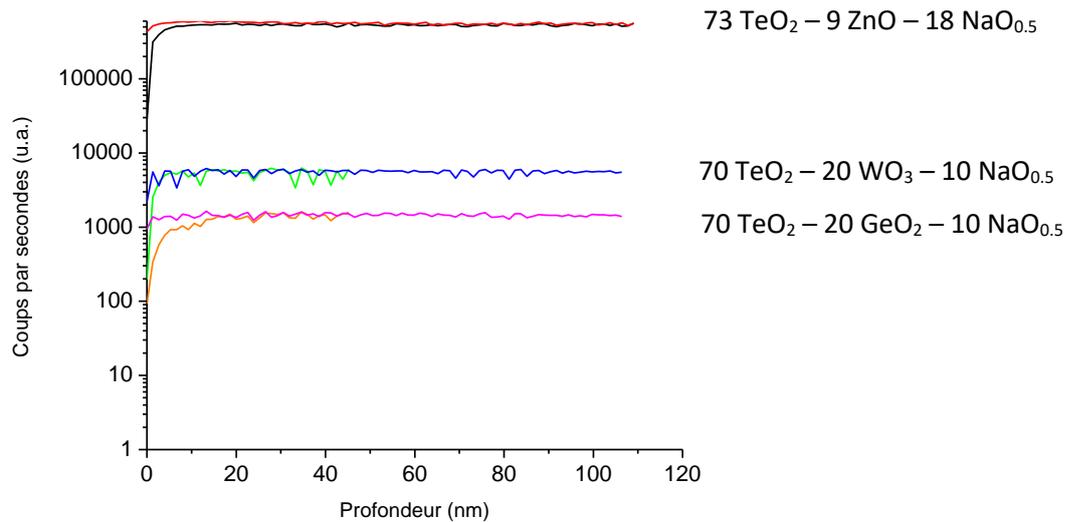


Figure 78 Teneur en ions Na^+ avant et après poling en fonction de la profondeur

Comme le montre la figure 78, aucune variation de la teneur en sodium n'est observée. Si une couche appauvrie en sodium était formée, une variation de la teneur en sodium devrait être observée à partir d'une certaine profondeur.

Les trois techniques permettant de mettre en évidence de manière directe (Raman et infra-rouge) ou indirecte (SIMS) d'éventuelles modifications de la structure des verres étudiés n'ont pas permis d'identifier le moindre changement. Cependant, un signal de seconde harmonique est bien observé grâce à la technique des franges de Maker ainsi qu'à l'imagerie $\mu\text{-GSH}$. Comme précédemment démontré dans le paragraphe 1.3.2., l'origine du signal observé est dû à la présence d'un champ électrique interne au matériau interagissant avec le $\chi^{(3)}$. Ceci implique la migration de charges à la surface de l'échantillon permettant d'engendrer ce champ électrique. Les différentes techniques de caractérisation ont permis de démontrer qu'il ne s'agissait pas d'une migration d'ions mobiles dans le matériau.

Comme décrit précédemment, les verres telluriques sont constitués de chaînes de type Te-O-Te le long desquelles les électrons de la paire libre du tellure ont la possibilité d'être délocalisés [1]. Ces électrons sont donc peut être à l'origine du champ électrique engendré lors du traitement de poling thermique. En effet, il est possible que des électrons soient arrachés de la surface du matériau lors de claquages électriques.

Il est donc possible que la conduction électronique de nos matériaux soit prépondérante face à la conduction ionique. Ceci engendrerait un départ des électrons avant une migration éventuelle d'ions mobiles. C'est pour cela que des mesures de conductimétrie ont été effectuées afin de déterminer la nature des porteurs de charge présents dans nos matériaux.

3. Propriétés électriques

Des mesures de la conductivité électrique dans nos matériaux ont été réalisées par spectroscopie d'impédance complexe. Pour ceci, nous avons effectué des mesures avec différentes électrodes à différentes températures. Les premières mesures ont été effectuées avec des électrodes en graphite (Timrex T15). Ces électrodes sont non bloquantes (aux ions ou aux électrons). Elles permettent le départ du sodium du matériau. Les mesures effectuées sont représentées dans la figure 79 et sont comparées à des mesures trouvées dans la littérature. L'article de Jayasinghe et al. [53] a été présenté dans le chapitre 1 paragraphe 6.

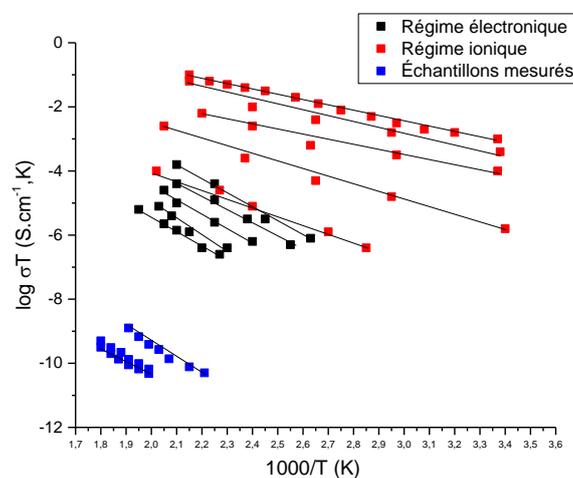


Figure 79 Log σT en fonction de $1000/T$: comparaison donnée des obtenues pour nos échantillons (bleu) et des résultats obtenus par et Jayasinghe al.[53] régime ionique (noir) et régime électronique (rouge)

En effet, les auteurs, Jayasinghe et al. [53] montrent qu'il existe deux régimes de conduction pour la composition $2 \text{ TeO}_2 - x \text{ Na}_2\text{O} - (1-x) \text{ V}_2\text{O}_5$. Le premier quand $x \leq 0.4$ où la conduction est essentiellement électronique et le second quand $x \geq 0.6$ où la conduction ionique est prédominante. Lorsqu'on compare les résultats de la littérature avec ceux effectués sur nos différents échantillons qui sont présentés figure 79, nous nous apercevons que nous serions plus proche d'un matériau où la conduction ionique est prédominante car la pente des droites de nos échantillon est similaire celles qui se trouvent dans le régime ionique. Cependant, ceci contredit les résultats observés lors des précédentes caractérisations puisque nous n'avons pas mis en évidence de migration de Na^+ . Par ailleurs, on note également que nos matériaux présentent des conductivités électriques très faibles, car elles sont deux à trois ordres de grandeur plus faibles que celles des verres étudiés par Jayasinghe et al. [53].

Aucun départ de sodium n'a pu être mis en évidence grâce aux caractérisations structurales et SIMS. Dans les travaux effectués par Jayasinghe et al. [53] sur des matériaux de type $2 \text{ TeO}_2 - x \text{ Na}_2\text{O} - (1-x) \text{ V}_2\text{O}_5$, la valeur de l'énergie d'activation du matériau est souvent associée au type de conduction, généralement de 0,1 à 0,3 eV pour des conducteurs majoritairement électroniques et proche de 1 eV

pour des conducteurs ioniques. Cependant, l'énergie d'activation ne permet pas, de manière fiable, d'identifier les porteurs de charge mis en jeu dans les mécanismes de conduction électriques dans les verres.

Afin de pouvoir identifier la nature de la conduction, nous avons effectué d'autres mesures avec des électrodes différentes. Des électrodes de platine, qui sont a priori bloquante à des porteurs de charges ioniques comme les ions Na^+ du verre ont été utilisées.

