

N° d'ordre : 3662

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à
L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ

Spécialité :
LASERS, MOLÉCULES ET RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

Étude des non-linéarités d'ordre deux créées dans les verres de silice par poling thermique

par

Alexandre KUDLINSKI

Soutenue le 14 septembre 2005 devant la commission d'examen composée de :

M ^{me} Suzanne LACROIX	Professeur, École polytechnique de Montréal	Président de jury
M. Walter MARGULIS	Chercheur, ACREO, Stockholm	Rapporteur
M. Bertrand POUMELLE	Directeur de recherche au CNRS	Rapporteur
M. Yves QUIQUEMPOIS	Maître de conférences, Université de Lille 1	Examineur
M. Gilbert MARTINELLI	Maître de conférences, Université de Lille I	Directeur de thèse
M ^{me} Hassina ZEGHLACHE	Professeur, Université de Lille I	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du
LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS, ATOMES ET MOLÉCULES

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, au sein du groupe Photonique. Je remercie d'abord Jean-Michel ROBBE, directeur du laboratoire, pour m'y avoir accueilli, ainsi que Marc DOUAY, responsable du groupe photonique, pour m'avoir permis d'intégrer son équipe dès mon année de DEA.

Je remercie également Madame Suzanne LACROIX pour avoir présidé le jury de cette thèse, ainsi que Messieurs Walter MARGULIS et Bertrand POUMELLEC pour avoir accepté le travail de rapporteur. Merci également à Monsieur Yves QUIQUEMPOIS pour avoir participé au jury en tant qu'examineur.

D'autre part, je voudrais exprimer toute ma profonde et sincère gratitude envers Gilbert MARTINELLI, mon directeur de thèse "officieux" et examinateur "officiel" dans ce jury. Je le remercie d'abord pour avoir grandement facilité mon intégration dans le monde de la recherche et pour tout le temps qu'il su m'offrir, quel que soit le moment. Il a su me faire bénéficier de son savoir-faire expérimental inestimable et il a réellement constitué pour moi une source d'idées inépuisable. Je le remercie également pour avoir toujours su donner un avis critique constructif et objectif sur les résultats et sur leur interprétation. Je tiens également à le remercier pour avoir su m'écouter et me remonter le moral dans les moments de doute. Je voudrais, en toute humilité, lui transmettre toute l'estime que j'ai pour lui. MERCI POUR TOUT GILBERT!!!

J'adresse ensuite mes remerciements à ma directrice de thèse, Hassina ZEGHLACHE, pour avoir accepté d'encadrer et de diriger mon travail de thèse. Elle m'a permis de bénéficier de ses compétences scientifiques tout au long de ces trois années. Elle a en

particulier contribué de façon significative à me faire acquérir la rigueur et la méthodologie indispensables à tout travail de recherche.

J'exprime également toute ma reconnaissance la plus sincère envers Yves QUIQUEM-POIS, sans qui le travail contenu dans ce mémoire ne serait pas ce qu'il est. Je le remercie pour les innombrables conseils et explications qu'il m'a prodigués et pour m'avoir fait bénéficier de son expérience. Je voudrais le remercier en particulier pour sa contribution importante dans la conception et la mise en œuvre des expériences. Son apport dans le domaine informatique a également été très précieux, et je le remercie plus précisément pour m'avoir fait bénéficier de ses codes de programmation originaux. Enfin, je tiens à le remercier pour m'avoir inculqué la méthodologie nécessaire à la rédaction d'articles scientifiques.

Un grand merci également à tous les membres (permanents ou non) de l'équipe photonique que j'ai côtoyés durant ces années pour leur bonne humeur quotidienne et la bonne ambiance générale qu'ils font régner au sein du groupe.

Résumé

Les matériaux vitreux possèdent une centro-symétrie macroscopique qui interdit les non-linéarités optiques du second ordre. Un traitement de polarisation thermique, encore appelé poling thermique, permet néanmoins de créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux de l'ordre de 1 pm/V , en soumettant le matériau chauffé à un champ électrique élevé. Ce résultat est expliqué par la présence d'un champ électrique statique figé dans le verre sur une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de micromètres sous la surface anodique de l'échantillon, à cause de la migration d'ions alcalins.

La question centrale à laquelle nous tentons de répondre dans cette thèse est d'identifier et de comprendre les mécanismes à l'origine de la présence d'une non-linéarité d'ordre deux dans les verres. Pour cela, nous avons imaginé une méthode de caractérisation originale qui consiste à enregistrer la puissance de l'onde de second harmonique durant une attaque chimique de l'échantillon polé. La mesure interférométrique en temps réel de l'épaisseur enlevée nous permet de reconstruire la distribution spatiale de la susceptibilité du second ordre avec une résolution submicrométrique, à l'aide d'un algorithme itératif.

Nous avons ainsi étudié expérimentalement la dynamique de formation de la non-linéarité d'ordre deux, ce qui nous a permis de vérifier l'existence d'une durée de poling optimale. Nous avons de plus montré que le profil de la non-linéarité était triangulaire pour les temps de poling inférieurs à cette durée optimale, et qu'il s'aplatissait de plus en plus pour les durées de poling croissantes. Ce comportement a été simulé à l'aide d'un modèle de migration cationique à deux porteurs de charge, et peut s'expliquer par une injection d'ions positifs dans l'échantillon durant le traitement de poling.

Nous avons également mis en évidence la présence d'un champ électrique, donc d'une non-linéarité d'ordre deux, sur tout le volume de l'échantillon polé. En effet, un champ électrique d'origine électrostatique compense le champ électrique créé dans la couche dépeuplée, de façon à vérifier la condition de chute de potentiel nulle entre les deux faces de l'échantillon. D'autre part, nous avons montré que la méthode de caractérisation que nous avons développée permet également la détermination de la distribution spatiale de la susceptibilité d'ordre trois dans un échantillon polé. Nous avons ainsi observé une augmentation significative du coefficient non-linéaire d'ordre trois sur une épaisseur de quelques micromètres sous la surface anodique de l'échantillon polé. Ces résultats doivent être pris en compte pour la fabrication de composants fibrés basés sur l'exploitation d'effets non-linéaires du second ordre.

Mots clés :

Optique non-linéaire, génération de second harmonique, verre de silice, attaque chimique, poling thermique, susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

Abstract

Second-order optical nonlinearities are forbidden in glasses since they exhibit a macroscopic inversion of symmetry. Nevertheless, a thermal poling treatment allows to induce a second-order nonlinear susceptibility of the order of 1 pm/V , by submitting a heated glass sample to a high electric field. This result is usually explained by the apparition of a frozen-in electric field located within typically ten micrometers under the surface of the sample, due to the migration of alkali ions.

The central question of this thesis is to identify and to understand the mechanisms responsible for the presence of a second-order nonlinearity in glasses. To this end, we have developed an original characterization method which consists in recording the second harmonic signal while the poled sample is chemically etched. The real-time interferometric measurement of the removed thickness allows us to reconstruct the spatial distribution of the second-order susceptibility with a submicrometric resolution, with the help of an iterative algorithm.

We experimentally studied the dynamics of the creation of the second-order nonlinearity, what allowed us to verify the existence of an optimal poling duration. Moreover, we showed that the nonlinearity profile is triangular for poling times shorter than the optimal duration, and that it tends to flatten more and more for increasing poling durations. This behavior was simulated with help of a two charge carrier migration model, and it can be explained by a positive carrier injection in the sample during the poling process.

We also highlighted the presence of an electric field, thus of a second-order nonlinearity, over the whole poled sample thickness. Indeed, an electric field due to electrostatic phenomena compensate the electric field created in the depletion region, so as to verify the zero potential condition between both surfaces of the sample. From another hand, we showed that the characterization method we have developed also allows the determination of the third-order susceptibility spatial distribution in a poled sample. We observed a significant increase of the third-order coefficient within a thickness of a few micrometers under the anodic surface of the poled samples. These results should be taken into account for the design of active fiber components based on second-order nonlinear effects.

Keywords :

Nonlinear optics, second harmonic generation, silica glass, chemical etching, thermal poling, second-order nonlinear susceptibility.

Table des matières

Introduction générale	1
I Généralités d'optique non-linéaire d'ordre deux : application aux verres polés	7
1 Polarisation macroscopique d'un milieu matériel en présence d'un champ électrique	11
1.1 Représentation du champ électrique associé à une onde lumineuse	11
1.2 Expression de la polarisation volumique macroscopique	12
2 Historique de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un matériau vitreux	17
2.1 Mise en évidence d'une polarisation non-linéaire d'ordre deux dans les fibres optiques à base de silice	17
2.2 Création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres de silice massifs	18
3 Principe de la méthode de poling thermique	25
3.1 Propriétés générales des verres de silice	25
3.2 Protocole expérimental de la méthode de poling thermique	29
4 Origine de la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ rendant compte de la génération de second harmonique dans les verres	31
4.1 Milieu centrosymétrique soumis à un champ électrique statique. Approche macroscopique	31
4.2 Calcul de l'intensité de l'onde de second harmonique générée par un matériau possédant une susceptibilité d'ordre deux homogène	36
5 Mécanismes microscopiques permettant d'expliquer la présence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre	43
5.1 Modèle de migration cationique	43
5.2 Modèle d'orientation d'entités dipolaires sous champ électrique	45
5.3 Examen du rapport $\chi_{33}^{(2)}/\chi_{31}^{(2)}$	46

II Méthodes expérimentales utilisées pour caractériser la susceptibilité $\chi^{(2)}$ créée dans les verres 49

6 Méthode des franges de Maker 53

6.1 Principe de la méthode des franges de Maker 53

6.2 Détermination du profil des franges de Maker dans le cas d'un échantillon vitreux polé 54

6.3 Dispositif expérimental de caractérisation par la méthode des franges de Maker 60

6.4 Amélioration du montage expérimental par l'utilisation de lentilles hémisphériques 66

7 Méthodes de caractérisation proposées dans la littérature 73

7.1 Attaque chimique à l'acide fluorhydrique 73

7.2 Franges de Maker en géométrie non-colinéaire 74

7.3 Transformée de Fourier inverse 76

8 Méthode de reconstruction du profil de la susceptibilité du second ordre avec une résolution submicrométrique 79

8.1 Principe de la méthode 79

8.2 Détermination expérimentale de l'évolution de la puissance de second harmonique dans la couche non-linéaire 80

8.3 Méthode de reconstruction du profil de $\chi^{(2)}(Z)$ connaissant $P_{2\omega}^c(Z)$ 87

8.4 Validation de la méthode de reconstruction après attaque chimique 92

III Aspects dynamiques de la création et de la stabilité d'une non-linéarité d'ordre deux dans un verre de silice. Expériences et modélisation 97

9 Dispositif expérimental de création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres de silice massifs par poling thermique 101

9.1 Présentation du dispositif expérimental 101

9.2 Paramètres expérimentaux dont est fonction la susceptibilité $\chi^{(2)}$ 102

10 Dynamique de création de la non-linéarité d'ordre deux dans un verre de silice 107

10.1 Modèle de migration de charge à un porteur unique 107

10.2 Etude expérimentale de la dynamique de création d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans un verre d'InfrasilTM 121

10.3 Influence de l'injection de charges : modèle de migration cationique à deux porteurs de charges 126

10.4	Validation du modèle d'injection de charges : influence des paramètres expérimentaux	134
11	Stabilité de la non-linéarité d'ordre deux	139
11.1	Expériences et simulations de destruction thermique	140
11.2	Vieillessement des composants à température ambiante	147
IV	Phénomènes annexes se produisant durant et après le traitement de poling	157
12	Influence des électrodes sur la distribution spatiale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$	161
12.1	Electrodes déposées par évaporation	161
12.2	Influence du dopage d'électrodes pressées	163
13	Mise en évidence de la présence d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ sur toute l'épaisseur de l'échantillon	169
13.1	Conditions expérimentales et résultats	171
13.2	Interprétation : mise en évidence de la présence d'un champ électrique négatif hors de la région dépeuplée	175
13.3	Modélisation des résultats expérimentaux	177
13.4	Modification de la susceptibilité volumique $\chi_0^{(2)}$ dans l'atmosphère environnante	181
13.5	Application aux échantillons minces	182
14	Mise en évidence de la modification de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre, $\chi^{(3)}$, dans la couche dépeuplée	187
14.1	Expériences et résultats	188
14.2	Discussion	190
	Conclusion générale	195
	Annexes	203
	Annexe A : Méthode de résolution numérique du modèle de migration et de diffusion ionique	203
	Annexe B : Modèle de création d'une charge d'espace dans l'approximation de Von Hippel	213

Bibliographie 218

Liste des publications 231

Introduction générale

Depuis plusieurs siècles, la lumière est perçue comme un mode de transmission possible de l'information. En 1792 par exemple, l'invention du télégraphe optique par Claude Chappe permet d'introduire la notion de codage de l'information par des signaux lumineux. Les messages transmis sont alors constitués d'une suite de signaux sémaphoriques qui, lus à l'aide d'une longue-vue depuis une tour, sont reproduits pour être lus de la tour suivante. Avec le développement de l'électricité, ce système est rapidement supplanté par le télégraphe électrique par câble coaxial, qui offre une capacité de transmission plus élevée et qui permet la propagation d'informations à travers les océans. C'est dans les années 60, avec le développement simultané des fibres optiques et des lasers que la lumière réapparaît dans le domaine des télécommunications. Les fibres optiques ont en effet connu de nombreuses avancées depuis leur apparition et en annoncent de bien plus prometteuses encore : la multiplicité des paramètres qui jouent sur l'efficacité de la fibre fait que l'on peut sans cesse améliorer leurs performances, comme le montre par exemple l'invention récente des fibres optiques microstructurées [1]. Des technologies telles que le multiplexage et les connections ou encore l'établissement d'un réseau et les techniques de codage, permettent de transmettre dans les meilleures conditions un maximum d'informations avec des débits de l'ordre de plusieurs Gbit/s.