La figure 80 montre les diagrammes d'Arrhenius obtenus à partir des mesures électriques par spectroscopie d'impédance complexe avec des électrodes en platine et en graphite. Les résultats obtenus par impédance complexe avec les électrodes en platine sont similaires à ceux des mesures effectuées avec les électrodes en graphite. Nous supposons donc que les porteurs de charges majoritaires dans le verre ne sont pas des ions, mais des électrons ou des trous électroniques. Ainsi, les verres étudiés lors de cette étude seraient des conducteurs très majoritairement électroniques Ceci est en désaccord avec les travaux de Jayasinghe et al. [53].

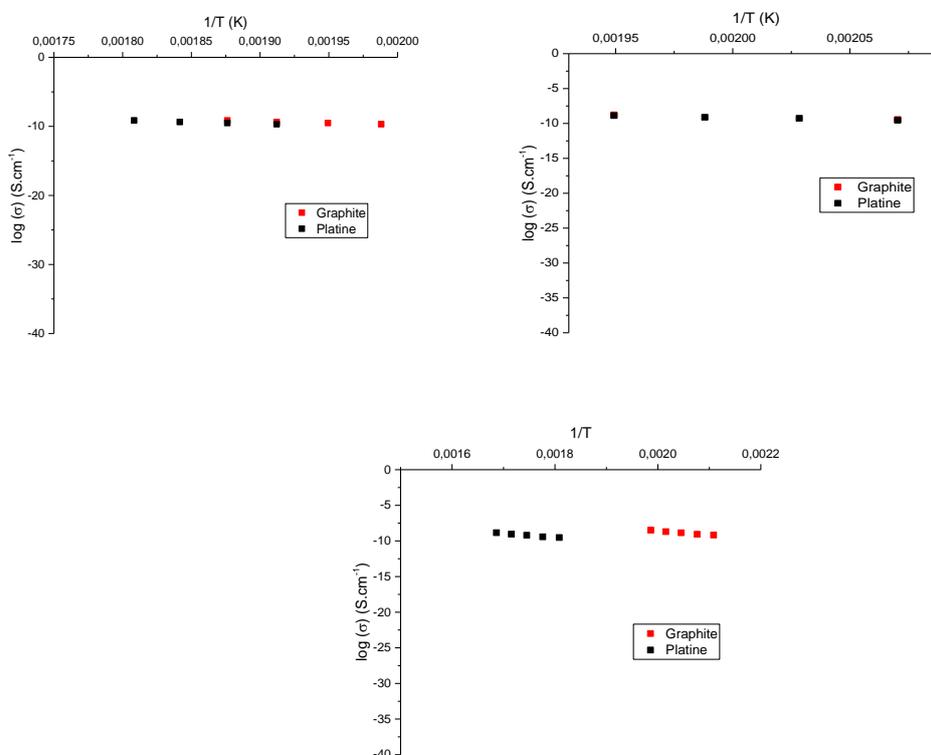


Figure 80 Comparaison des $\log(\sigma)$ en fonction de l'électrode utilisée pour les compositions molières : 70 TeO_2 - 20 GeO_2 - 10 $\text{NaO}_{0.5}$ (a), 73 TeO_2 - 9 ZnO - 18 $\text{NaO}_{0.5}$ (b) et 70 TeO_2 - 20 WO_3 - 10 $\text{NaO}_{0.5}$ (c)

Les résultats obtenus avec les caractérisations structurales et les analyses SIMS, qui ne montrent aucun changement structural, et les mesures obtenues par spectroscopie d'impédance complexe, supposent que la conduction électronique est prédominante dans les matériaux étudiés lors de ces travaux de thèse.

L'identification des porteurs de charges dans ce type de matériau nécessiterait à l'avenir la mise au point de mesures avec des électrodes en sodium sous atmosphère réductrice. Ce type de mesure est malheureusement très difficile à mettre en œuvre. Cependant, les mesures obtenues par impédance complexe à l'aide d'électrode de carbone et platine montrent que les matériaux étudiés lors de cette

thèse présentent une conduction majoritaire électronique, et non ionique. Ce qui n'avait jusqu'ici jamais été mis en évidence.

Conclusion

Les différents échantillons ont été polés sous les mêmes conditions :

- Tension appliquée de 1500V
- Température à 220°C

Ces conditions ont été déterminées afin de ne pas dégrader les matériaux lors du traitement de poling. Différentes caractérisations en optique non linéaire ont été effectuées afin de vérifier si le traitement de poling thermique générerait un signal de seconde harmonique.

Dans un premier temps des mesures par franges de Maker ont été effectuées afin d'obtenir des informations sur la distribution et la géométrie du signal à une échelle macroscopique. Ces mesures nous ont permis d'observer qu'un signal de seconde harmonique était bien généré après le traitement de poling thermique. Cependant, ce signal observé n'est pas homogène et semble comporter des composantes dans toutes les directions de l'espace ce qui empêche l'obtention d'une valeur mesurable de $\chi^{(2)}$.

Nous avons également observé une instabilité de ce signal pour certains échantillons ce qui pose problème pour l'obtention de signal. En effet, le signal de seconde harmonique généré est modifié par le laser permettant de réaliser la mesure. C'est pour cela qu'il n'a pas été possible d'obtenir des données stables pour tous les échantillons.

La question se posant sur l'origine du signal, des mesures en Ψ -scan ont été effectuées. En effet, des mesures à $\theta=0^\circ$ permettent de déterminer si l'origine du signal est d'ordre électro optique. Les résultats obtenus avec ces mesures montrent que le signal mesuré est d'origine électro optique. L'hypothèse d'un signal généré par la cristallisation d'une phase non centrosymétrique est donc écartée.

Des mesures par μ -GSH ont ensuite été effectuées afin d'observer la distribution du signal à l'échelle microscopique. Ces mesures ont permis de confirmer les observations faites par les mesures précédentes. Le signal est en effet inhomogène et dans toutes les directions de l'espace.

De plus cette technique a permis de voir qu'il y a une formation de « points chauds » de signaux avec un signal selon l'axe z concentré au milieu de ces points et le signal orienté dans le plan x,y concentré sur le bord de ces points. Ces mesures font penser à des claquages diélectriques locaux ce qui expliquerait l'inhomogénéité du signal.

Différentes caractérisations structurales ont ensuite été effectuées afin de voir si ces points de signaux étaient liés à des changements structuraux.

Dans un premier temps de l'imagerie Raman a été effectuée. Les différentes cartographies ne montrent pas de variations significatives quelque soit la méthode d'analyse de données utilisée (conventionnelle ou chimiométrie). Aucune corrélation n'a pu être établie entre les images μ -GSH et les images Raman.

Ensuite, des mesures par réflectivité spéculaire ont été effectuées afin de sonder une épaisseur plus faible (une centaine de nanomètres). Ces mesures ne montrent également aucun changement structural avant et après traitement de poling. Aucune migration de sodium n'est alors mise en évidence.

Enfin, un profil de la teneur en ions Na^+ a été effectuée par SIMS afin de s'assurer de l'absence d'une migration de sodium. Les teneurs en ions Na^+ ne changent pas après le traitement de poling thermique.

Avec ces trois caractérisations sondant des échelles différentes, nous pouvons affirmer qu'aucune migration de sodium lors du traitement de poling thermique n'est observable. Pourtant, un signal de seconde harmonique est mesuré, possédant une origine électro optique. Il y a donc un champ électrique interne créé par le traitement de poling thermique. Ce champ électrique peut être créé par le départ d'électrons. C'est pourquoi des mesures de conductimétrie ont été effectuées.