Les premiers composants intégrés réalisant une fonction optique particulière ont vu le jour après la découverte de la photosensibilité des verres de silice [2, 3]. Ce phénomène consiste à modifier de façon permanente l'indice de réfraction d'un verre de silice sous l'effet d'une insolation ultraviolette. Il est alors possible de créer une variation périodique de l'indice de réfraction au sein du cœur de la fibre (réseau de Bragg) [3]. Ces réseaux constituent des filtres spectraux dont la longueur d'onde de résonance peut être choisie au préalable dans la gamme spectrale d'application désirée. Ils permettent donc la

fabrication de composants "passifs" pour le signal lumineux. Les réseaux de Bragg ont été largement étudiés d'un point de vue fondamental et interviennent maintenant pour de nombreuses applications dans le domaine des télécommunications optiques ou des capteurs fibrés. Cependant, les évolutions futures des réseaux de transmission exigent l'utilisation de composants "actifs" intégrés, pilotables électriquement. L'une des solutions envisagées pour effectuer de nouvelles fonctions optiques repose sur l'utilisation de matériaux présentant une non-linéarité d'ordre deux. Or, la centrosymétrie des verres se traduit dans l'approximation dipolaire électrique par l'absence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. De ce fait, les effets non-linéaires du second ordre, tels que la génération de l'onde harmonique deux ou l'effet Pockels, se révèlent *a priori* inexistantes dans les matériaux en silice amorphe.

Pourtant, en 1986, U. Österberg et W. Margulis observent expérimentalement la génération d'une onde harmonique deux après avoir injecté la radiation issue d'un laser Nd:YAG de longueur d'onde $1.064 \mu\text{m}$ dans une fibre optique germanosilicate monomode à cette longueur d'onde. Cette découverte a suscité un grand intérêt au sein de la communauté des télécommunications optiques puisqu'il était alors démontré qu'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux pouvait être créée dans une fibre optique à base de silice vitreuse. Il était dès lors envisageable d'exploiter les effets non-linéaires du second ordre, tels que la génération de second harmonique, le mélange à trois ondes ou encore la variation d'indice assistée par champ électrique (effet Pockels). De tels phénomènes permettent en effet la fabrication de composants "actifs" intégrés, directement utilisables dans les réseaux de télécommunications optiques (faible coût, faible tension, débit élevé) ou dans les réseaux de capteurs à fibre. En effet, associée aux coupleurs à fibre optique, aux interféromètres à fibre optique ou aux réseaux de Bragg photoinscrits (éléments passifs), la zone rendue "active" permet de réaliser des composants tels que des modulateurs de fréquence, des convertisseurs de fréquence ou des filtres accordables en longueur d'onde. Dans ce dernier cas, la longueur d'onde de coupure d'un réseau de Bragg photoinscrit au préalable dans le cœur de la fibre optique est accordée en modifiant l'indice moyen par effet Pockels [4]. La gamme spectrale d'accordabilité est alors d'autant plus importante que la susceptibilité d'ordre deux créée est élevée.

C'est en 1995 que le groupe Photonique du laboratoire PhLAM choisit de s'intéresser à cette thématique de recherche et débute des études sur les méthodes de création de non-linéarités d'ordre deux dans le cœur de fibres optiques. Cependant, les mécanismes microscopiques à l'origine de l'apparition de telles non-linéarités étant mal connus et mal maîtrisés à cette époque, le problème de la faiblesse du coefficient non-linéaire d'ordre deux induit (de l'ordre de 10^{-2} pm/V) s'est rapidement posé. Le groupe s'est alors orienté vers la création de ces effets dans les verres massifs, d'une part pour comprendre les mécanismes microscopiques responsables de l'apparition de la non-linéarité et d'autre part, en vue d'augmenter significativement l'efficacité des effets non-linéaires d'ordre deux créés. Mon entrée au laboratoire coïncide avec le début du contrat européen GLAMOROUS (GLAss based MOdulators, ROUters and Switches, contrat IST-2000-28366), dans lequel l'équipe était impliquée principalement sur les aspects de caractérisation et de modélisation des effets non-linéaires d'ordre deux dans les échantillons de verre massifs. Mon travail a donc consisté dans un premier temps à améliorer les méthodes de caractérisation de la susceptibilité d'ordre deux, puis dans un second temps à essayer de mettre en évidence les phénomènes importants se produisant durant et après le traitement de poling à l'aide d'une caractérisation fine et précise. Un modèle théorique a également été développé afin de rendre compte des résultats expérimentaux et de prévoir l'évolution temporelle de la non-linéarité d'ordre deux créée.

La première partie du mémoire traite des généralités d'optique non-linéaire d'ordre deux dans les matériaux vitreux. Elle est divisée en cinq chapitres. Le premier a pour but de poser les conventions utilisées pour la représentation des champs optiques, et de proposer quelques rappels élémentaires d'optique non-linéaire. Dans le second, nous dressons l'historique des principales expériences qui ont permis de mettre en évidence la présence d'une non-linéarité d'ordre deux dans un verre de silice, puis nous présentons les résultats significatifs ayant permis de comprendre l'origine de cette non-linéarité créée par la méthode de "poling thermique". Dans le troisième chapitre, nous nous penchons brièvement sur le procédé expérimental permettant de créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre par poling thermique. Les quatrième et cinquième chapitres sont consacrés à l'étude générale des mécanismes tant macroscopiques que microscopiques

pouvant expliquer la présence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre de silice, après un traitement de poling thermique.

Les méthodes expérimentales de caractérisation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux ($\chi^{(2)}$) créée dans un verre font l'objet de la seconde partie du mémoire. Le sixième chapitre est consacré à la méthode des franges de Maker consistant à enregistrer la puissance de l'onde de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe sur l'échantillon. Une approche théorique rendant compte de ce phénomène est proposée et le dispositif expérimental utilisé est également décrit. Ensuite, nous présentons les méthodes les plus significatives proposées dans la littérature afin de caractériser les non-linéarités d'ordre deux des verres polés. Le chapitre 8 concerne la présentation d'une méthode originale de caractérisation de non-linéarités d'ordre deux développée au laboratoire. Le principe théorique de la méthode ainsi que sa mise en place expérimentale sont traités. Les calculs permettant de déterminer la distribution spatiale de la non-linéarité sont détaillés et la méthode est illustrée par un exemple expérimental.

Dans la troisième partie du mémoire, nous nous intéressons à l'étude du comportement dynamique de la non-linéarité d'ordre deux, à la fois en termes de création et de destruction, d'un point de vue expérimental et théorique. Le dispositif expérimental permettant la création d'une telle non-linéarité par la méthode de poling thermique est décrit dans le chapitre 9. Les principaux paramètres expérimentaux influant sur la distribution spatiale de la non-linéarité y sont également présentés. Dans le dixième chapitre sont présentés des modèles de migration ionique à un, puis à deux porteurs de charges. Dans ce dernier cas, le second porteur est constitué par une espèce chimique pouvant être injectée de l'atmosphère environnante vers l'échantillon. Nous comparons également les résultats expérimentaux avec les simulations et nous étudions l'influence des paramètres épaisseur d'échantillon et tension appliquée sur la dynamique de création de la non-linéarité d'ordre deux. Enfin, dans le chapitre 11, nous nous intéressons à la stabilité de la susceptibilité d'ordre deux créée. Nous étudions d'abord expérimentalement puis théoriquement le comportement de la non-linéarité lors de processus de destruction thermique, puis nous nous penchons sur le vieillissement des composants polés à température ambiante.

La quatrième et dernière partie est consacrée à une étude plus précise de phénomènes se produisant durant et après le traitement de poling qui ne sont pas expliquée par le modèle présenté dans la troisième partie. Le chapitre 12 traite en particulier de l'influence de la nature et de la composition des électrodes utilisées lors du processus de création sur le profil de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ induite. Dans le chapitre suivant, nous mettons en évidence de façon expérimentale la présence d'une non-linéarité d'ordre deux sur toute l'épaisseur de l'échantillon après le traitement de poling. Un modèle simple rendant compte de cet effet est présenté et une application possible de ces résultats au poling d'échantillons minces (fibres optique, guides planaires, films minces, etc . . .) est proposée. Enfin, le chapitre 14 est consacré à la mise en évidence de la modification de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre près de la surface anodique des échantillons après le traitement de poling thermique.

Première partie

Généralités d'optique non-linéaire d'ordre deux : application aux verres polés

L'observation de phénomènes optiques non-linéaires requiert l'utilisation d'ondes lumineuses possédant un champ électrique très élevé, de l'ordre de grandeur des champs interatomiques. C'est donc l'invention du laser par T.H. Maiman en 1960 [5] qui a permis la découverte et le développement rapide de l'optique non-linéaire dans les années 60. Ainsi, le phénomène de génération de second harmonique a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois par Franken *et al.* en 1961 dans des matériaux cristallins [6]. Il a également été étudié théoriquement par N. Bloembergen *et al.* [7] ainsi que par D.A. Kleinman [8] en 1962.

Dans les matériaux amorphes tels que les verres, le tenseur non-linéaire du second ordre, $\chi^{(2)}$, est naturellement inexistant. De ce fait, les effets optiques non-linéaires d'ordre deux sont interdits dans de tels milieux centrosymétriques. Cependant, à la fin des années 80, la génération de second harmonique a pu être observée dans des matériaux vitreux avec une efficacité de conversion significative, de l'ordre de 3% [9]. Le procédé de préparation du matériau, nécessaire pour observer un tel phénomène, est désigné sous le terme anglais de "poling".

Dans le premier chapitre, nous rappelons rapidement les conséquences de la présence d'une onde laser d'intensité élevée dans un milieu matériel. En particulier, nous étudions la fonction réponse du milieu, appelée polarisation macroscopique, à une excitation électromagnétique. Nous dressons ensuite un rapide historique de la découverte de phénomènes non-linéaires du second ordre dans les matériaux vitreux. Les différentes méthodes permettant de créer artificiellement de telles non-linéarités sont présentées, et les résultats les plus significatifs publiés dans la littérature scientifique de ces quinze dernières années sont exposés. Dans le troisième chapitre, nous nous penchons brièvement sur le procédé expérimental permettant de créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre par poling thermique. Le quatrième chapitre est consacré à l'explication macroscopique de la présence d'une non-linéarité d'ordre deux dans les verres, puis le phénomène de génération de second harmonique est étudié. En particulier, l'intensité de l'onde harmonique deux est calculée en fonction de celle de l'onde fondamentale. Enfin, dans un cinquième chapitre, nous présentons les principaux mécanismes microscopiques pouvant expliquer la présence d'une susceptibilité du second ordre dans les verres.

Chapitre 1

Polarisation macroscopique d'un milieu matériel en présence d'un champ électrique

1.1 Représentation du champ électrique associé à une onde lumineuse

Cette courte section a pour but de définir les notations et conventions utilisées dans la suite de ce mémoire pour désigner le champ électrique associé aux ondes lumineuses. Considérons une onde laser limitée spatialement et temporellement. Il est possible de la décomposer en une somme d'ondes planes, monochromatiques, progressives et linéairement polarisées, se propageant à la pulsation ω_0 . L'amplitude du champ optique associé à une telle onde plane est une quantité réelle qui s'écrit sous la forme de la relation 1.1 suivante :

$$E_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\tilde{A}_i^{\omega_0}(\vec{r}) e^{j\omega_0 t} + c.c. \right] \quad (1.1)$$

Notons que *c.c.* désigne le complexe conjugué du premier terme du membre de droite, et donc que $E_i(\vec{r}, t)$ est toujours une quantité réelle. Dans l'équation 1.1, la quantité $\tilde{A}_i^{\omega_0}(\vec{r})$, qui représente la $i^{\text{ème}}$ composante de l'enveloppe complexe du champ optique, est donnée par l'équation suivante :

$$\tilde{A}_i^{\omega_0}(\vec{r}) = A_{0i}^{\omega_0}(\vec{r}) e^{-j\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.2)$$

Finalement, l'amplitude du champ électrique associé à une onde plane progressive peut donc se mettre sous la forme suivante :

$$E_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[A_{0i}^{\omega_0}(\vec{r}) e^{j(\omega_0 t - \vec{k} \cdot \vec{r})} + c.c. \right] \quad (1.3)$$

Il est usuel et plus aisé d'effectuer les calculs d'optique non-linéaire dans l'espace de Fourier. Le passage du domaine temporel au domaine des fréquences se fait par la transformée de Fourier¹. En exprimant l'équation 1.3 dans le domaine de Fourier, nous obtenons alors la $i^{\text{ème}}$ composante spectrale de l'onde plane monochromatique. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{E}_i(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{2} \left[\tilde{A}_i^{\omega_0}(\vec{r}) \delta(\omega - \omega_0) + \tilde{A}_i^{\omega_0^*}(\vec{r}) \delta(\omega + \omega_0) \right] \quad (1.4)$$

où δ désigne la fonction de Dirac définie par :

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 1 & \text{si } x = x_0 \\ 0 & \text{si } x \neq x_0 \end{cases} \quad (1.5)$$

pour tout x .

1.2 Expression de la polarisation volumique macroscopique

Jusqu'à l'invention du laser par T.H. Maiman en 1960 [5], les théories de l'optique classique supposaient que la réponse d'un matériau à l'excitation d'une onde lumineuse dépendait linéairement du champ électrique \vec{E} associé à cette onde. Cette réponse du milieu matériel est appelée polarisation macroscopique et est notée \vec{P} . Elle s'écrit :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} : \vec{E} = \vec{P}_L \quad (1.6)$$

où ε_0 désigne la permittivité diélectrique du vide ($\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m), $\chi^{(1)}$ est le tenseur de réponse d'ordre un du milieu, appelé tenseur de susceptibilité linéaire, et le symbole $:$ représente le produit tensoriel.