Nous avons essayé de déterminer si la conduction électronique était prédominante par rapport à la conduction ionique dans nos verres ce qui expliquerait l'absence de migration du sodium. Des mesures ont été effectuées avec des électrodes de carbone dans un premier temps pour les comparer à des résultats trouvés dans la littérature [53].

Les résultats obtenus avec des électrodes de carbone sont comparés avec des mesures faites avec des électrodes de platine. Les électrodes de platines étant bloquantes, si la conduction était ionique les électrodes empêcheraient le départ de sodium et donc la conduction. Or, les résultats de conductivité entre les électrodes de carbone non bloquantes et les électrodes de platine bloquantes sont semblables. Ceci indique donc que la conductivité semble majoritairement électronique. Il est possible que l'énergie d'activation d'un verre ne puisse pas permettre de trancher sur la conductivité prédominante dans celui-ci. La majorité des caractérisations pointent vers la prédominance de la conductivité électronique dans nos verres.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein de l'axe 3 « organisation structurale multi échelle des matériaux » du laboratoire IRCER. Au sein de cet axe de recherche, diverses études sur les verres à base de TeO_2 (tellurites) ont été effectuées, depuis 25 ans, concernant principalement l'étude structurale de ces matériaux. Des études ont été effectuées par plusieurs techniques telles que la spectroscopie de diffusion Raman ou encore la diffusion totale des rayons X. La structure de ces matériaux a également été étudiée au sein du laboratoire IRCER par des méthodes de simulation à l'échelle atomique comme les méthodes basées sur la *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité* (DFT), la méthode de Monte Carlo Inverse (RMC) et celle de dynamique moléculaire.

L'ensemble de ces études avaient pour but d'élucider l'origine structurale des propriétés optiques non linéaires de ces matériaux tellurites.

Les travaux présentés ici s'inscrivent dans ce cadre général. Il s'agissait ici de relier la propriété optique non linéaire d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$) ; génération de seconde harmonique (GSH), à la structure des verres à l'étude. Cela s'est réalisé au travers d'une collaboration avec Marc Dussauze de l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux.

Le but de ces travaux de recherche est donc de générer un signal de seconde harmonique dans des verres de tellure et d'observer la corrélation qui peut exister entre la structure et la génération de ce signal. Dans un premier temps, il est important de savoir comment générer un signal de seconde harmonique dans un verre car les verres étant des matériaux centrosymétrique ce signal ne peut être généré sans lui appliquer un traitement particulier.

Pour briser cette centrosymétrie, plusieurs méthodes existent. La première est la cristallisation d'une phase non centrosymétrique à l'intérieur de la matrice vitreuse. En contrôlant la taille des cristaux à l'intérieur du verre il est possible de garder la transparence du matériau tout en brisant sa centrosymétrie. Une autre méthode possible est un traitement par poling optique. Cette technique consiste à irradier le matériau avec un laser afin de créer un champ électrique lorsque le matériau est éclairé. Enfin, la technique utilisée dans ces travaux est celle d'un traitement par poling thermique. Cette technique présente l'avantage d'obtenir généralement un signal de seconde harmonique plus intense que celui obtenu après poling optique tout en gardant la nature vitreuse du matériau.

Le principe du traitement par poling thermique est de placer l'échantillon entre deux électrodes et d'appliquer un fort champ électrique. L'échantillon est également chauffé à une température inférieure bien évidemment à celle de transition vitreuse du verre. Cette technique a, dans un premier temps, fait ses preuves sur des verres à base de SiO_2 . Il a été remarqué qu'un champ électrique se créait à l'intérieur du verre après le traitement de poling thermique. Ce champ électrique est créé par la migration de charges mobiles comme Na^+ et Li^+ présents en tant qu'impuretés dans les verres. Les premiers modèles ont été réalisés pour expliquer les mécanismes mis en jeu lors de ce traitement par poling thermique. Étant donné que ces charges mobiles ont une importance dans la génération du champ électrique interne, des verres riches en alcalins ont ensuite été étudiés. Une plus grande teneur en charges mobiles permet une création du champ électrique interne plus aisément. L'interaction entre ce champ électrique et la susceptibilité d'ordre 3 ($\chi^{(3)}$) permet d'obtenir un signal de seconde harmonique. La relation est la suivante : $\chi^{(2)} = E_{\text{int}} \times 3\chi^{(3)}$. La susceptibilité d'ordre 3 est intrinsèque au matériau. Comme le montre cette relation, plus le $\chi^{(3)}$ du matériau est élevé plus le $\chi^{(2)}$ obtenu après traitement par poling thermique devrait être élevé. C'est pourquoi les verres à base de TeO_2 étaient des candidats intéressants pour le poling thermique. Ils possèdent, parmi les verres oxydes, la

susceptibilité d'ordre 3 la plus élevée. Ils devraient alors générer un signal de seconde harmonique supérieur à des verres à base de SiO_2 .

Différentes études ont été effectuées sur des verres à base de TeO_2 en utilisant un traitement de poling thermique, y compris à l'IRCER. Ces différentes études démontrent bien de la possibilité d'obtenir un signal de seconde harmonique plus élevé que ceux générés dans les verres de SiO_2 . Cependant aucune étude structurale approfondie permettant de comprendre l'origine de cette GSH n'a été effectuée.

Notre démarche a donc été de sélectionner des verres « intéressants » à étudier par traitement de poling thermique. Plusieurs contraintes se présentent. Dans un premier temps le verre doit être stable thermiquement afin de rester vitreux lors du traitement thermique. Ensuite, il est important d'ajouter des charges mobiles pouvant migrer lors du traitement de poling thermique. Dans cette étude, l'oxyde de sodium a été ajouté dans chaque système afin de fournir des espèces mobiles pouvant migrer.

Plusieurs modificateurs permettant d'augmenter la stabilité thermique de ces verres tellurites ont été choisis. Le premier modificateur choisi est le WO_3 permettant d'augmenter significativement la stabilité thermique du verre tout en ne modifiant que très peu le réseau structural. Le second modificateur introduit dans les verres est le ZnO permettant également d'augmenter la stabilité thermique du verre tout en modifiant de façon significative le réseau tellure-oxygène. En effet, des études structurales ont montré que l'ajout de ZnO dans un verre de tellure permet de briser les chaînes Te-O-Te (dépolymérisation) et de former en plus grande quantité des entités TeO_{3+1} . Le dernier modificateur utilisé est le GeO_2 s'insérant dans les chaînes de tellure-oxygène. Ces trois modificateurs permettent d'obtenir des verres stables et modifient la structure du verre de façon différente. La comparaison de leur comportement lors du traitement de poling thermique permet donc d'observer l'influence de la structure du verre sur le traitement de poling thermique. Les quatre compositions (exprimées en pourcentages molaires) choisies pour cette étude sont les suivantes :

- 70 TeO_2 – 20 WO_3 – 10 $\text{NaO}_{0.5}$
- 90 (70 TeO_2 – 20 WO_3 – 10 $\text{NaO}_{0.5}$) – 10 GeO_2
- 73 TeO_2 – 9 ZnO – 18 $\text{NaO}_{0.5}$
- 70 TeO_2 – 20 GeO_2 – 10 $\text{NaO}_{0.5}$

Ces échantillons ont été synthétisés de la même manière. Des précurseurs solides ont été pesés et broyés dans un mortier en agate pendant 40 min afin de bien homogénéiser les poudres. Ces mélanges ont ensuite été versés dans un creuset en platine et portés à fusion dans un four à 850°C pendant 1h. Le creuset a été remué toutes les 15 minutes afin de s'assurer de l'homogénéité des verres obtenus. Le liquide est ensuite coulé sur une plaque en laiton préchauffée à 150°C . Un recuit est ensuite effectué à une température inférieure de 30°C à la température de transition vitreuse du verre pendant 12h afin de relâcher les contraintes résiduelles associées au procédé de trempe thermique.

Afin de caractériser ces différents échantillons plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. Dans un premier temps les propriétés thermiques ont été obtenues par analyse différentielle calorimétrique. Les différentes caractéristiques thermiques des verres ont été déterminées. Chaque verre possède une stabilité thermique proche de 100°C . Les échantillons contenant du WO_3 ainsi que l'échantillon contenant du GeO_2 possèdent des températures de transition vitreuse T_g proches. Ces températures s'étendent de 350°C à 375°C . L'échantillon contenant du ZnO quant à lui possède une température de transition vitreuse plus basse de 289°C . Toutes les températures trouvées par mesures DSC sont en accord avec des études précédemment menées.

Différentes caractérisations optiques ont également été effectuées. Dans un premier temps, des mesures par spectroscopie UV-visible ont été faites afin d'obtenir les caractéristiques optiques linéaires des verres. Ces mesures ont permis de déterminer les gaps optiques des différents échantillons et d'observer s'il y avait une différence significative dans la transmission des matériaux. La transmission des différents échantillons est relativement proche. L'intensité du signal de seconde harmonique ne sera donc pas fortement influencée par les propriétés d'optique linéaire de nos matériaux.

Plusieurs caractérisations structurales ont été utilisées. Une étude en température par diffraction des rayons X a été effectuée afin de faire un suivi de la cristallisation de nos échantillons. En effet, une cristallisation peut être possible lors du traitement de poling thermique. Il est donc important de connaître les différentes phases susceptibles de cristalliser à partir des matériaux vitreux étudiés. Dans la totalité des échantillons deux phases sont retrouvées. La phase γ -TeO₂ et la phase α -TeO₂. Pour les échantillons contenant du WO₃ une phase supplémentaire peut se former : la phase WO₃ de symétrie orthorhombique. Il n'y donc pas de phase mixte commune à TeO₂ et aux modificateurs présents dans les échantillons qui se forment lors de la cristallisation des verres étudiés.

Ensuite une étude des échantillons par spectroscopie Raman est réalisée afin d'étudier l'influence de l'ajout d'oxyde de sodium dans les compositions étudiées ainsi que les différences structurales locales entre les compositions étudiées. Cette étape est importante car en identifiant comment l'oxyde de sodium modifie la structure de nos verres il nous sera possible d'identifier un quelconque départ de sodium lors du traitement de poling thermique. Des spectres sont alors acquis et pour chaque échantillon le mode de vibration se trouvant à 660 cm⁻¹ qui est celui affecté par l'ajout d'oxyde de sodium dans les verres a été particulièrement suivi.

Après ces différentes caractérisations les échantillons ont pu être traités par poling thermique afin de générer un signal de seconde harmonique. Le traitement de poling thermique a été effectué sur tous les échantillons dans les mêmes conditions :

- Tension appliquée : 1500 V
- Température : 220°C
- Temps : 40 min
- Epaisseur : 1 mm

Après ce traitement, des mesures par la méthode des franges de Maker ont été effectuées afin d'obtenir des informations sur un quelconque signal de seconde harmonique généré à l'échelle macroscopique. Dans un premier temps, des mesures en θ -scan ont été réalisées. Ce type de mesure permet d'obtenir différentes informations sur la géométrie du signal généré. Ces mesures ont permis de voir que le signal généré par le traitement de poling thermique est inhomogène et possède des composantes dans toutes les directions de l'espace. Ces deux observations empêchent la mesure d'un $\chi^{(2)}$ du matériau. Cependant, un signal de seconde harmonique est créé. Un seul échantillon présente une photo-sensibilité ce qui empêche l'obtention de données cohérentes. En effet, le signal de seconde harmonique généré est affecté par le laser servant à effectuer les mesures. Comme vu précédemment, l'origine de ce signal peut varier. Des mesures en Ψ -scan sont alors effectuées afin de déterminer l'origine du signal.

Grâce à un modèle développé à l'Institut des Sciences Moléculaires de Bordeaux il est possible de déterminer si l'origine du signal est électro-optique. Ces mesures sont réalisées sur les trois échantillons non photo-sensibles. Pour ces échantillons on arrive à montrer que l'origine du signal de seconde harmonique observé est d'origine électro-optique. Il y a donc effectivement un champ électrique interne créé dans les matériaux polés.

Par la suite, des mesures en imagerie μ -GSH ont été réalisées afin d'observer la distribution du signal mesuré par la technique des franges de Maker. Deux polarisations différentes sont utilisées afin d'observer les différentes composantes du champ électrique interne créé. La polarisation radiale permet de visualiser le champ électrique orienté perpendiculairement à la surface de l'échantillon et la polarisation azimutale permet de visualiser le champ électrique orienté parallèlement à la surface de l'échantillon.

Ces mesures montrent l'inhomogénéité du signal observé lors des mesures par la méthode des franges de Maker. Elles montrent également la présence d'un signal orienté dans le plan x,y de l'échantillon. Le signal selon l'axe z (polarisation radiale) est concentré au centre des points de signaux observés alors que le signal présent dans le plan x,y est concentré sur le bord de ces points. Cette répartition du signal fait penser à un claquage diélectrique local à la surface du matériau ce qui expliquerait l'inhomogénéité du signal. Le signal de seconde harmonique ayant été caractérisé, les différentes caractérisations structurales sont ensuite réalisées afin d'essayer de relier ce signal à un changement structural éventuel lié à la migration de sodium dans le matériau.

Dans un premier temps, des cartographies de spectrométrie Raman sont réalisées. Chaque échantillon a été analysé en reconstruisant images par méthode conventionnelle ou par chimométrie. Aucune modification structurale n'a été mise en évidence à cette échelle de sonde.

Ensuite, la réflectivité spéculaire infra-rouge est utilisée afin de sonder une épaisseur plus faible. Cette technique ne montre également pas de migration de sodium dans nos matériaux.

Enfin, des mesures par SIMS ont été réalisées afin d'observer l'évolution de la teneur en sodium. Cette technique n'a révélé encore aucune variation de la teneur en sodium dans nos verres avant et après traitement de poling thermique.

Après avoir effectué ces différentes caractérisations il en ressort que vraisemblablement aucune migration de sodium dans nos matériaux. Cependant, les mesures effectuées par la méthode des franges de Maker montre bien un signal avec une origine électro-optique. Des mesures d'impédance complexe ont alors ensuite été réalisées afin de déterminer la nature des porteurs de charges dans nos matériaux.

Pour ce faire, des mesures avec des électrodes de carbone sont comparées à des données trouvées dans la littérature. En comparant seulement nos résultats à ceux de la littérature, on aurait pu penser que la conduction prédominante dans nos verres soit ionique. Mais, des mesures avec des électrodes de platine bloquantes ont été réalisées. Des valeurs similaires sont trouvées avec les deux électrodes différentes. Ces résultats convergent alors vers une conductivité électronique prédominante ce qui expliquerait le fait qu'aucune migration de sodium n'est observée lors des caractérisations structurales effectuées. La publication étudiant la conductivité du matériau du système $2 \text{TeO}_2 - x \text{Na}_2\text{O} - (1-x) \text{V}_2\text{O}_5$ se sert de la valeur d'énergie d'activation des verres afin de déterminer le type de conduction mise en jeu. Nos résultats montrent qu'il n'est peut-être pas forcément possible de trancher si facilement sur les porteurs de charges dans les verres.