Le développement des lasers dans les années 60 a permis la génération d'ondes lumineuses de très fortes puissances crêtes, jamais atteintes auparavant. En effet, l'amplitude du champ électrique associé aux ondes émises par les lasers approche celle des champs liant les électrons aux noyaux des atomes ou molécules (de l'ordre de 10^8 – 10^9 V/m). Dans ce cas, les principes de l'optique linéaire se trouvent contredits (voir figure 1.1) et

¹Rappelons que la transformée de Fourier $\hat{f}(\omega)$ d'une fonction temporelle $f(t)$ quelconque est donnée par l'expression : $\hat{f}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot e^{-j\omega t} dt$ avec $f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\omega) \cdot e^{j\omega t} d\omega$. Dans ce cas, la pulsation ω est la variable conjuguée du temps t . Le symbole $\hat{}$ est utilisé pour représenter la transformée de Fourier d'une fonction dépendant du temps.

il est nécessaire d'effectuer un développement de Taylor de la polarisation macroscopique au voisinage de $\vec{E} = \vec{0}$. La réponse d'un matériau à l'excitation fournie par un champ électromagnétique s'écrit alors comme une fonction des puissances croissantes du champ électrique présent dans le milieu, comme le montre l'équation 1.7, dans laquelle nous nous limitons au troisième ordre du développement de Taylor. Par ailleurs, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique² dans lequel nous nous plaçons dorénavant, nous pouvons considérer que la réponse du milieu est locale. Dans le cas général où elle n'est pas instantanée, la polarisation macroscopique totale s'écrit de la façon suivante :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} : \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \right) = \vec{P}_L + \vec{P}_{NL}^{(2)} + \vec{P}_{NL}^{(3)} \quad (1.7)$$

où $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ désignent respectivement les tenseurs de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux et trois. Les termes d'ordres supérieurs $\vec{P}_{NL}^{(2)}$ et $\vec{P}_{NL}^{(3)}$ décrivent les interactions non-linéaires du matériau avec le champ électromagnétique présent dans le milieu. Dans le

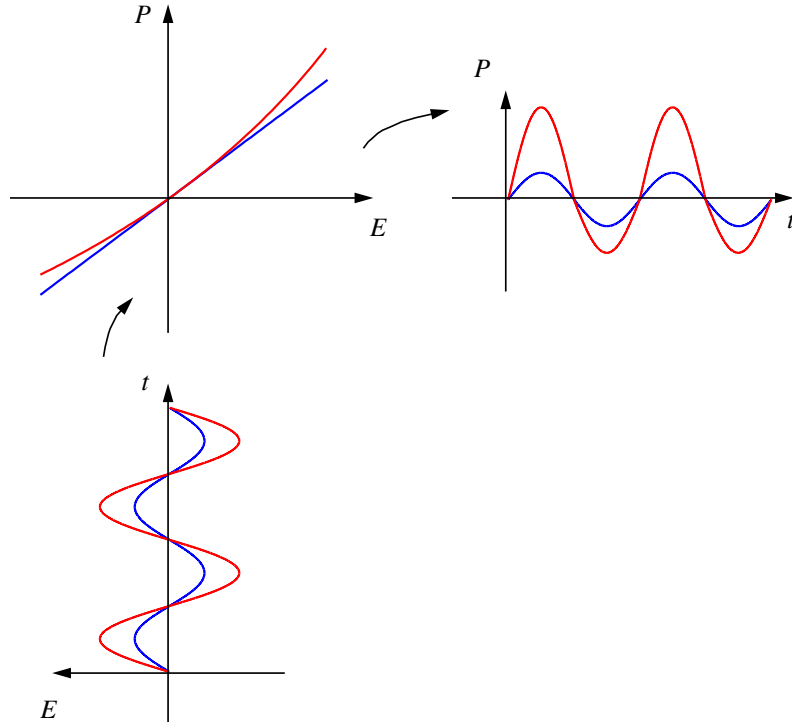


FIG. 1.1: Schéma symbolisant les relations linéaires (traits bleus) et non-linéaires (traits rouges) entre la polarisation optique P et le champ électrique E qui en est à l'origine.

²L'approximation dipolaire électrique consiste à supposer que la polarisation macroscopique fournit une réponse locale au champ électrique. Les termes en dérivée du champ électrique sont donc négligés, ce qui revient à négliger les effets quadripolaires et d'ordres supérieurs, ainsi que les effets magnétiques.

cadre de l'approximation dipolaire électrique, la $i^{\text{ème}}$ composante de la polarisation macroscopique s'écrit de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
P_i(\vec{r}, t) &= \varepsilon_0 \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ij}^{(1)}(t - t_1) E_j(\vec{r}, t_1) dt_1 \\
&+ \varepsilon_0 \sum_{j,k} \iint_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ijk}^{(2)}(t - t_1, t - t_2) E_j(\vec{r}, t_1) \cdot E_k(\vec{r}, t_2) dt_1 \cdot dt_2 \\
&+ \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ijkl}^{(3)}(t - t_1, t - t_2, t - t_3) E_j(\vec{r}, t_1) \cdot E_k(\vec{r}, t_2) \cdot E_l(\vec{r}, t_3) dt_1 \cdot dt_2 \cdot dt_3
\end{aligned} \tag{1.8}$$

où les indices i, j et k représentent chacun les coordonnées x, y ou z de l'espace cartésien. La sommation intervient dans l'équation 1.2 afin de décrire explicitement le produit tensoriel des susceptibilités par les champs électriques. Le principe de causalité impose que le tenseur d'ordre n est nul si au moins un instant de l'ensemble $\{t_1, \dots, t_n\}$ est inférieur à zéro. De plus, la réponse du milieu non-linéaire n'étant pas instantanée avec les champs électriques, les instants t_1, \dots, t_n sont forcément antérieurs à l'instant t . Il existe donc une dépendance en fréquence des tenseurs de susceptibilité dans l'espace de Fourier. Le passage de l'équation dans l'espace des fréquences nous conduit ainsi à l'expression 1.9 pour la polarisation macroscopique :

$$\begin{aligned}
\hat{P}_i(\vec{r}, \omega) &= \varepsilon_0 \sum_j \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ij}^{(1)}(\omega_1) \hat{E}_j(\vec{r}, \omega_1) \delta(\omega - \omega_1) d\omega_1 \\
&+ \varepsilon_0 \sum_{j,k} \iint_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \hat{E}_j(\vec{r}, \omega_1) \cdot \hat{E}_k(\vec{r}, \omega_2) \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) d\omega_1 \cdot d\omega_2 \\
&+ \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \hat{E}_j(\vec{r}, \omega_1) \cdot \hat{E}_k(\vec{r}, \omega_2) \cdot \hat{E}_l(\vec{r}, \omega_3) \\
&\quad \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2 - \omega_3) d\omega_1 \cdot d\omega_2 \cdot d\omega_3
\end{aligned} \tag{1.9}$$

Cette relation nous indique que le spectre en fréquences temporelles de \vec{P}_L est le même que celui de \vec{E} , alors que les spectres des $\vec{P}_{NL}^{(n)}$ sont composés de tous les termes oscillants aux pulsations $\omega_1, \dots, \omega_n$. Il est alors en principe possible de prédire tous les effets non-linéaires d'ordre n à partir de la connaissance des tenseurs $\chi^{(n)}$ et des équations de Maxwell.

L'équation 1.9 peut se réécrire sous la forme 1.10, qui nous donne la $i^{\text{ème}}$ composante de la polarisation macroscopique \vec{P} en fonction des enveloppes complexes des champs

électriques, en utilisant la notation de l'équation 1.4 :

$$\begin{aligned}
\tilde{P}_i^\omega(\vec{r}) &= \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)}(\omega) \tilde{A}_j^\omega(\vec{r}) \\
&+ \varepsilon_0 \sigma_2(\omega_1, \omega_2) \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \tilde{A}_j^{\omega_1}(\vec{r}) \tilde{A}_k^{\omega_2}(\vec{r}) \\
&+ \varepsilon_0 \sigma_3(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \tilde{A}_j^{\omega_1}(\vec{r}) \tilde{A}_k^{\omega_2}(\vec{r}) \tilde{A}_l^{\omega_3}(\vec{r})
\end{aligned} \tag{1.10}$$

où σ_n est un facteur de dégénérescence tenant compte des permutations distinguables de l'ensemble des fréquences $\omega_1, \dots, \omega_n$ et du nombre de champs de fréquence nulle mis en jeu dans le processus non-linéaire d'ordre n . Ainsi, le facteur σ_n peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma_n(\omega_1, \dots, \omega_n) = 2^{q-n+r} p \tag{1.11}$$

où q est le nombre de fréquences nulles dans l'ensemble $\{\omega_1, \dots, \omega_n\}$, n correspond à l'ordre de la non-linéarité, r est égal à 1 si $\omega \neq 0$ et à 0 si $\omega = 0$ et p désigne le nombre de permutations distinctes des fréquences $\omega_1, \dots, \omega_n$.

La susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}(\omega)$ représente la contribution dominante de la polarisation macroscopique. Elle est à l'origine de l'indice de réfraction linéaire via la relation 1.12, lorsque celui-ci est scalaire (en absence de biréfringence) :

$$n(\omega) = \sqrt{1 + \chi^{(1)}(\omega)} \tag{1.12}$$

La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ est représentée par un tenseur de rang 3 comportant 27 éléments dans le cas général. Le tenseur $\chi^{(2)}$ intervient dans les effets optiques non-linéaires du second ordre, tels que la génération de second harmonique, l'amplification et l'oscillation paramétriques, ou encore l'effet Pockels. Cependant, dans les matériaux possédant la propriété d'inversion de symétrie (milieux amorphes), les propriétés du milieu doivent rester inchangées lors d'une inversion des axes (transformation du vecteur position \vec{r} en $-\vec{r}$). La polarisation macroscopique donnée par la relation 1.7 doit donc vérifier l'équation 1.13 suivante :

$$\overrightarrow{P}_{\text{NL}}^{(2)}(\vec{E}) = -\overrightarrow{P}_{\text{NL}}^{(2)}(-\vec{E}) \tag{1.13}$$

La conséquence immédiate de cette équation est que $\chi^{(2)} = 0$ dans les matériaux centrosymétriques. Il en est de même pour tous les tenseurs de susceptibilité d'ordre pair $\chi^{(2n)}$ [10].

Les effets non-linéaires observables dans les milieux centrosymétriques sont donc principalement les processus non-linéaires du troisième ordre. Ainsi, le tenseur $\chi^{(3)}$, qui est de rang 4 et composé de 81 éléments dans le cas général, est à l'origine de la génération d'harmonique trois, de la conjugaison de phase, des diffusions Brillouin et Raman, de l'automodulation de phase, ou encore de l'effet Kerr.

Notons enfin que le terme linéaire de la susceptibilité est sans dimension, alors que les termes d'ordre deux et trois, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$, s'expriment respectivement en m/V et m^2/V^2 .

Chapitre 2

Historique de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un matériau vitreux

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les tenseurs de susceptibilité non-linéaire d'ordre pair $\chi^{(2n)}$ ($n > 0$) sont identiquement nuls dans les matériaux amorphes tels que les verres, à cause de la centrosymétrie de leur structure. Il est néanmoins possible de créer de façon artificielle une susceptibilité non-linéaire du second ordre, $\chi^{(2)}$, en brisant la symétrie du milieu. Les méthodes permettant d'induire une polarisation optique du second ordre sont regroupées sous le terme de "poling". Aussi, dans la suite de ce mémoire, le verbe "poler" sera utilisé pour décrire l'action de créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

2.1 Mise en évidence d'une polarisation non-linéaire d'ordre deux dans les fibres optiques à base de silice

En 1981, un phénomène de polarisation optique d'ordre pair a été mis en évidence pour la première fois dans des fibres optiques germanosilicates. En effet, Sasaki *et al.* ont observé un phénomène de somme de fréquence entre l'onde de pompe injectée dans la fibre et les première et deuxième ondes Stokes créées par effet Raman [11]. En injectant un faisceau laser à la longueur d'onde de $1.064 \mu\text{m}$ (laser Nd :YAG fonctionnant en régime Q-modulé, à modes bloqués) dans la fibre, ils ont observé la génération de radiations aux longueurs d'onde de 0.54 et $0.56 \mu\text{m}$, correspondant à la somme des fréquences de l'onde de pompe, et respectivement des première et deuxième ondes Stokes. L'efficacité de conversion de l'onde de pompe vers les ondes de fréquences additionnées était très faible

(de l'ordre de 10^{-3}). Ce phénomène a été attribué à un éventuel moment dipolaire dû à la biréfringence de la fibre et/ou aux effets quadripolaires.

Cinq ans plus tard, la présence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux a été clairement mise en évidence expérimentalement par U. Österberg et W. Margulis [9]. En effet, ces derniers ont injecté le faisceau d'un laser Nd :YAG pulsé à $1.064 \mu\text{m}$ dans une fibre à base de silice dopée au germanium, et ont observé, après 12 heures, la génération d'une onde de second harmonique à 532 nm , avec une efficacité de conversion de 3%. L'ordre de grandeur de ce taux de conversion de l'onde de pompe vers l'onde harmonique (supérieur de plusieurs ordres de grandeurs à celui obtenu dans l'expérience de Sasaki *et al.*) suggère qu'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est induite dans le cœur de la fibre. Cette expérience constitue la première mise en évidence expérimentale de la présence d'une non-linéarité du second ordre dans un matériau vitreux.

Plusieurs modèles ont ensuite été proposés pour rendre compte de ce taux de conversion anormalement élevé entre l'onde de pompe et son second harmonique. Citons à titre d'exemple le modèle proposé en 1986 par Stolen *et al.*, basé sur la rectification optique [12], ou encore celui de Dianov *et al.* en 1989, basé sur l'effet photovoltaïque cohérent [13,14]. Ces modèles supposent que la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est induite par le couplage d'un champ électrique E_{DC} figé dans la matrice vitreuse avec le tenseur d'ordre trois du matériau. Cependant, les valeurs de susceptibilité $\chi^{(2)}$ obtenues par cette méthode dite "d'encensement" (traduction littérale du terme "seeding" en anglais) restaient faibles, de l'ordre de 10^{-3} pm/V .

2.2 Création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres de silice massifs

2.2.1 Méthodes de poling proposées dans la littérature

Afin d'identifier et de comprendre plus aisément les mécanismes tant macroscopiques que microscopiques à l'origine de ces non-linéarités du second ordre dans les fibres optiques, de nombreux groupes se sont alors penchés sur leur étude dans les verres massifs. Plusieurs méthodes permettant d'induire des non-linéarités du second ordre plus élevées

de plusieurs ordres de grandeur ont alors été proposées dans la littérature scientifique. Ces techniques, dites "externes", sont regroupées sous le terme de méthodes de "poling". Ces traitements consistent à appliquer un champ électrique statique et, simultanément, soit à chauffer le matériau, soit à l'insoler par une radiation ultra-violette. Dans le premier cas on parlera d'un "poling thermique" [15], le second sera appelé "poling UV" [16,17]. Il existe une troisième méthode dite "d'implantation de charges", qui consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau d'électrons [18] ou de protons [19] afin d'implanter ces charges dans le matériau. Enfin, une quatrième méthode, qualifiée de "poling RX", a été démontrée très récemment, et consiste à soumettre l'échantillon à l'action conjointe d'un champ électrique externe et d'une source de rayonnement X [20]. Le tableau 2.1 regroupe les valeurs typiques de $\chi^{(2)}$ qui ont été mesurées dans des verres polés par différentes méthodes. Il est à noter que la méthode de poling thermique fournit les résultats les plus reproductibles, c'est donc sur cette technique que nous avons choisi de nous pencher. En effet, les résultats publiés dans la référence [17] n'ont pu être reproduits par aucune autre équipe jusqu'à ce jour, ce qui laisse présumer le fait que ce groupe emploie des verres germanosilicates particuliers et/ou une spécificité méthodologique non indiquée dans leurs articles. Enfin, la méthode de poling RX étant toute récente, des études supplémentaires sont nécessaires afin d'optimiser le processus, en vue d'augmenter l'ordre de grandeur de la non-linéarité d'ordre deux induite.