Cette étude montre que les mécanismes mis en jeu lors du traitement de poling thermique dans les verres tellurites sont différents des autres types de verres étudiés précédemment (comme ceux à base de silice ou les chalcogénures). Il semblerait que la conduction électronique soit prédominante dans ce type de verre. Cependant, les électrodes de platine ne peuvent pas être considérées comme complètement bloquantes et donc la conduction électronique prédominante n'est pas une certitude. Il serait intéressant d'effectuer une étude plus approfondie sur la conductivité des verres tellurites afin de déterminer de façon définitive l'origine des porteurs de charges dans ces verres.

Références

- [1] O. Noguera, M. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, P. Thomas, et J.-C. Champarnaud-Mesjard, « Theoretical study of the polymer molecules $(\text{TeO}_2)_n$ as model systems for the local structure in TeO_2 glass », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 345-346, p. 734-737, oct. 2004.
- [2] Lalena, J. N. From Quartz to Quasicrystals μ Probing Nature's Geometric Patterns in Crystalline Substances. *Crystallography Reviews* 2006, 12, 125-180.
- [3] Quiquempois, Y.; Godbout, N.; Lacroix, S. Model of Charge Migration during Thermal Poling in Silica Glasses: Evidence of a Voltage Threshold for the Onset of a Second-Order Nonlinearity. *Physical Review A. Atomic, Molecular, and Optical Physics* 2002, 65, 438161- 4381614.
- [4] Proctor, T. M.; Sutton, P. M. Static Space-Charge Distributions with a Single Mobile Charge Carrier. *J. Chem. Phys.* 1959, 30, 212-220.
- [5] Armstrong, J. A.; Bloembergen, N.; Ducuing, J.; Pershan, P. S. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric. *Phys.Rev.* 1962, 127, 1918-1939.
- [6] Franken, P. A.; Ward, J. F. Optical Harmonics and Nonlinear Phenomena. *Rev.Mod.Phys.* 1963,5, 23-39.
- [7] Fejer, M. M.; Magel, G. A.; Jundt, D. H.; Byer, R. L. Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation: Tuning and Tolerances. *IEEE J. Quant. Electron.* 1992, 2631.
- [8] H. G. Kim, T. Komatsu, K. Shioya, K. Matusita, K. Tanaka, et K. Hirao, « Transparent tellurite-based glass-ceramics with second harmonic generation », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 208, n° 3, p. 303-307, déc. 1996
- [9] H. Vigouroux *et al.*, « Crystallization and Second Harmonic Generation of Lithium Niobium Silicate Glass Ceramics: Crystallization and SHG of Lithium Niobium Silicate Glass Ceramics », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 7, p. 2080-2086, juill. 2011
- [10] Wallis, G.; Pomerantz, D. I. Field Assisted Glass-Metal Sealing. *J. Appl. Phys.* 1969, 40, 3946-3949.
- [11] Mukherjee, N.; Myers, R. A.; Brueck, S. R. J. Dynamics of Second-Harmonic Generation in Fused Silica. *J Opt Soc Am B* 1994, 11, 665-669.
- [12] Myers, R. A.; Mukherjee, N.; Brueck, S. R. J. Large Second-Order Nonlinearity in Poled Fused Silica, *Optics Letters* 1991, 16, 1732-1734.
- [13] Dussauze, M.; Cremoux, T.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Fargin, E.; Yang, G.; Cardinal, T. Thermal Poling of Optical Glasses: Mechanisms and Second-Order Optical Properties. *International Journal of Applied Glass Science* 2012, 3, 309-320.
- [14] Quiquempois, Y.; Godbout, N.; Lacroix, S. Model of Charge Migration during Thermal Poling in Silica Glasses: Evidence of a Voltage Threshold for the Onset of a Second-Order Nonlinearity. *Physical Review A. Atomic, Molecular, and Optical Physics* 2002, 65, 438161- 4381614.
- [15] Quiquempois, Y.; Kudlinski, A.; Martinelli, G. Zero-Potential Condition in Thermally Poled Silica Samples: Evidence of a Negative Electric Field Outside the Depletion Layer. *J Opt Soc Am B* 2005, 22, 598-604.

- [16] Pruneri, V.; Samoggia, F.; Bonfrate, G.; Kazansky, P. G.; Yang, G. M. Thermal Poling of Silica in Air and Under Vacuum: The Influence of Charge Transport on Second Harmonic Generation. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 74, 2423-2425.
- [17] Qiu, M.; Egawa, S.; Horimoto, K.; Mizunami, T. The Thickness Evolution of the Second-Order Nonlinear Layer in Thermally Poled Fused Silica. *Opt. Commun.* 2001, 189, 161-166.
- [18] Garcia, F. C.; Carvalho, I. C. S.; Hering, E.; Margulis, W.; Lesche, B. Inducing a Large Second-Order Optical Nonlinearity in Soft Glasses by Poling. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72, 3252-3254.
- [19] Carlson, D. E.; Hang, K. W.; Stockdale, G. F. Electrode "Polarization" in Alkali-Containing Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 1972, 55, 337-341.
- [20] Carlson, D. E. Anodic Proton Injection in Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* 1974, 57, 461-466.
- [21] Carlson, D. E.; Hang, K. W.; Stockdale, G. F. Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode - 1, 2. *J Am Ceram Soc* 1974, 57, 291-300.
- [22] Dussauze, M.; Rodriguez, V.; Velli, L.; Varsamis, C. P. E.; Kamitsos, E. I. Polarization Mechanisms and Structural Rearrangements in Thermally Poled Sodium-Alumino Phosphate Glasses. *Journal of Applied Physics* 2010, 107.
- [23] Dussauze, M.; Rodriguez, V.; Lipovskii, A.; Petrov, M.; Smith, C.; Richardson, K.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Kamitsos, E. I. How does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass? *Journal of Physical Chemistry C* 2010, 114, 12754-12759.
- [24] Dussauze, M.; Kamitsos, E. I.; Fargin, E.; Rodriguez, V. Structural Rearrangements and Second-Order Optical Response in the Space Charge Layer of Thermally Poled Sodium-Niobium orthophosphate Glasses. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 14560-14566.
- [25] Ziemath, E. C.; Araújo, V. D.; Escanhoela Jr., C. A. Compositional and Structural Changes at the Anodic Surface of Thermally Poled Soda-Lime Float Glass. *J. Appl. Phys.* 2008, 104. [26]
- [27] Schmidt, B.; Nitzsche, P.; Lange, K.; Grigull, S.; Kreissig, U.; Thomas, B.; Herzog, K. In Situ Investigation of Ion Drift Processes in Glass during Anodic Bonding. *Sens Actuators A Phys* 1998, 67, 191-198.
- [28] Nitzsche, P.; Lange, K.; Schmidt, B.; Grigull, S.; Kreissig, U.; Thomas, B.; Herzog, K. Ion Drift Processes in Pyrex-Type Alkali-Borosilicate Glass during Anodic Bonding. *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 1755-1762.
- [29] Guimbretière, G.; Dussauze, M.; Rodriguez, V.; Kamitsos, E. I. Correlation between Second-Order Optical Response and Structure in Thermally Poled Sodium Niobium-Germanate Glass. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 97
- [30] Möncke, D.; Dussauze, M.; Kamitsos, E. I.; Varsamis, C. P. E.; Ehrhart, D. Thermal Poling Induced Structural Changes in Sodium Borosilicate Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* 2009, 50, 229-235. [31]
- [32] Krieger, U. K.; Lanford, W. A. Field Assisted Transport of Na⁺ Ions, Ca²⁺ Ions and Electrons in Commercial Soda-Lime Glass I: Experimental. *J. Non Cryst. Solids* 1988, 102, 50-61.