Matériau	Méthode de poling	$\chi^{(2)}$	Auteurs
Verres de silice commerciaux	Poling thermique	1 pm/V	[15]
Verres de silice commerciaux	Implantation électronique	0.7 pm/V	[18]
Verres germanosilicates	Poling UV	6.8 pm/V	[17]
Verres de silice	Implantation protonique	1.6 pm/V	[19]
Verres de silice commerciaux	Poling RX	3×10^{-3} pm/V	[20]

TAB. 2.1: Tableau récapitulatif des ordres de grandeurs des non-linéarités d'ordre deux créées dans les verres par différentes méthodes.

Au cours des vingt dernières années, plus de 300 publications traitant de ces méthodes appliquées à différents verres ont été proposées dans la littérature scientifique. Le travail effectué au cours de cette thèse a porté exclusivement sur la méthode de poling thermique

dans les verres de silice, c'est pourquoi seuls les résultats significatifs concernant cette méthode y sont présentés.

2.2.2 Principaux résultats concernant la méthode de poling thermique

La première démonstration expérimentale de l'efficacité du poling thermique est apparue en 1991 [15]. Myers *et al.* ont alors montré que l'amplitude de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ induite dans des verres de silice massifs commerciaux (Optosil™, Homosil™, Infrasil™ et Suprasil™) pouvait atteindre 1 pm/V (sauf dans le dernier cas). Cette méthode consiste à chauffer un échantillon de verre massif, puis à le soumettre à un champ électrique élevé, de l'ordre de plusieurs V/ μm , au moyen d'électrodes accolées sur les deux faces de l'échantillon. Après une durée de poling t_P de l'ordre de 15 minutes, le système est refroidi à température ambiante, avant que la tension appliquée ne soit coupée. Il a alors été montré que la non-linéarité du second ordre était induite dans une couche d'environ 3 μm d'épaisseur, sous la surface anodique de l'échantillon.

En 1994, Kazansky *et al.* proposent un modèle microscopique permettant de rendre compte de la localisation et de l'épaisseur de la couche non-linéaire [21]. Ce modèle est basé sur la migration de cations alcalins vers l'électrode négative (cathode) sous l'effet combiné du champ électrique élevé et de la haute température. Les ions positifs accumulés à la cathode sont supposés être neutralisés par un apport extérieur d'électrons provenant par exemple du générateur haute tension. Les sites négatifs étant immobiles à l'intérieur la matrice vitreuse, ce phénomène de migration de charges positives se traduit par l'apparition d'une charge d'espace chargée négativement, localisée sur quelques micromètres sous la surface anodique, comme présenté sur la figure 2.1(a). Un champ électrique très important est alors induit dans cette couche dépeuplée en cations. Après le processus de poling, ces auteurs supposent que le retrait des électrodes permet au matériau polé d'interagir avec l'atmosphère ambiante, de telle façon que des ions positifs viennent s'accumuler en surface dans la zone dépeuplée, comme schématisé sur la figure 2.1(b). Cependant, en mesurant expérimentalement un rapport $\chi_{33}^{(2)}/\chi_{31}^{(2)}$ égal à 3, ces auteurs n'excluent pas l'addition du mécanisme d'orientation dipolaire à celui de migration des charges.

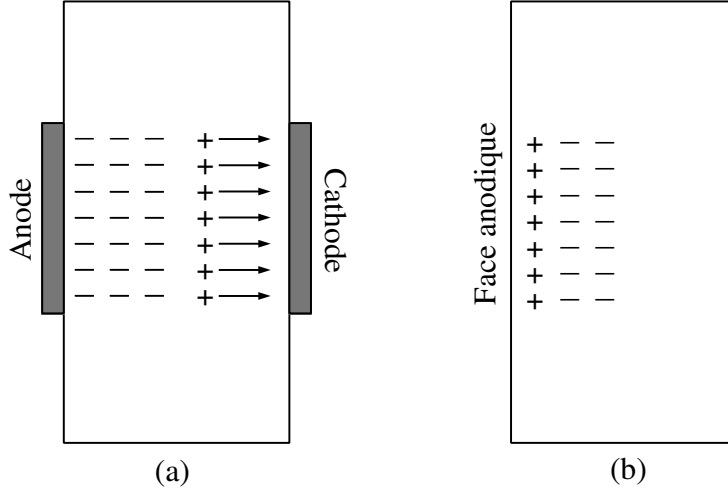


FIG. 2.1: (a) Schématisation de l'apparition d'une couche dépeuplée chargée négativement sous la surface anodique et (b) de la neutralisation partielle de cette région par des ions positifs provenant de l'atmosphère

La même année, Mukherjee *et al.* ont étudié la dynamique de formation de la non-linéarité induite, par une méthode de mesure *in situ* de la puissance harmonique durant le processus de poling [22]. Ils ont ainsi mis en évidence deux constantes de temps caractéristiques associées à deux processus différents, après avoir ouvert le circuit pendant le traitement de poling. De plus, ils proposent un modèle amélioré, prenant en compte à la fois la diffusion d'ions alcalins (sodium Na^+) et l'orientation de liaisons moléculaires (Si-O), sous l'influence combinée de la haute température et du champ électrique local très élevé. La susceptibilité $\chi^{(2)}$ est alors supposée suivre la relation 2.1 suivante :

$$\chi^{(2)} \approx \chi^{(3)} E_{\text{DC}} + \frac{Np\beta}{5k_B T} E_{\text{DC}} \quad (2.1)$$

Dans cette équation, le premier terme du membre de droite représente le couplage du champ électrique permanent avec la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre, $\chi^{(3)}$, alors que le second terme correspond à l'orientation des liaisons Si-O dans la silice. Dans l'équation 2.1, β est un paramètre qui rend compte des composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité d'ordre deux des molécules, p le moment dipolaire permanent associé à la liaison, N le nombre de liaisons volumiques impliquées, k_B la constante de Boltzmann et T la température du matériau.

En 1996, Takebe *et al.* ont montré expérimentalement que l'amplitude de signal de second harmonique généré dans un échantillon de silice (HerasilTM) dépendait de façon

quadratique de la tension appliquée lors du processus de poling [23]. Ils ont aussi montré que, dans le cas d'un traitement de poling effectué sous atmosphère ambiante, le signal harmonique augmentait de façon exponentielle avec le temps de poling pour une tension fixe, jusqu'à ce qu'un niveau de saturation soit atteint. Au contraire, lorsque les échantillons sont traités sous vide (1.2×10^{-5} mbars), le signal de second harmonique présente un maximum pour une tension donnée. Ce maximum se produit pour des durées de poling d'autant plus courtes que la tension appliquée est élevée. Ces résultats indiquent que des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère, comme l'hydrogène ou l'oxygène, pourraient être impliquées dans le processus de poling.

Ces observations expérimentales ont amené Alley *et al.* à développer un modèle amélioré de création de la non-linéarité d'ordre deux dans les verres [24, 25]. Ces auteurs ont alors postulé que des ions positifs pouvaient être injectés dans la couche dépeuplée pendant le processus de poling, sous l'influence du champ électrique local très élevé régnant dans cette région. La mobilité μ des ions sodium étant supérieure à celle des ions hydrogène injectés, μ_{inj} , de plusieurs ordres de grandeur ($\mu_{inj} \sim 10^{-4} \times \mu$), ce modèle permet d'expliquer les différentes échelles de temps observées lors de la mesure *in situ* du signal harmonique pendant le processus de poling. De plus, l'hydrogène est supposé être injecté avec un taux constant, ce qui conduit à une évolution continue de la distribution spatiale de la non-linéarité induite.

Plusieurs études expérimentales effectuées par différents groupes ont permis de confirmer la validité de ce modèle.

Tout d'abord en 1999, des mesures de spectroscopie de masse effectuée par Alley *et al.* [26] ont permis d'identifier sans ambiguïté une zone dépeuplée en ions sodium Na^+ , mais aussi en ions lithium Li^+ , confirmant la présence du phénomène de migration des charges alcalines. De plus, cette étude a permis de mettre en évidence la présence d'ions positifs sous la surface anodique de l'échantillon polé, sur une région d'autant plus profonde que la durée du processus de poling augmente. Cette observation laisse présumer que ces charges sont injectées de l'extérieur du matériau.

En 2001, Faccio *et al.* ont étudié expérimentalement la dynamique de la création de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ [27]. Ces auteurs ont montré que le coefficient non-linéaire du second ordre augmentait rapidement pour des durées de poling de quelques minutes, puis décroissait lentement pour des temps de poling plus longs. Ils ont supposé que les deux constantes de temps associées aux deux phénomènes de croissance et de décroissance de la non-linéarité étaient dictées respectivement par les ions sodium relativement mobiles créant la charge d'espace et les ions hydrogènes injectés plus lents. Dans ce cas, ces ions positifs injectés ont pour effet d'affecter le champ électrique induit, et par conséquent de diminuer l'amplitude du coefficient $\chi^{(2)}$. Il a été montré, de plus, que le temps optimal de poling était d'autant plus court que l'épaisseur d'échantillon était plus faible.

Plus récemment, en 2003, Triques *et al.* ont effectué une étude concernant l'évolution temporelle de l'amplitude du champ électrique induit ainsi que de l'épaisseur de la couche dépeuplée [28]. Ils ont ainsi montré que le champ électrique atteignait la valeur maximale de 3.6×10^8 V/m après 4 minutes de poling (dans leur conditions expérimentales de 280°C et 3.5 kV) puis décroissait pour des durées de poling croissantes, alors que l'épaisseur de la couche dépeuplée augmentait continûment dans le même temps. De plus, ils ont montré que le profil du champ électrique était constant dans la quasi-totalité de la couche dépeuplée, et donc que cette région était neutre. Ils ont précisé que cette neutralité de la couche non-linéaire pouvait être causée par l'injection de charges positives dans la couche dépeuplée, prévue par le modèle de Alley *et al.* [25].

Bien que des progrès considérables aient été accomplis ces quinze dernières années dans la compréhension des mécanismes conduisant à l'apparition d'une non-linéarité d'ordre deux dans les verres, il subsiste encore des inconnues. En effet, même si les modèles présentés auparavant permettent de rendre compte de l'ordre de grandeur de l'amplitude et de l'épaisseur de la non-linéarité créée, aucun d'entre eux n'a été validé par une comparaison précise avec des résultats expérimentaux. En particulier, c'est la détermination expérimentale de la forme du profil de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ qui pose les problèmes les plus importants. La comparaison des expériences avec les simulations ne peut être significative que si la méthode de caractérisation utilisée est fiable et précise. C'est pourquoi nous

avons décidé de mettre au point une nouvelle méthode de caractérisation, comme nous le décrivons dans la seconde partie du mémoire.

Chapitre 3

Principe de la méthode de poling thermique

3.1 Propriétés générales des verres de silice

Les verres de silice constituent un matériau de choix pour les télécommunications optiques puisqu'ils sont maintenant synthétisés avec une grande pureté. De plus, ils sont peu coûteux et possèdent une excellente transmission dans le domaine visible et proche infra-rouge. Les fibres optiques à base de silice sont d'ailleurs largement répandues dans le domaine des télécommunications optiques et permettent de véhiculer des informations à travers le monde entier avec des débits de plusieurs dizaines de Gbit/s et une atténuation de l'ordre de 0.2 dB/km autour de la longueur d'onde de 1.55 μm . C'est pourquoi, comme nous l'avons vu précédemment, les premières études concernant la création de non-linéarités d'ordre deux dans les matériaux vitreux ont été effectuées dans des fibres optiques à base de silice [9] ou des verres de silice massifs [15].

Le travail effectué durant cette thèse a donc concerné les verres de silice en grande partie. La question centrale à laquelle nous tentons de répondre dans ce mémoire est d'identifier et de comprendre les mécanismes qui engendrent ces non-linéarités d'ordre deux, en vue d'optimiser les effets créés. Il est pour cela important de connaître la structure interne des verres que nous étudions.

3.1.1 Propriétés structurales

Dans la quasi-totalité de ses formes, le dioxyde de silicium, ou silice, apparaît comme le modèle le plus simple des tectosilicates : une charpente tridimensionnelle faite de té-

traèdres SiO_4 liés les uns aux autres par leurs sommets, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres (voir figure 3.1), d'où la formule globale SiO_2 .

À l'état amorphe, l'oxyde de silicium existe sous la forme de verre de silice anhydre. On l'obtient en laboratoire par refroidissement rapide de silice fondue ou par hydrolyse de SiCl_4 . Cette structure amorphe est très proche de celle d'un liquide : il s'agit en fait d'un liquide figé. Pour comprendre alors le caractère solide du verre, on fait souvent appel à la notion de tension superficielle qui est à l'origine de nombreuses propriétés des liquides. Le verre est ainsi vu comme une substance intimement liquide mais bloquée dans sa plasticité par sa tension superficielle exceptionnelle. Cet effet de surface est en accord avec la fragilité du verre ordinaire et sa capacité à éclater, ce qui serait incompréhensible si l'on tenait compte uniquement de sa structure amorphe. Ainsi, au moment d'une cassure, cette tension très forte fige immédiatement les deux nouvelles surfaces. Ce phénomène est sensible à la température : la chaleur diminue rapidement la tension superficielle et rapproche ainsi le verre de l'apparence classique des liquides.

Les propriétés particulières du verre sont dues à sa structure atomique qui le distingue des cristaux. Dans l'enchaînement des liaisons atomiques on peut distinguer trois ordres :

- **L'ordre à courte portée**, entre 0 et 5 Å, qui est représentatif du voisinage d'une espèce atomique en particulier. A cette échelle, les structures cristallines et vitreuses de la silice sont identiques. Ainsi, comme expliqué précédemment, les atomes de silicium sont au centre de tétraèdres avec des atomes d'oxygène aux quatre sommets (voir figure 3.1). Les rayons de ces atomes sont respectivement de 1.46 Å et 0.65 Å. Les distances interatomiques Si – O et O – O suivent une valeur moyenne de 1.61 ± 0.01 Å et 2.63 ± 0.01 Å respectivement [29]. L'angle moyen O – Si – O dans chaque tétraèdre a quant à lui été estimé à $109.7 \pm 0.4^\circ$ [30].
- **L'ordre à moyenne portée**, compris entre 3 et 10 Å, indique la façon dont ces groupements d'atomes s'enchaînent entre eux. Chaque atome d'oxygène lié à deux atomes de silicium assure la connexion entre les tétraèdres, comme illustré

sur la figure 3.1. Le lien entre les différents tétraèdres se fait alors exclusivement par le sommet, c'est-à-dire qu'il n'y a ni face ni arête commune. Les tétraèdres se regroupent de façon à former des anneaux de différentes tailles, comprenant entre 3 et 8 atomes de silicium. Cependant, la grande majorité des anneaux est composée de 5 à 7 tétraèdres [31]. Sur la figure 3.1 est représenté l'exemple de deux anneaux formés de 6 et 7 tétraèdres.

- **L'ordre à longue portée**, qui s'étend sur une échelle de 15 à 60 Å. Dans le cas des cristaux de silice (quartz par exemple) l'ordre à longue distance résulte de la reproduction à l'infini d'un même motif (les tétraèdres s'alignent en rangées identiques dans toutes les directions). A l'inverse, les tétraèdres des verres de silice sont connectés entre eux et forment des anneaux, comme nous l'avons vu juste auparavant. Il existe alors des zones de forte densité d'anneaux entourées de zones de faible densité d'anneaux.

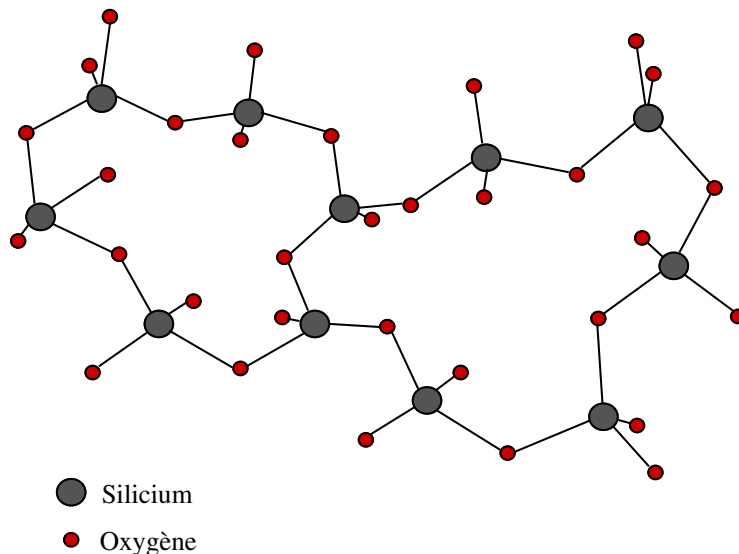
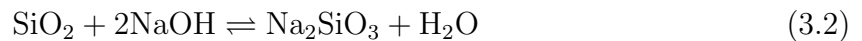
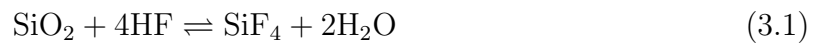


FIG. 3.1: Représentation schématique de la structure atomique d'un verre de silice. Chaque atome de silicium (gris) est au centre d'un tétraèdre formé de quatre atome d'oxygène (rouge)

De nombreux défauts sont présents dans les verres de silice. Ils sont caractérisés par une rupture de l'enchaînement atomique provoquant un désordre à courte distance, et peuvent être créés pendant la synthèse du verre ou par irradiation ultraviolette [32, 33]. Parmi ces défauts, le groupement SiO^- est provoqué par l'incorporation d'oxydes de

métaux alcalins, tels que le sodium, le potassium ou encore le lithium, dans le verre de silice, ce qui a pour effet de perturber la structure tridimensionnelle formée par les liaisons chimiques de l'oxygène et de la silice. Ainsi, des atomes d'oxygène non-pontants NBO (Non Bridging Oxygen) sont formés et reliés à un seul atome de silicium pour former des entités du type SiO^- . L'ion alcalin Na^+ , K^+ ou Li^+ incorporé est alors associé à la charge ionique créée par l'oxygène non-pontant. De plus, des hétérogénéités (inclusions, granularité) peuvent provenir d'impuretés, en particulier de la présence d'hydrogène ou d'eau moléculaire, essentiellement sous la forme OH. L'addition de ces défauts a pour effet d'abaisser la température de fusion du verre de silice à 1200°C (contre 1710°C pour le quartz cristallin).

Par ailleurs, la silice se dissout dans les solutions d'acide fluorhydrique (HF) pour former des ions fluorosilicates complexes SiF_6^{2-} ainsi que du tétrafluorure de silicium SiF_4 , et elle est attaquée lentement par les solutions basiques, suivant les réactions respectives 3.1 et 3.2 :



Cette attaque est habituellement utilisée industriellement pour la gravure sur verre.

3.1.2 Propriétés optiques

L'un des grands avantages des verres de silice réside dans le fait qu'une banque de données importante concernant leurs caractéristiques existe dans la littérature scientifique. Par exemple, l'indice de réfraction linéaire de la silice fondue à 20°C peut être déduit de la formule de dispersion de Sellmeier, d'après le travail de I.H. Malitson [34] :

$$n^2 = 1 + \frac{0.6961663 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - 0.0684043^2} + \frac{0.4079426 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - 0.1162414^2} + \frac{0.8974794 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - 9.896161^2} \quad (3.3)$$

où λ désigne la longueur d'onde exprimée en micromètres. Sur la figure 3.2 est représentée l'évolution de l'indice de réfraction linéaire de la silice fondue à 20°C sur une plage de longueur d'onde s'étendant de $0.365 \mu\text{m}$ à $2.3 \mu\text{m}$. Cette courbe a été obtenue à partir de la formule 3.3. L'indice de la silice décroît de façon monotone sur cette gamme de longueurs

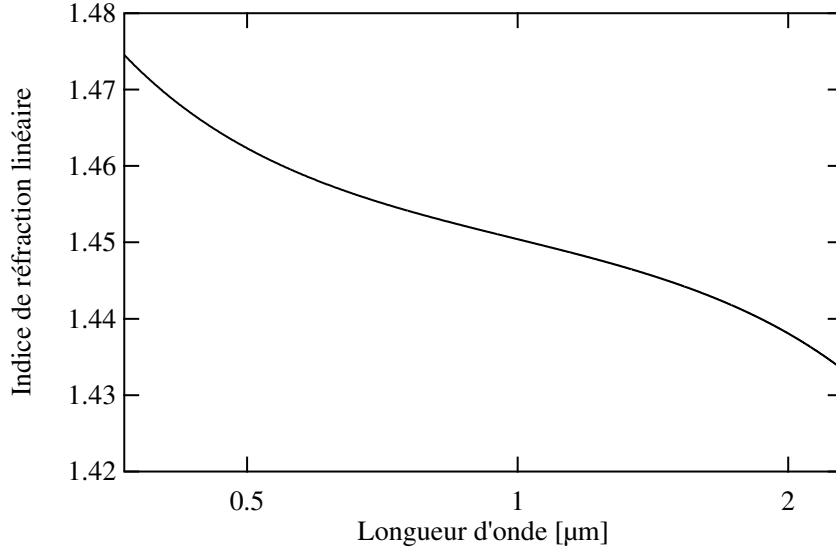


FIG. 3.2: Indice de réfraction linéaire d'un verre de silice fondue à 20°C obtenu d'après les données de I.H. Malitson [34], sur une gamme spectrale s'étendant de l'ultraviolet à l'infrarouge. L'axe des abscisses est représenté en échelle logarithmique.

d'onde. Il est égal à 1.4496 et 1.4607 aux longueurs d'onde respectives de 1.064 μm et 532 nm qui nous intéressent plus particulièrement.

3.2 Protocole expérimental de la méthode de poling thermique

Le protocole expérimental proposé initialement par Myers *et al.* [15] afin de polariser (ou poler) thermiquement un verre massif est le suivant :

1. Le verre est chauffé à une température T élevée, mais inférieure à sa température de transition vitreuse T_g : c'est la phase dite de "thermalisation" ;
2. Une différence de potentiel élevée V_{app} est appliqué au matériau chauffé, pendant une durée t_P ;
3. Après cette phase, le verre est refroidi jusqu'à température ambiante ;
4. Finalement, la tension est coupée.

Le schéma de la figure 3.3 montre l'évolution temporelle de la température et du champ électrique appliqués lors d'un processus de poling thermique. Dans le cas particulier des verres de silice, la température de poling utilisée habituellement se situe aux alentours de

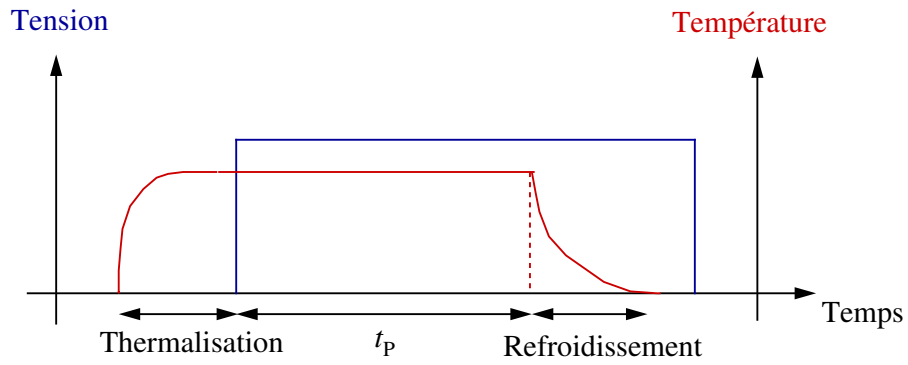


FIG. 3.3: Durées de l'application de la tension (en bleu) et de la température (en rouge) pendant un processus de poling thermique.

300°C, et la tension appliquée est de l'ordre de plusieurs kiloVolts sur typiquement 1 mm. Lorsque les expériences sont réalisées dans l'air, la valeur du champ électrique appliqué est limitée par le champ de claquage diélectrique de l'air environnant le système.

Chapitre 4

Origine de la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ rendant compte de la génération de second harmonique dans les verres

4.1 Milieu centrosymétrique soumis à un champ électrique statique. Approche macroscopique

Nous avons vu précédemment que la présence d'une susceptibilité non-linéaire du second ordre dans un matériau vitreux pouvait en partie s'expliquer par la création d'un champ électrique statique E_{DC} au sein de la matrice vitreuse, pendant le processus de poling. L'objet de cette section est donc d'étudier de façon macroscopique l'influence de la présence d'un tel champ électrique sur les propriétés optiques du milieu.

Supposons que le champ statique suive une direction (OZ) perpendiculaire aux deux faces de l'échantillon, et qu'il soit localisé sous une des deux surfaces de l'échantillon, comme le prévoient les modèles développés dans la littérature. Sur la figure 4.1 est représentée une schématisation de ce champ statique dans le matériau.

Comme nous l'avons vu précédemment, le tenseur de susceptibilité d'ordre deux $\chi^{(2)}$ est identiquement nul dans les matériaux amorphes tels que les verres, puisqu'ils possèdent la symétrie d'inversion. De ce fait, les principaux effets optiques non-linéaires proviennent du tenseur de susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$. La première étape du calcul consiste donc à déterminer les composantes de ce tenseur d'ordre trois. Or, le tenseur $\chi^{(3)}$ est de rang 4 et possède 81 composantes dans le cas général. Cependant, les propriétés de symétrie

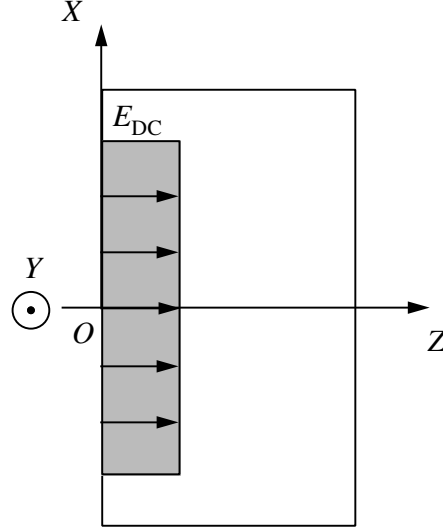


FIG. 4.1: Représentation du champ électrique statique E_{DC} présent dans un matériau vitreux. La zone grisée correspond à la région du matériau soumise au champ E_{DC} . Le repère (OXYZ) est associé à l'échantillon.

du matériau considéré, un verre dans notre cas, permettent de réduire considérablement le nombre de composantes non nulles et indépendantes.

4.1.1 Symétrie du tenseur de susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$ dans les verres

Symétrie propre à la nature du matériau

De par leur nature amorphe, les verres sont isotropes et les tenseurs de susceptibilité doivent donc prendre en compte cette propriété particulière. Ainsi, les tenseurs doivent rester identiques lorsque les axes des coordonnées cartésiennes subissent une rotation quelconque. Cette propriété se traduit mathématiquement par les expressions 4.1 à 4.5 suivantes :

$$\chi_{iii}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{jjj}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (4.1)$$

$$\chi_{iijj}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{klll}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (4.2)$$

$$\chi_{ijij}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{klkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (4.3)$$

$$\chi_{ijji}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{kllk}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (4.4)$$

$$\chi_{iiii}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{iijj}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) + \chi_{ijij}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) + \chi_{ijji}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (4.5)$$

où les indices i, j, k et l vérifient les relations $i \neq j$ et $k \neq l$.