- [33] Lipovskii, A. A.; Melehin, V. G.; Petrov, M. I.; Svirko, Y. P.; Zhurikhina, V. V. Bleaching Versus Poling: Comparison of Electric Field Induced Phenomena in Glasses and Glass-Metal Nanocomposites. *J. Appl. Phys.* 2011, 109.
- [34] Mariappan, C. R.; Roling, B. Mechanism and Kinetics of Na⁺ Ion Depletion Under the Anode during Electro-Thermal Poling of a Bioactive Glass. *J. Non Cryst. Solids* 2010, 356, 720-724.
- [35] Redkov, A. V.; Melehin, V. G.; Lipovskii, A. A. How does Thermal Poling Produce Interstitial Molecular Oxygen in Silicate Glasses? *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 17298-17307.
- [36] H. Nasu, J. Matsuoka, K. Kamiya, *J. of Non-Cryst. Solids*, 178, 23-30, 1994
- [37] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, H. Nasu, *J. of Non-Cryst. Solids*, 185, 123-126, 1995
- [38] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, *J. of Appl. Phys.*, 79, 3798-3800, 1996
- [39] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, *J. of Non-Cryst. Solids*, 203, 49-54, 1996
- [40] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 2735-2797, 1998
- [41] K. Tanaka, A. Narazaki, Y. Yonezaki, K. Hirao, *J. of Phys. : Cond. Matt.*, 12, L513-L518, 2000
- [42] Y. Yonesaki, K. Tanaka, A. Narazaki, J. Si, K. Hirao, *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, 35, 2026-2031, 2002
- [43] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, *Opt. Lett.*, 25, 251-253, 2000
- [44] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, *J. Opt. Soc. Am. B*, 19, 54-62, 2002
- [45] K. Tanaka, "Poling-induced structural change and second-harmonic generation in tellurite glasses", International Symposium on Photonic Glass, Sanghai, Chine, 121-126, 2002
- [46] A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, T. Hashimoto, H. Nasu, K. Kamiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 214-217, 2001
- [47] G. S. Murugan, E. Fargin, V. Rodriguez, F. Adamietz, M. Couzi, T. Buffeteau, P.L. Coustumer, *J. Non-Cryst. Solids*, 344, 158-166, 2004
- [48] C. Lasbruggas et al., « Second harmonic generation of thermally poled tungsten tellurite glass », *Optical Materials*, vol. 31, n° 6, p. 775-780, 2009 [49] Huang, L.; Ren, G.; Sun, X. In Evolution of two-dimensional electric field in poled twinhole optical fiber; 2014;
- [49] K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, N. Soga, *J. of Non-Cryst. Solids*, 203, 49-54, 1996
- [50] A. Pan et A. Ghosh, « Activation energy and conductivity relaxation of sodium tellurite glasses », *Physical Review B*, vol. 59, n° 2, p. 899-904, 1999
- [51] K. Tanaka, T. Yoko, H. Yamada, et K. Kamiya, « STRUCTURE AND IONIC CONDUCTIVITY OF LiCl-Li₂₀-TeO₂ GLASSES », p. 7.
- [52] R.N. Hampton, W. Hong, G.A. Saunders, R.A. El-Mallawany, *J. Non-Cryst. Solids*, 94 (1987), 307-314
- [53] G. Jayasinghe, « Electronic to ionic conductivity of glasses in the Na₂O-V₂O₅-TeO₂ system », *Solid State Ionics*, vol. 93, n° 3-4, p. 291-295, janv. 1997. [54] Abeysinghe, D. C.; Dasgupta, S.;

- Jackson, H. E.; Boyd, J. T. Novel MEMS Pressure and Temperature Sensors Fabricated on Optical Fibers. *J Micromech Microengineering* 2002, 12, 229-235.
- [55] Margulis, W.; Laurell, F. Fabrication of Waveguides in Glasses by a Poling Procedure. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 71, 2418-2420..
- [56] Brennand, A. L. R.; Wilkinson, J. S. Planar Waveguides in Multicomponent Glasses Fabricated by Field-Driven Differential Drift of Cations. *Opt. Lett.* 2002, 27, 906-908.
- [57] Lepinski, C. M.; Giacometti, J. A.; Leal Ferreira, G. F.; Freire Jr., F. L.; Achete, C. A. Electric Field Distribution and Near-Surface Modifications in Soda-Lime Glass Submitted to a Dc Potential. *J. Non Cryst. Solids* 1993, 159, 204-212.
- [58] Chao, S.; Chen, H. -.; Yang, Y. -.; Wang, Z. -.; Shih, C. T.; Niu, H. Quasi-Phase-Matched Second-Harmonic Generation in Ge-Ion Implanted Fused Silica Channel Waveguide. *Optics Express* 2005, 13, 7091-7096.
- [59] Li, G.; Winick, K. A.; Said, A. A.; Dugan, M.; Bado, P. Quasi-Phase Matched Second- Harmonic Generation through Thermal Poling in Femtosecond Laser-Written Glass Waveguides. *Optics Express* 2009, 17, 9442-9453.
- [60] Strauß, A.; Jauernig, U.; Reichel, V.; Bartelt, H. Generation of Green Light in a Thermally Poled Silica Fiber by Quasi-Phase-Matched Second Harmonic Generation. *Optik* 2010, 121,490-493.
- [61] Pruneri, V.; Bonfrate, G.; Kazansky, P. G.; Richardson, D. J.; Broderick, N. G.; De Sandro, J. P.; Simonneau, C.; Vidakovic, P.; Levenson, J. A. Greater than 20%-Efficient Frequency Doubling of 1532-Nm Nanosecond Pulses in Quasi-Phase-Matched Germanosilicate Optical Fibers. *Opt. Lett.* 1999, 24, 208-210.
- [62] Margulis, W.; Tarasenko, O.; Myrén, N. Who Needs a Cathode? Creating a Second-Order Nonlinearity by Charging Glass Fiber with Two Anodes. *Optics Express* 2009, 17, 15534- 15540.
- [63] K. Tanaka, K. Kashima, K. Kajihara, K. Hirao, N. Soga, A. Narazaki, A. Mito, H. Nasu, J. *Appl. Phys. Jpn*, 32, L843-845, 1993
- [64] Huang, L.; Ren, G.; Gao, Y.; Zhu, B.; Peng, W. Design of Thermally Poled Twin-Core Fiber Coupler with Electrical Tunability. *IEEE Photonics Technol Lett* 2015, 27, 919-922.
- [65] K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, A. Mito, H. Nasu, J. *of Non-Cryst. Solids*, 185, 123-126, 1995
- [66] Huang, L.; Ren, G.; Sun, X. In *Evolution of two-dimensional electric field in poled twinhole optical fiber*; 2014;
- [67] Huang, L.; Ren, G.; Gao, Y.; Zhu, B.; Sun, X. *Hindering Effect of the Core-Cladding Interface in Thermally Poled Optical Fibers. Appl. Opt.* 2015, 54, 5771-5776.
- [68] Camara, A.; Tarasenko, O.; Margulis, W. Study of Thermally Poled Fibers with a Two-Dimensional Model. *Opt. Express* 2014, 22, 17700-17715.
- [69] Huang, D.; De Lucia, F.; Healy, N.; Corbari, C.; Sazio, P. J. A. In *Who needs contacts?: Optical fiber poling by induction*; 2014;
- [70] Abeyasinghe, D. C.; Dasgupta, S.; Boyd, J. T.; Jackson, H. E. A Novel MEMS Pressure Sensor Fabricated on an Optical Fiber. *IEEE Photonics Technology Letters* 2001, 13, 993-995.

- [71] Abeysinghe, D. C.; Dasgupta, S.; Jackson, H. E.; Boyd, J. T. Novel MEMS Pressure and Temperature Sensors Fabricated on Optical Fibers. *J Micromech Microengineering* 2002, 12, 229-235
- [72] Han, J.; Craighead, H. G. Separation of Long DNA Molecules in a Microfabricated Entropic Trap Array. *Science* 2000, 288, 1026-1029.
- [73] Kutchoukov, V. G.; Laugere, F.; Van Der Vlist, W.; Pakula, L.; Garini, Y.; Bossche, A. Fabrication of Nanofluidic Devices using Glass-to-Glass Anodic Bonding. *Sens Actuators A Phys* 2004, 114, 521-527.
- [74] Kutchoukov, V. G.; Pakula, L.; Parikesit, G. O. F.; Garini, Y.; Nanver, L. K.; Bossche, A. Fabrication of Nanofluidic Devices in Glass with Polysilicon Electrodes. *Sensors and Actuators, A: Physical* 2005, 123-124, 602-607.
- [75] Lipovskii, A. A.; Kuittinen, M.; Karvinen, P.; Leinonen, K.; Melehin, V. G.; Zhurikhina, V. V.; Svirko, Y. P. Electric Field Imprinting of Sub-Micron Patterns in Glass-Metal Nanocomposites. *Nanotechnology* 2008, 19.
- [76] Lipovskii, A. A.; Rusan, V. V.; Tagantsev, D. K. Imprinting Phase/Amplitude Patterns in Glasses with Thermal Poling. *Solid State Ionics* 2010, 181, 849-855.
- [77] Delestre, A.; Lahaye, M.; Fargin, E.; Bellec, M.; Royon, A.; Canioni, L.; Dussauze, M.; Adamietz, F.; Rodriguez, V. Towards Second-Harmonic Generation Micropatterning of Glass Surface. *Appl. Phys. Lett.* 2010, 96
- [78] K. Tanaka, K. Kashima, K. Kajihara, K. Hirao, N. Soga, A. Narazaki, A. Mito, H. Nasu, J. *Appl. Phys. Jpn*, 32, L843-845, 1993
- [79] Beyer H. Verfeinerung der Kristallstruktur von Tellurit, dem rhombischen TeO_2 . *Z Für Krist.* 1967 Jun;124(3):228–37
- [80] Blanchandin S, Marchet P, Thomas P, Champarnaud-Mesjard J-C, Frit B, Chagraoui A. New investigations within the TeO_2 - WO_3 system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. *J Mater Sci.* 1999 Sep;37:4285–92.
- [81] Mirgorodsky AP, Merle-Méjean T, Champarnaud J-C, Thomas P, Frit B. Dynamics and structure of TeO_2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases. *J Phys Chem Solids.* 2000 Apr;61(4):501–9.
- [82] Champarnaud-Mesjard JC, Blanchandin S, Thomas P, Mirgorodsky A, Merle-Méjean T, Frit B. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: γ - TeO_2 . *J Phys Chem Solids.* 2000 Sep;61(9):1499–507
- [83] Thomas PA. The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite, α - TeO_2 . *J Phys C Solid State Phys.* 1988 Sep 10;21(25):4611–27.
- [84] Weil M. Redetermination of the γ -form of tellurium dioxide. *IUCrData* [Internet]. 2017 Dec 28 ;2(12)
- [85] Ceriotti M, Pietrucci F, Bernasconi M. *Ab initio* study of the vibrational properties of crystalline TeO_2 : The α , β , and γ phases. *Phys Rev B.* 2006 Mar 28;73(10):104304
- [86] Hamani D. Cristallochimie de matériaux à base de dioxyde de tellure : vers un modèle structural pour l'étude des composés vitreux [Internet]. Université de Limoges; 2010
- [87] G. Anastasia, « Etude structurale du verre de TeO_2 et de la variété désordonnée TeO_2 - δ par dynamique moléculaire. », Limoges, 2014

- [88] L. Torzuoli, « Étude de la structure des verres des systèmes $\text{TeO}_2\text{-MxO}_y$ ($M = \text{Ti, Tl}$) par diffusion totale des rayons X et dynamique moléculaire », Limoges, 2020
- [89] Soulis M, Mirgorodsky AP, Merle-Méjean T, Masson O, Thomas P, Udovic M. The role of modifier's cation valence in structural properties of TeO_2 -based glasses. *J Non-Cryst Solids*. 2008 Jan;354(2–9):143–9.
- [90] G. D. L. K. Jayasinghe, D. Coppo, P. W. S. K. Bandaranayake, and J. L. Souquet, "Electrical Properties of TeO_2 Glasses With Na_2O as Network Modifier," *Solid State Ionics*, 76 297–300 (1995).
- [91] D. Zhu, C. S. Ray, W. Zhou, and D. E. Day, *J. Non Cryst. Solids*, 319 247–256 (2003).
- [92] M. Celikbilek, A. E. Ersundu, and S. Aydin, "Glass Formation and Characterization Studies in the $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 1470–1476 (2013).
- [93] M. Celikbilek, A. E. Ersundu, and S. Aydin, "Preparation and Characterization of $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Li}_2\text{O}$ Glasses," *J. Non Cryst. Solids*, 378 247–253 (2013).
- [94] A. G. Kalampounias and S. Boghosian, "Distribution of Tellurite Polymorphs in the $\text{XM}_2\text{O-(1-X)TeO}_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Cs and Rb}$) Binary Glasses Using Raman Spectroscopy," *Vib. Spectrosc.*, 59 18-22 (2012).
- [95] S. L. Tagg, J. C. Huffman, et J. W. Zwanziger, « Crystal Structure and Sodium Environments in Sodium Tetratellurite, $\text{Na}_2\text{Te}_4\text{O}_9$, and Sodium Tellurite, Na_2TeO_3 , by X-ray Crystallography and Sodium-23 NMR », p. 6.
- [96] K. B. Kavaklıoğlu, S. Aydin, M. Çelikbilek, et A. E. Ersundu, « The $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ System: Thermal Behavior, Structural Properties, and Phase Equilibria », *Int J Appl Glass Sci*, vol. 6, n° 4, p. 406-418, déc. 2015.
- [97] Daniel, F.; Moret, J.; Maurin, M.; Philippot, E., *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* (1981) 37, (*) p. 1278-1281
- [98] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa, *J. Non Cryst. Solids* 144 (1992) 128-144.
- [99] Maker, P. D.; Terhune, R. W.; Nisenoff, M.; Savage, C. M. Effects of Dispersion and Focusing on the Production of Optical Harmonics. *Phys. Rev. Lett.* 1962, 8, 21-22.
- [100] S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, et A. Chagraoui, « New investigations within the $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ system: phase equilibrium diagram and glass crystallization », *Journal of materials science*, vol. 34, n° 17, p. 4285–4292, 1999.
- [101] Salje, Ekhard, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* (1977) 33, (2) p. 574-577
- [102] Diehl, R.; Brandt, G.; Salje, E., *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* (1978) 34, (*) p. 1105-1111.
- [103] I. Shaltout, Y. Tang, R. Braunstein, et A. M. Abu-Elazm, « Structural studies of tungstate-tellurite glasses by raman spectroscopy and differential scanning calorimetry », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 56, n° 1, p. 141-150, janv. 1995
- [104] Ghribi N. Synthesis, structural and mechanical investigations of new tellurite materials for non-linear optical applications. Limoges; 2015.