De plus, la relation de symétrie intrinsèque peut s'appliquer à tous les tenseurs de susceptibilité non-linéaire, puisque le même processus non-linéaire peut être décrit par plusieurs écritures équivalentes du tenseur. De ce fait, il est possible de permuter les fréquences ω_1 , ω_2 et ω_3 à condition de permuter les indices j , k et l correspondants. Ainsi, par exemple, nous obtenons la relation suivante :

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{ikjl}^{(3)}(\omega_2, \omega_1, \omega_3) \quad (4.6)$$

Symétrie de Kleinman

L'hypothèse de symétrie de Kleinman consiste à supposer que les longueurs d'onde des champs optiques sont éloignées de toute bande d'absorption du matériau, c'est-à-dire que les fréquences des ondes optiques sont loin de toute résonance. Cette hypothèse n'est donc valable que dans les zones de transparence du matériau. Ces résultats sont dus au fait que le temps de réponse du matériau est très court par rapport à la période d'oscillation du champ électrique associé aux ondes lumineuses. Dans ces conditions, la dispersion des tenseurs de susceptibilité peut être négligée, et ces derniers sont donc indépendants des fréquences des ondes mises en jeu. Ces résultats se traduisent sous la forme de l'équation 4.7 [35] :

$$\chi_{iii}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = 3\chi_{iijj}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = 3\chi_{ijij}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = 3\chi_{ijji}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (4.7)$$

où ω_1 , ω_2 et ω_3 désignent des fréquences optiques éloignées de toute résonance.

4.1.2 Expression de la susceptibilité d'ordre deux équivalente dans les verres

Lorsqu'un champ électrique statique est présent dans un milieu amorphe, la génération d'une onde de pulsation $2\omega_0$ à partir d'une onde fondamentale de pulsation ω_0 peut se faire par un processus non-linéaire du troisième ordre. Pour montrer cela, déterminons l'enveloppe de la polarisation non-linéaire d'ordre trois à la pulsation $2\omega_0$. D'après l'équation 1.10, celle-ci s'écrit sous la forme 4.8 :

$$\tilde{P}_i^{(3), 2\omega_0}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \frac{3}{2} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_0, \omega_0, 0) \tilde{A}_j^{\omega_0}(\vec{r}) \tilde{A}_k^{\omega_0}(\vec{r}) \tilde{E}_{DC}(\vec{r}) \quad (4.8)$$

De la même façon, si un tenseur d'ordre deux $\chi^{(2)} \neq 0$ existait dans le matériau, l'enveloppe de la polarisation non-linéaire d'ordre deux à la pulsation $2\omega_0$ s'écrirait sous la

forme de l'équation 4.9, d'après la relation 1.10 :

$$\tilde{P}_i^{(2),2\omega_0}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_0, \omega_0) \tilde{A}_j^{\omega_0}(\vec{r}) \tilde{A}_k^{\omega_0}(\vec{r}) \quad (4.9)$$

Par identification entre les équations 4.8 et 4.9, il est alors possible de montrer que le tenseur d'ordre deux effectif rendant compte de la génération de second harmonique est équivalent à la rectification du tenseur de susceptibilité d'ordre trois par le champ électrique statique, suivant la relation 4.10 suivante :

$$\boxed{\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_0, \omega_0) = 3\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_0, \omega_0, 0)\tilde{E}_{\text{DC}}} \quad (4.10)$$

Cette relation nous indique alors clairement que l'amplitude de la susceptibilité d'ordre deux créée dépend de celle du champ électrique statique E_{DC} implanté dans la matrice vitreuse. Par conséquent, le tenseur $\chi^{(2)}$ dépend également de la profondeur Z dans l'échantillon.

Les deux éléments non nuls du tenseur d'ordre deux effectif $\chi^{(2)}$ sont alors donnés par les relations 4.11 et 4.12 :

$$\chi_{311}^{(2)} = 3\chi_{3311}^{(3)}\tilde{E}_{\text{DC}} \quad (4.11)$$

$$\chi_{333}^{(2)} = 3\chi_{3333}^{(3)}\tilde{E}_{\text{DC}} \quad (4.12)$$

avec $\chi_{3333}^{(3)} = 3\chi_{3311}^{(3)}$ (conséquence de la symétrie de Kleinman).

4.1.3 Représentation contractée du tenseur $\chi^{(2)}$

Remarquons tout d'abord que la relation de symétrie intrinsèque, dont un exemple est donné par la relation 4.6 dans le cas du tenseur d'ordre trois, peut s'appliquer à nouveau pour le tenseur d'ordre deux. Elle s'écrit sous la forme suivante, lorsque l'hypothèse de symétrie de Kleinman [35] est elle aussi satisfaite :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} \quad (4.13)$$

En raison des propriétés de symétrie du tenseur d'ordre trois traduites par les équations 4.1 à 4.7 ainsi que de l'équation 4.13, il est usuel de regrouper les indices j et k en un indice unique m , par analogie avec les coefficients piézoélectriques [36], selon la notation proposée dans le tableau 4.1. En utilisant la notation contractée proposée dans ce tableau,

indices (j,k)	indices m équivalents
(1,1)	1
(2,2)	2
(3,3)	3
(2,3)	4
(3,1)	5
(1,2)	6

TAB. 4.1: Représentation usuelle des indices j et k du tenseur $\chi_{ikj}^{(2)}$.

il est alors possible de représenter le tenseur effectif d'ordre deux $\chi^{(2)}$ par une matrice 3×6 (matrice comportant 3 lignes et 6 colonnes) :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{31}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{31}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

avec $\chi_{33}^{(2)} = 3\chi_{31}^{(2)}$.

Nous pouvons remarquer que la matrice représentant le tenseur d'ordre deux dans le cas d'un verre polé est semblable à celle qui caractérise un cristal tetragonal de symétrie $4mm$, un cristal hexagonal de symétrie $6mm$ ou encore un cristal axial de symétrie ∞mm .

Ainsi, les composantes de la polarisation non-linéaire d'ordre deux à la pulsation $2\omega_0$ s'expriment sous la forme des expressions 4.15 à 4.17, le long des trois axes du repère cartésien ($OXYZ$) associé à l'échantillon :

$$\tilde{P}_X^{(2),2\omega_0} = \varepsilon_0 \chi_{31}^{(2)} \tilde{A}_X^{\omega_0} \tilde{A}_Z^{\omega_0} \quad (4.15)$$

$$\tilde{P}_Y^{(2),2\omega_0} = \varepsilon_0 \chi_{31}^{(2)} \tilde{A}_Y^{\omega_0} \tilde{A}_Z^{\omega_0} \quad (4.16)$$

$$\tilde{P}_Z^{(2),2\omega_0} = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi_{31}^{(2)} \left(\left| \tilde{A}_X^{\omega_0} \right|^2 + \left| \tilde{A}_Y^{\omega_0} \right|^2 \right) + \frac{\varepsilon_0}{2} \chi_{33}^{(2)} \left| \tilde{A}_Z^{\omega_0} \right|^2 \quad (4.17)$$

La connaissance des expressions donnant les composantes de la polarisation à la pulsation $2\omega_0$ nous permet de calculer l'intensité de l'onde de second harmonique qui peut être générée dans le matériau.

4.2 Calcul de l'intensité de l'onde de second harmonique générée par un matériau possédant une susceptibilité d'ordre deux homogène

4.2.1 Principe de la génération de second harmonique

Le phénomène de génération d'harmonique deux a été mis en évidence pour la première fois en 1961 par Franken *et al.* [6]. Une onde incidente à la pulsation ω interagit deux fois avec le matériau pour générer une onde de fréquence double, à la pulsation 2ω . Ce phénomène peut être interprété comme l'annihilation de deux photons de pulsation ω suivie de la création d'un photon à la pulsation 2ω , suivant le schéma 4.2. Dans le

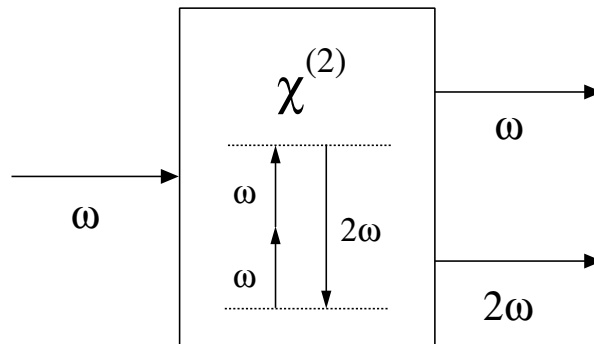


FIG. 4.2: Schéma représentant le processus de génération d'harmonique deux dans un matériau possédant un tenseur non-linéaire d'ordre deux.

processus décrit sur la figure 4.2, la condition de conservation d'énergie se traduisant par la relation $\omega + \omega = 2\omega$ est toujours vérifiée. La condition de conservation de la quantité de mouvement $\vec{k}_\omega + \vec{k}_\omega = \vec{k}_{2\omega}$ n'est, quant à elle, pas toujours satisfaite. Expérimentalement, une onde incidente à la pulsation ω est transmise par le matériau et donne naissance à l'onde harmonique deux au passage dans le milieu caractérisé par une non-linéarité d'ordre deux.

4.2.2 Rappel des équations de Maxwell

La propagation d'un champ électromagnétique dans un milieu dense continu, ne contenant pas de charges ou de courants, est régie par les équations de Maxwell macroscopiques 4.18 à 4.21 :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (4.18)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (4.19)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4.20)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (4.21)$$

où \vec{E} et \vec{H} sont respectivement les vecteurs champ électrique et champ magnétique, alors que \vec{D} et \vec{B} désignent les vecteurs associés de déplacement électrique et d'induction magnétique. Tous ces vecteurs sont dits macroscopiques dans le sens où ils correspondent à des valeurs moyennes de champs microscopiques sur des régions grandes devant les distances interatomiques, mais petites devant la longueur d'onde. Les liens entre les équations 4.18 et 4.21 sont connus sous le nom de relations constitutives, et s'écrivent sous la forme suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (4.22)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (4.23)$$

avec ε désignant la permittivité diélectrique et μ la perméabilité magnétique du milieu.

4.2.3 Représentation des champs optiques

Comme nous l'avons vu précédemment dans la section 1.1, l'amplitude du champ optique associé à l'onde de pulsation ω_0 s'écrit sous la forme :

$$E_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\tilde{A}_i^{\omega_0}(\vec{r}) e^{j\omega_0 t} + c.c. \right] \quad (4.24)$$

De même, la $i^{\text{ème}}$ composante de la polarisation macroscopique non-linéaire du milieu à la pulsation ω_0 peut s'écrire de la façon suivante :

$$P_i^{\text{NL},\omega_0}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\tilde{P}_i^{\text{NL},\omega_0}(\vec{r}) e^{j\omega_0 t} + c.c. \right] \quad (4.25)$$

avec

$$\tilde{P}_i^{\text{NL},\omega_0}(\vec{r}) = P_{0i}^{\text{NL},\omega_0}(\vec{r}) e^{-j\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (4.26)$$

4.2.4 Equation de propagation

Considérons un milieu diélectrique, isotrope, homogène, non-magnétique, ayant une réponse instantanée, et non absorbant aux longueurs d'ondes λ et $\lambda/2$ considérées. En combinant les équations de Maxwell 4.18 à 4.21 entre elles, il est possible de mettre

l'équation régissant la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel sous la forme :

$$\vec{\Delta} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2 \varepsilon_0} \frac{\partial^2 \vec{P}_{\text{NL}}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (4.27)$$

Dans cette équation, n est l'indice du milieu à la longueur d'onde considérée, c la vitesse de la lumière dans le vide, \vec{E} est le vecteur champ électrique associé à l'onde et \vec{P}_{NL} désigne l'ensemble des termes non-linéaires (d'ordre deux et trois) de la polarisation macroscopique définie par la relation 1.7.

4.2.5 Hypothèses simplificatrices

D'après l'équation 4.27, il apparaît nécessaire de calculer les dérivées partielles des champs aux pulsations ω_0 et $2\omega_0$. On choisit donc un repère $(Oxyz)$ confondu dans un premier temps avec le repère principal associé à l'échantillon $(OXYZ)$. Cependant, certaines hypothèses peuvent être justifiées, et simplifient grandement le calcul.

Planéité des ondes

Nous faisons dans un premier temps l'hypothèse de ne considérer que des ondes planes se propageant dans la direction (Oz) (ondes progressives de type e^{jkz}). De ce fait, les dérivées partielles de tous les champs par rapport aux coordonnées x et y s'annulent.

Approximation de l'enveloppe lentement variable

Cette approximation se justifie par le fait que l'amplitude et la phase des ondes considérées varient peu sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde, pendant une période optique. De ce fait, les dérivées secondes des champs sont négligeables devant les dérivées premières, comme le montre la formule 4.28 traduisant cette approximation :

$$\left| \frac{\partial^2 \tilde{E}_i^{\omega_0}(z, t)}{\partial z^2} \right| \ll \left| 2k_{\omega_0} \frac{\partial \tilde{E}_i^{\omega_0}(z, t)}{\partial z} \right| \quad (4.28)$$

4.2.6 Établissement du système d'équations différentielles couplées régissant l'interaction entre les champs optiques

Calculons maintenant les amplitudes complexes des polarisations non-linéaires à ω_0 et $2\omega_0$ le long de la direction de propagation z . D'après l'équation 1.10, elles s'écrivent

respectivement sous les formes 4.29 et 4.30 :

$$\tilde{P}_i^{\text{NL},\omega_0}(z) = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(2\omega_0, -\omega_0) A_{0j}^{2\omega_0}(z) A_{0k}^{\omega_0*}(z) e^{-i(k_{2\omega_0} - k_{\omega_0})z} \quad (4.29)$$

$$\tilde{P}_i^{\text{NL},2\omega_0}(z) = \varepsilon_0 \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_0, \omega_0) A_{0j}^{\omega_0}(z) A_{0k}^{\omega_0}(z) e^{-i(2k_{2\omega_0})z} \quad (4.30)$$

Ce sont ces composantes de la polarisation non-linéaires qui servent d'intermédiaire aux échanges d'énergie entre les champs optiques oscillants aux pulsations ω_0 et $2\omega_0$.