- [105] Marinov M, Kozhukharov V. Phase equilibrium in the zinc oxide-tellurium dioxide system. Dokl Bolg Akad Nauk. 25(3):329–31.
- [106] V. Kozhukharov, H. Bürger, S. Neov, B. Sidzhimov, Polyhedron 1986, 5(3): pp. 771-777.
- [107] Feger CR, Schimek GL, Kolis JW., J Solid State Chem. 1999 Mar;143(2):246–53.
- [108] H. Bürger, K. Kneipp, H. Hobert, V. Kozhukharov, S. Neov, W. Vogel, Journal of Non-Crystalline Solids 1992 (151): pp. 134-142.
- [109] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, Journal of Non-Crystalline Solids 1994. 168(1-2): pp. 106-114.
- [110] E. Stavrou, C. Tsiantos, R. D. Tsopouridou, S. Kriptou, A. G. Kontos, C. Raptis, B. Capoen, Bouazaoui, S Turrell, S Khatir, Journal of Physics: Condensed Matter 2010, 22(19):pp.1-10.
- [111] Kalampounias AG, Nasikas NK, Papatheodorou GN. Structural investigations of the $x\text{TeO}_2-(1-x)\text{GeO}_2$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1) tellurite glasses: A composition dependent Raman spectroscopic study. J Phys Chem Solids. 2011 Sep;72(9):1052–6.
- [112] Dimitriev Y, Kaschieva E, Gurov E. Phase diagram of the $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ system. Mater Res Bull. 1976 Nov;11(11):1397–403.
- [113] Jennene Boukharrata N, Thomas P, Laval J-P. GeTe_2O_6 , a germanium tellurate(IV) with an open framework. Acta Crystallogr C. 2009 May 15;65(5):i23–6.
- [114] A. Smekal, Zur Quantentheorie der Dispersion, Naturwissenschaften. 11 (1923) 873–875.
- [115] C.V. Raman, K.S. Krishnan, A New Type of Secondary Radiation, Nature. 121 (1928) 501– 502.
- [116] M.R. Zaki, Synthèse structure et propriétés optiques de nouveaux verres à base d'oxyde de tellure dans les systèmes $\text{TeO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ et $\text{TeO}_2 - \text{NbO}_{2.5} - \text{WO}_3$, Limoges, 2018.
- [118] Wilson, T., *Confocal Microscopy*. 1990: Academic Press Limited. 426.
- [119] Turrell, G. et Corset, J., Raman Microscopy Developments and Applications. 1996: Academic Press Inc.
- [120] M.R. Zaki, Synthèse structure et propriétés optiques de nouveaux verres à base d'oxyde de tellure dans les systèmes $\text{TeO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{WO}_3$ et $\text{TeO}_2 - \text{NbO}_{2.5} - \text{WO}_3$, Limoges, 2018.
- [121] D. de Sousa Menses. FOCUS version 1.0, software utility for the creation of optical function.
- [122] Dussauze, M.; Rodriguez, V.; Lipovskii, A.; Petrov, M.; Smith, C.; Richardson, K.; Cardinal, T.; Fargin, E.; Kamitsos, E. I. How does Thermal Poling Affect the Structure of Soda-Lime Glass? Journal of Physical Chemistry C 2010, 114, 12754-12759.
- [123] Warren BE. X-ray diffraction, Dover ed. Dover Publications. 1990;
- [124] Maker, P. D.; Terhune, R. W.; Nisenoff, M.; Savage, C. M. Effects of Dispersion and Focusing on the Production of Optical Harmonics. Phys. Rev. Lett. 1962, 8, 21-22.
- [125] Rodriguez, V.; Sourisseau, C. General Maker-Fringe Ellipsometric Analyses in Multilayer Nonlinear and Linear Anisotropic Optical Media. J Opt Soc Am B 2002, 19, 2650-2664.

[126] Wilson, T.; Massournian, F.; Juskaitis, R. Generation and Focusing of Radially Polarized Electric Fields. *OPTICAL ENGINEERING* 2003, 42, 3088-3089.

[127] Lepicard A., Design of surface chemical reactivity and optical properties in glasses, Bordeaux; 2016

[128] Logiciel Zlive: Georges S., 2003, ZLive, Le Mans,
http://assos.univlemans.fr/LABO/Idof/Fichiers_du_site/telechargement/Zlive/samuel.html

[129] G. Upender, C. P. Vardhani, S. Suresh, A. M. Awasthi, et V. Chandra Mouli, « Structure, physical and thermal properties of WO₃-GeO₂-TeO₂ glasses », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 121, n° 1-2, p. 335-341, mai 2010

[130] S. X. Shen et A. Jha, « Raman Spectroscopic and DTA Studies of TeO₂-ZnO-Na₂O Tellurite Glasses », *AMR*, vol. 39-40, p. 159-164, avr. 2008

Résumé:

Cette thèse a pour objectif la compréhension du phénomène de génération de seconde harmonique (GSH) dans les verres à base d'oxyde de tellure par traitement de poling thermique. Trois systèmes ternaires $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ et $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ ont été choisis, ils présentent des différences structurales locales importantes devant permettre de mettre en évidence une influence de la structure du verre sur la GSH. Le système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ présente des chaînes Te-O-Te alors que le système $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ présente des ponts mixtes Te-O-Ge. Enfin, le système $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ présente une matrice vitreuse « dépolymérisée » c'est-à-dire avec une proportion de ponts Te-O-Te beaucoup plus faible. La GSH a été caractérisée par la méthode des franges de Maker. Un signal inhomogène et dirigé dans toutes les directions de l'espace a été mis en évidence. L'origine électro-optique du signal a également été confirmée par modélisation de celui-ci. Les mesures d'imagerie 2D de μ -GSH mis en évidence un signal de seconde harmonique sous forme de points chauds, les mesures d'imagerie 2D Raman n'ont pas montré de modifications structurales liées à l'existence de ces points chauds. Ces résultats ont été confirmés par réflectivité spéculaire infra-rouge par spectroscopie de masse d'ions secondaire (SIMS). Des mesures des propriétés électriques ont été effectuées afin d'obtenir des informations sur les porteurs de charges dans nos matériaux. Une conduction électronique semble prédominante et serait donc à l'origine de la génération du signal de seconde harmonique d'origine électro-optique sans la migration d'ions Na^+ au sein des verres.

Mots clés : Verre tellurite, optique non linéaire, génération de seconde harmonique, poling thermique, spectroscopie Raman, propriétés électriques

Summary :

This work aims to understand the generation of a second harmonic (SHG) signal in tellurite glasses using thermal poling. Three ternary systems: $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ and $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ have been studied. They present local structural changes allowing to highlight the influence of the glass structure on the SHG. $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ system presents Te-O-Te bridges, $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ has Te-O-Ge bridges and $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ has a less polymerized vitreous matrix which means a lower proportion of Te-O-Te bridges. SHG has been characterized using the Maker fringes method. An inhomogeneous signal and directed in all directions has been measured. μ -SHG imagery highlighted a second harmonic signal in the form of hot points, Raman imagery didn't show any structural changes that can be linked to this hot points. Specular reflectivity and secondary ions mass spectrometry confirmed these results. Characterization of electric properties has been performed to identify charge carrier in our glasses. Electronic conductivity seems to prevail which would explain the absence of departure of Na^+ ions.

Keywords: Tellurite glasses, non linear optic, second harmonic generation, thermal poling, Raman spectroscopy, electric properties