Il nous reste alors à calculer les différentes dérivées partielles secondes des composantes du champ électrique et de la polarisation par rapport à t , ainsi que celle du champ par rapport à z . Les dérivées par rapport au temps s'écrivent respectivement :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_i^{\omega_0}(z, t)}{\partial t^2} = -\omega_0^2 \tilde{E}_i^{\omega_0}(z, t) \quad (4.31)$$

et

$$\frac{\partial^2 \tilde{P}_i^{\text{NL},\omega_0}(z, t)}{\partial t^2} = -\omega_0^2 \tilde{P}_i^{\text{NL},\omega_0}(z, t) \quad (4.32)$$

La dérivée du champ électrique par rapport à z prend quant à elle la forme suivante :

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}_i^{\omega_0}(z, t)}{\partial z^2} \approx -\frac{1}{2} \left[2ik_{\omega_0} \frac{dA_{0i}^{\omega_0}(z)}{dz} + k_{\omega_0}^2 A_{0i}^{\omega_0}(z) \right] e^{j(\omega_0 t - k_{\omega_0} z)} + c.c. \quad (4.33)$$

en utilisant l'approximation de l'enveloppe lentement variable 4.28.

En introduisant alors les relations 4.31, 4.32 et 4.33 dans l'équation de propagation 4.27, nous obtenons l'équation différentielle suivante, qui permet de relier le champ électrique à la polarisation, à la pulsation ω_0 :

$$\frac{dA_{0i}^{\omega_0}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_0^2}{2c^2 k_{\omega_0}} P_{0i}^{\text{NL},\omega_0}(z) e^{-jk_{\omega_0} z} \quad (4.34)$$

Un calcul équivalent pour le champ électrique et la polarisation à la pulsation $2\omega_0$ nous conduit à l'expression suivante :

$$\frac{dA_{0i}^{2\omega_0}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_0^2}{c^2 k_{2\omega_0}} P_{0i}^{\text{NL},2\omega_0}(z) e^{jk_{2\omega_0} z} \quad (4.35)$$

Finalement, en introduisant l'expression des enveloppes de la polarisation à ω_0 et $2\omega_0$ des relations 4.29 et 4.30, et sous réserve de vérification de la symétrie de Kleinman (susceptibilités indépendantes des fréquences), nous obtenons le système d'équations différentielles

suivant :

$$\frac{dA_{0i}^{\omega_0}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_0}{2cn_{\omega_0}} \chi_{ijk}^{(2)} A_{0j}^{2\omega_0}(z) A_{0k}^{\omega_0*}(z) e^{-j\Delta k \cdot z} \quad (4.36)$$

$$\frac{dA_{0i}^{2\omega_0}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_0}{2cn_{2\omega_0}} \chi_{ijk}^{(2)} A_{0j}^{\omega_0}(z) A_{0k}^{\omega_0}(z) e^{j\Delta k \cdot z} \quad (4.37)$$

Dans les équations 4.36 et 4.37, n_{ω_0} et $n_{2\omega_0}$ désignent respectivement les indices aux pulsations ω_0 et $2\omega_0$ et $\Delta k = k_{2\omega_0} - 2k_{\omega_0}$. Le terme Δk représente donc le désaccord de phase entre l'onde de pompe à ω_0 et son second harmonique à $2\omega_0$.

4.2.7 Résolution du système d'équations différentielles couplées régissant la propagation des champs aux pulsations ω et 2ω

Calcul de l'intensité de l'onde harmonique deux

Dans l'hypothèse simplificatrice de faible conversion, l'amplitude de l'onde de pompe à la pulsation ω_0 reste en première approximation constante, si bien que nous supposons que :

$$\frac{dA_{0i}^{\omega_0}(z)}{dz} \approx 0 \quad (4.38)$$

Afin de simplifier l'écriture des équations, nous allons supposer que l'onde de pompe à la pulsation ω_0 est polarisée rectilignement selon les directions (Ox) ou (Oy) . Nous notons $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ la composante du tenseur $\chi^{(2)}$ dans la base $(Oxyz)$. Dans notre cas, le coefficient $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ dépend de l'état de polarisation de l'onde de pompe et il est donné par l'équation 4.39 suivante, d'après la relation 4.14 :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \begin{cases} \chi_{33}^{(2)} & \text{si l'onde de pompe est polarisée } p \\ \chi_{31}^{(2)} & \text{si l'onde de pompe est polarisée } s \end{cases} \quad (4.39)$$

La détermination de l'enveloppe du champ électrique de l'onde harmonique deux se fait alors par l'intégration de l'équation 4.37 entre 0 et l'épaisseur d'échantillon L , en posant $A_0^{2\omega_0}(0) = 0$:

$$A_0^{2\omega_0} = -i \frac{\omega_0}{2cn_{2\omega_0}} \int_0^L \chi_{\text{eff}}^{(2)} (A_0^{\omega_0})^2 e^{j\Delta k \cdot z} dz \quad (4.40)$$

où $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ désigne la composante du tenseur $\chi^{(2)}$ dans la base $(Oxyz)$.

Dans le cadre de l'approximation des ondes planes que nous avons utilisée pour ce calcul, l'intensité d'une onde I_{ω_0} se calcule en fonction de son amplitude $A_0^{\omega_0}$ à partir de

la relation suivante :

$$I_{\omega_0} = \frac{\varepsilon_0 c n_{\omega_0}}{2} |A_0^{\omega_0}|^2 \quad (4.41)$$

En combinant les équation 4.40 et 4.41, nous obtenons alors l'expression suivante pour l'intensité doublée :

$$I_{2\omega_0}(L) = \frac{2\omega_0^2}{\varepsilon_0 c^3 n_{2\omega_0} n_{\omega_0}^2} I_{\omega_0}^2 \left[\frac{\chi_{\text{eff}}^{(2)}}{\Delta k} \sin\left(\frac{\Delta k \cdot L}{2}\right) \right]^2 \quad (4.42)$$

Nous pouvons remarquer que l'intensité de l'onde harmonique varie de façon quadratique avec celle de l'onde de pompe, ce qui est la signature d'un processus du deuxième ordre. De plus, elle évolue sinusoidalement le long de son axe de propagation, à condition que le désaccord de phase Δk ne soit pas nul.

Définition de la longueur de cohérence

La longueur de cohérence, notée L_c , est la longueur de propagation du faisceau harmonique pour laquelle l'intensité de celui-ci passe d'un minimum au maximum suivant. Elle correspond donc à la longueur de propagation nécessaire à l'onde harmonique pour qu'elle subisse un déphasage de $\pi/2$. D'après l'équation 4.42, elle est définie par :

$$\frac{\Delta k \cdot L_c}{2} = \frac{\pi}{2} \quad (4.43)$$

Ainsi, l'intensité de l'onde harmonique deux est maximale lorsque la longueur du matériau non-linéaire L est un multiple impair de L_c ($L = (2k + 1)L_c$, $k \in \mathbb{N}$), et elle s'annule lorsque L est un multiple pair de L_c ($L = 2kL_c$). Ces résultats sont illustrés sur la figure 4.3, sur laquelle est tracée l'évolution de l'intensité doublée en fonction du rapport L/L_c . La détermination de la longueur de cohérence L_c peut se faire via la formule 4.44 suivante, obtenue à partir de l'équation 4.43 :

$$L_c = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (4.44)$$

où λ désigne la longueur d'onde de pompe.

L'évolution de la longueur de cohérence en fonction de la longueur d'onde de pompe est représentée sur la figure 4.4 dans le cas d'un verre de silice polé, dans le domaine visible-proche infrarouge. Les valeurs des indices de la silice vitreuse sont issues des résultats des mesures expérimentales publiées dans la littérature [34]. Selon la formule 4.44, la longueur

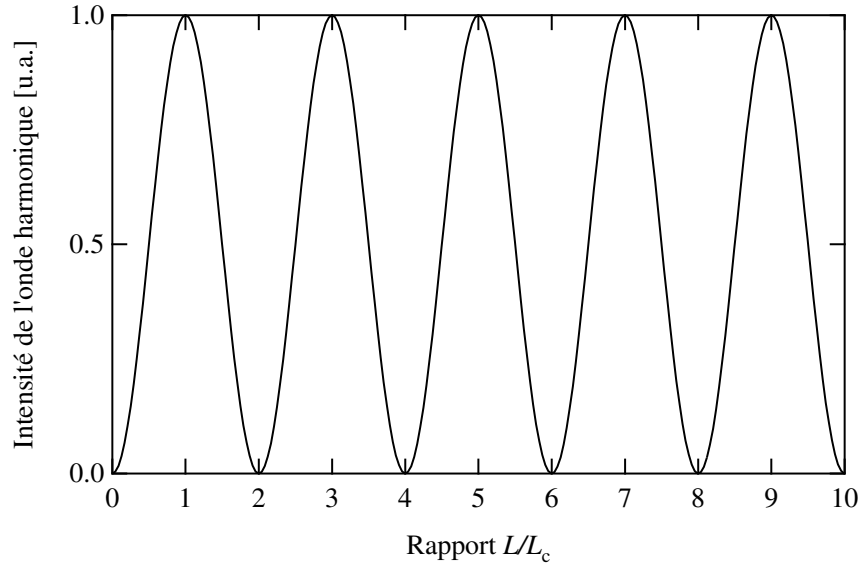


FIG. 4.3: Evolution de l'intensité de l'onde harmonique deux en fonction du rapport L/L_c .

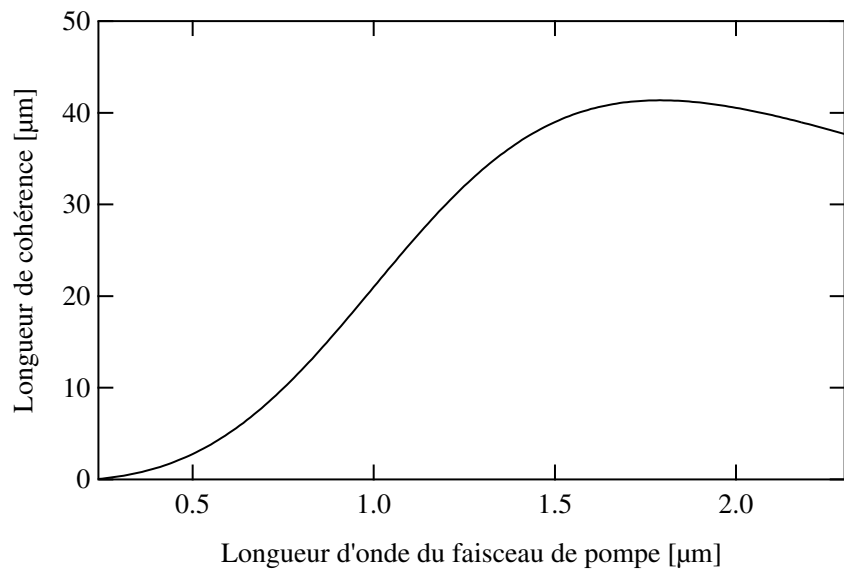


FIG. 4.4: Evolution de la longueur de cohérence en fonction de la longueur d'onde pour un verre de silice polé.

de cohérence de la silice amorphe à la longueur d'onde de $1.064 \mu\text{m}$ est d'environ $24 \mu\text{m}$. Cela signifie que l'épaisseur non-linéaire effective traversée par l'onde harmonique doit être d'au moins $48 \mu\text{m}$ pour observer une période complète d'oscillation de l'intensité harmonique.

Chapitre 5

Mécanismes microscopiques permettant d'expliquer la présence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre

Nous avons montré dans le chapitre précédent dans quelle mesure la présence d'un champ électrique figé dans la matière pouvait expliquer de façon macroscopique la présence d'une non-linéarité d'ordre deux dans un matériau vitreux. Nous allons maintenant nous pencher sur l'origine microscopique d'une telle non-linéarité. Comme nous allons le voir, la présence de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ après un traitement de poling thermique peut être attribuée soit à un phénomène de migration ionique, soit à un mécanisme d'orientation d'entités hyperpolarisables, soit à une combinaison des deux phénomènes.

5.1 Modèle de migration cationique

L'interprétation la plus couramment admise de l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre est basée sur la création d'une charge d'espace d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres, localisée sous la surface. Ce phénomène de migration ionique a été mis en évidence et étudié dans des cristaux dès 1953 par A Von Hippel *et al.* [37], puis dans des échantillons vitreux en 1959 par T.M. Proctor *et al.* [38] et dans les années 70 par Carlson *et al.* [39–41].

Les ions susceptibles de se déplacer dans la matrice vitreuse d'un verre de silice sous l'effet d'un champ électrique sont les cations alcalins Na^+ , K^+ ou Li^+ liés aux défauts de type NBO dans le verre [42]. Leur mobilité est encore accrue par la température de travail, qui se situe aux alentours de 300°C . Comme nous l'avons vu précédemment, il a

été montré dans la littérature que, sous l'effet d'un champ électrique externe appliqué à une lame de verre massive chauffée, les cations se déplacent vers la cathode, où ils sont généralement supposés être neutralisés par les électrons provenant du générateur haute tension [21, 22, 43]. Ils laissent ainsi une zone dépeuplée au voisinage de l'anode qui est due à l'absence de mobilité des entités négatives SiO^- . A cause de cette séparation de charges, un champ électrostatique intense apparaît alors dans la zone dépeuplée près de l'anode.

En considérant que tous les ions atteignant la cathode sont neutralisés par un apport d'électrons et que les électrodes sont bloquantes pour les espèces cationiques (les phénomènes d'injection de charges positives sont négligés), Von Hippel *et al.* ont déterminé la valeur maximale E_{\max} du champ électrique à l'interface anodique, dans l'état stationnaire, ainsi que celle de l'épaisseur w_0 de la zone dépeuplée [37]. Ces grandeurs prennent la forme suivante :

$$E_{\max} = \frac{c_0 e w_0}{\varepsilon} \quad (5.1)$$

$$w_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_{\text{app}}}{e c_0}} \quad (5.2)$$

où c_0 désigne la densité d'ions présents initialement dans le verre, e la charge électronique, ε la permittivité diélectrique et V_{app} la tension appliquée à l'échantillon. Le profil du champ électrique induit E_{DC} à l'état stationnaire est alors triangulaire, comme illustré sur la figure 5.1 suivante. Il est alors possible de déterminer l'ordre de grandeur du champ électrique et de l'épaisseur de la couche dépeuplée, d'après les équations 5.1 et 5.2. Pour un verre d'InfrasilTM ayant une concentration initiale d'impuretés alcalines de 1 ppm (soit environ 5.7×10^{22} ions/m³), polé sous une tension de 4 kV, l'épaisseur w_0 de la couche dépeuplée serait d'environ 5 μm , et l'amplitude maximale du champ électrique serait de l'ordre de $\sim 10^9$ V/m. En supposant alors que la susceptibilité d'ordre trois est constante et égale à 2×10^{-22} m²/V² [44, 45] dans la couche dépeuplée, la relation 4.10 nous donne une estimation de l'ordre de grandeur de la valeur de $\chi^{(2)}$ maximale qu'il est possible d'atteindre dans un verre d'InfrasilTM. Nous obtenons alors $\chi_{\max}^{(2)} = 0.6$ pm/V, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des résultats publiés dans la littérature [15, 27, 28, 46–48].

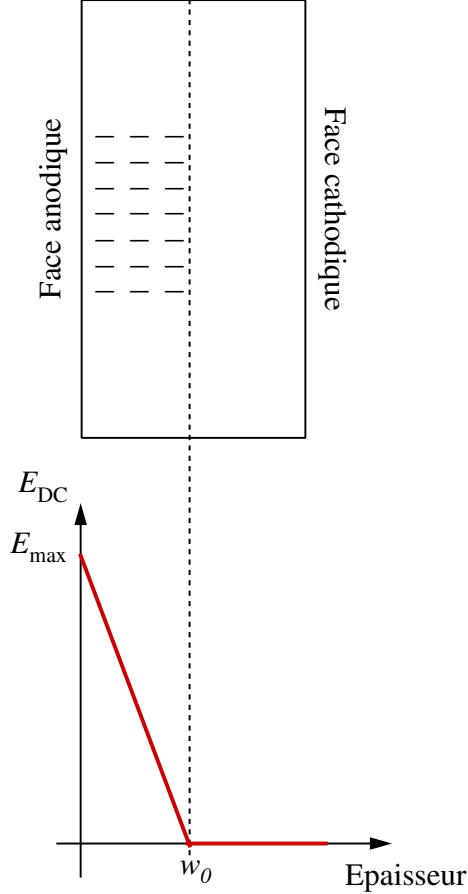


FIG. 5.1: (a) Représentation d'une couche chargée négativement sur la face anodique de l'échantillon et (b) profil du champ électrique correspondant (en rouge) dans la zone dépeuplée (modèle de Von Hippel).

5.2 Modèle d'orientation d'entités dipolaires sous champ électrique

Bien que le phénomène de migration de charges soit le plus couramment utilisé afin de rendre compte de la présence d'une susceptibilité du deuxième ordre dans les verres, il peut très bien s'accompagner d'une orientation permanente d'entités polaires et/ou polarisables [21, 22, 43]. En effet, le champ électrique intense interagit avec le moment dipolaire permanent de façon à déformer les nuages électroniques des atomes ou molécules constituant le verre, et ainsi à créer un moment dipolaire induit \vec{p} . Ce vecteur \vec{p} peut être interprété comme étant l'équivalent microscopique de la polarisation volumique macroscopique \vec{P} . L'expression de ses composantes spectrales en fonction du champ électrique local \tilde{E}^{loc} est donnée par l'équation 5.3, en se limitant au troisième ordre :

$$\tilde{p}(\omega) = \alpha_{ij}(\omega)\tilde{E}_j^{loc,\omega_1} + D\beta_{ijk}(\omega)\tilde{E}_j^{loc,\omega_1}\tilde{E}_k^{loc,\omega_2} + E\gamma_{ijkl}(\omega)\tilde{E}_j^{loc,\omega_1}\tilde{E}_k^{loc,\omega_2}\tilde{E}_l^{loc,\omega_3} \quad (5.3)$$

où α_{ij} représente le tenseur de polarisabilité moléculaire, et β_{ijk} et γ_{ijkl} désignent les tenseurs d'hyperpolarisabilité moléculaires d'ordre deux et trois. Les facteurs D et E permettent de prendre en compte la dégénérescence des fréquences ω_1 , ω_2 et ω_3 . Ainsi, nous pouvons voir d'après l'équation 1.10 que les tenseurs de polarisabilité α_{ij} et d'hyperpolarisabilité β_{ijk} et γ_{ijkl} sont respectivement les équivalents microscopiques des tenseurs de susceptibilité macroscopiques d'ordre un, deux et trois, $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$.

L'apparition de ce moment dipolaire induit entraîne une orientation statistique des molécules polaires dans le sens du champ électrique appliqué. La compétition entre ce phénomène et l'agitation thermique, qui tend à désaligner ces dipôles, se traduit par un état d'équilibre dans lequel un peu plus de dipôles sont orientés en moyenne dans le sens du champ électrique [49]. La contribution de cette orientation dipolaire à la susceptibilité $\chi^{(2)}$ dépend donc de la population de molécules susceptibles d'être orientées et l'hyperpolarisabilité d'ordre deux de ces molécules. Un modèle complet mettant en évidence ces résultats est présenté dans la référence [49].

5.3 Examen du rapport $\chi_{33}^{(2)}/\chi_{31}^{(2)}$

L'évaluation du rapport des composantes $\chi_{33}^{(2)}$ et $\chi_{31}^{(2)}$ du tenseur de susceptibilité d'ordre deux peut s'avérer importante dans la détermination du processus à l'origine de la non-linéarité d'ordre deux. En effet, il est possible de montrer que ce rapport est toujours égal à trois lorsque le tenseur $\chi^{(2)}$ provient de la rectification du $\chi^{(3)}$ par un champ statique (modèle de migration de charge seul). Dans le cas d'un mécanisme d'orientation dipolaire prédominant, il est égal à trois lorsque le rapport $k_B T / \mu E_{loc}$ (E_{loc} désignant le champ local) est grand devant l'unité, et il devient supérieur à trois lorsque ce rapport est petit devant l'unité [49].

En conclusion, lorsque le rapport $\chi_{33}^{(2)}/\chi_{31}^{(2)}$ est égal à trois, comme c'est très souvent le cas pour les verres de silice polés thermiquement [21, 49, 50], il est impossible de trancher entre le mécanisme de migration de charges et celui d'orientation dipolaire.

Conclusion de la première partie

Dans cette première partie du mémoire, nous avons effectué quelques rappels d'optique non-linéaire d'ordre deux nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit. Nous avons également dressé un historique de la mise en évidence de la présence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les matériaux vitreux. Nous avons ensuite montré comment la présence d'un champ électrique dans la matrice vitreuse permettait d'expliquer de façon macroscopique l'observation de phénomènes non-linéaires du second ordre dans des verres. Nous avons en particulier étudié le phénomène de génération de second harmonique, notamment en calculant l'intensité de l'onde harmonique deux générée dans un matériau caractérisé par un tenseur de susceptibilité d'ordre deux non nul. Nous avons montré qu'elle dépendait de façon quadratique de l'intensité de l'onde fondamentale du processus, et qu'elle évoluait de façon sinusoïdale avec la longueur du milieu traversé. Enfin, nous nous sommes penchés sur les modèles de migration cationique et d'orientation dipolaire permettant d'expliquer de façon microscopique la création d'une non-linéarité d'ordre deux dans un verre. Nous avons vu qu'il était souvent difficile de trancher entre ces deux mécanismes. Afin de résoudre ce problème, il est donc nécessaire de connaître parfaitement la distribution spatiale de la non-linéarité induite expérimentalement. Il s'avère alors nécessaire d'utiliser des méthodes très précises de caractérisation d'effets non-linéaires d'ordre deux.

Deuxième partie

Méthodes expérimentales utilisées pour
caractériser la susceptibilité $\chi^{(2)}$ créée
dans les verres

Les premières caractérisations de matériaux possédant des propriétés optiques du second ordre ont été effectuées à l'aide d'expériences de génération de second harmonique [51]. Elles ont été effectuées sur des cristaux doubleurs (quartz, LiNbO₃, etc...) pour lesquels la puissance de l'onde doublée est suffisamment élevée pour permettre la détermination des coefficients $\chi_{ijk}^{(2)}$. La méthode la plus couramment employée consiste à enregistrer la puissance harmonique en fonction de l'angle de propagation du faisceau sonde dans le matériau : c'est la méthode des franges de Maker [51]. L'analyse théorique de cette méthode aboutissant à la détermination des coefficients non-linéaires du second ordre a été proposé par Jerphagnon *et al.* en 1970 [52]. Bien que la méthode des franges de Maker soit relativement bien adaptée à la mesure de la non-linéarité créée dans les verres, elle possède de sérieux inconvénients et limitations qui seront exposés dans cette partie. La caractérisation de la susceptibilité d'ordre deux créée dans les verres constitue à elle seule un problème à part entière. Elle peut permettre de comprendre les mécanismes qui en sont à l'origine, en vue d'améliorer son amplitude ou de contrôler sa localisation. Depuis une quinzaine d'années, ce problème n'a toujours pas été résolu de façon absolument satisfaisante, c'est pourquoi nous avons été amenés à développer une nouvelle méthode de caractérisation des effets non-linéaires.

Dans le chapitre 6, nous nous penchons sur la méthode des franges de Maker, et nous discutons de ses inconvénients et des améliorations possibles. Ensuite, nous présenterons les méthodes les plus significatives proposées dans la littérature afin de caractériser les non-linéarités d'ordre deux des verres polés. Finalement, dans le chapitre 8, nous proposons une méthode originale permettant de déterminer les propriétés de la non-linéarité (amplitude, épaisseur non-linéaire, forme du profil) avec une précision inférieure à 100 nm.

Chapitre 6

Méthode des franges de Maker

La caractérisation des matériaux possédant une non-linéarité d'ordre deux passe par l'étude des effets optiques non-linéaires du second ordre. Nous avons vu dans la première partie que l'intensité de l'onde de second harmonique dépendait de la longueur du milieu traversé de façon sinusoïdale. Expérimentalement, la variation de la longueur du milieu non-linéaire traversé par l'onde de pompe peut se faire en modifiant l'angle de propagation du faisceau dans l'échantillon. Lorsque cet angle de propagation croît, la longueur d'interaction du faisceau de pompe avec la non-linéarité augmente, si bien que l'on peut observer, sous certaines conditions, des oscillations de l'intensité harmonique deux (voir figure 4.3 de la première partie). Les franges d'interférences correspondant à ces variations d'intensité sont appelées franges de Maker, en référence à P.D. Maker *et al.* qui proposèrent cette méthode en 1962 [51].

6.1 Principe de la méthode des franges de Maker

La méthode des franges de Maker consiste à analyser la dépendance angulaire de la puissance de l'onde de second harmonique générée par un matériau possédant une non-linéarité du second ordre. Sur le schéma de la figure 6.1, le faisceau de pompe ainsi que son second harmonique sont représentés lors de leur propagation dans un échantillon de verre polé. Le verre étant un matériau dispersif, les angles internes $\theta_{i\omega}$ et $\theta_{i2\omega}$ de propagation de l'onde de pompe et de l'onde doublée ne sont pas égaux. D'après la loi de Snell-Descartes, ils sont respectivement donnés par les relations 6.1 et 6.2 suivantes :

$$\theta_{i\omega} = \arcsin\left(\frac{\sin \theta_e}{n_\omega}\right) \quad (6.1)$$

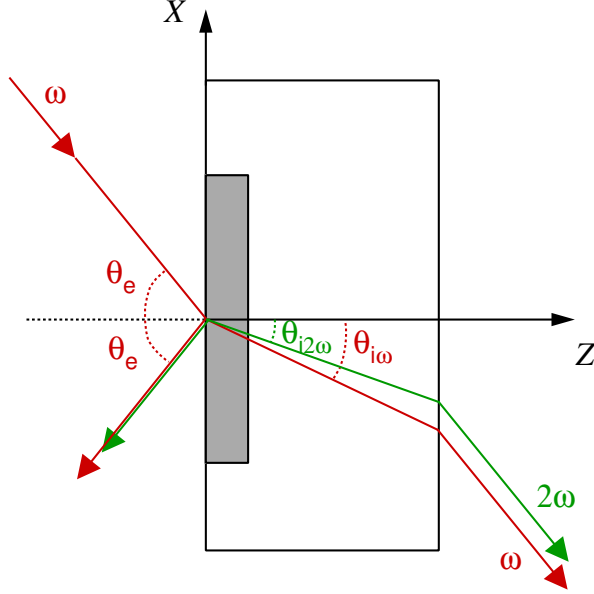


FIG. 6.1: Schéma représentant les directions de propagation du faisceau de pompe (en rouge) et du faisceau harmonique (en vert) dans un échantillon de verre polé. La zone grisée correspond à la couche non-linéaire.

$$\theta_{i2\omega} = \arcsin \left(\frac{\sin \theta_e}{n_{2\omega}} \right) \quad (6.2)$$

où θ_e représente l'angle externe du faisceau de pompe avec la normale à l'échantillon. n_ω et $n_{2\omega}$ sont les indices du verre aux pulsations ω et 2ω , et sont respectivement égaux à 1.4496 et 1.4706 aux longueurs d'onde de $1.064 \mu\text{m}$ et 532 nm utilisées dans nos expériences [34]. La différence maximale entre les angles $\theta_{i\omega}$ et $\theta_{i2\omega}$ est atteinte lorsque $\theta_e = 90^\circ$. Elle est dans ce cas égale à 0.4° , si bien que nous considérerons par la suite que les propagations des faisceaux de pompe et harmonique sont codirectionnelles.

Nous nous proposons maintenant de déterminer théoriquement l'évolution de la puissance de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser de pompe sur l'échantillon polé.

6.2 Détermination du profil des franges de Maker dans le cas d'un échantillon vitreux polé

6.2.1 Détermination du coefficient $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ dans le cas d'un verre polé

Nous supposons que les ondes de pompe et harmonique sont polarisées linéairement, parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence de l'onde de pompe. Nous no-

tons ces deux états de polarisation respectivement p et s . Comme le faisceau de pompe arrive sur l'échantillon avec un angle θ_e variable, la longueur d'interaction du faisceau de pompe avec la non-linéarité d'ordre deux est alors multipliée par un facteur $1/\cos\theta_i$ (voir figure 6.2). Il est donc nécessaire de définir les composantes du tenseur $\chi^{(2)}$ dans un repère $(Oxyz)$ associé à la propagation du faisceau laser. Les différents repères sont schématisés sur la figure 6.2 pour plus de clarté. Le passage du repère $(OXYZ)$ au repère $(Oxyz)$ se fait par une rotation de la quantité θ_i autour de l'axe (Oy) . Le tenseur effectif d'ordre deux dans ce repère est alors nommé $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$. Comme nous l'avons montré dans le chapitre

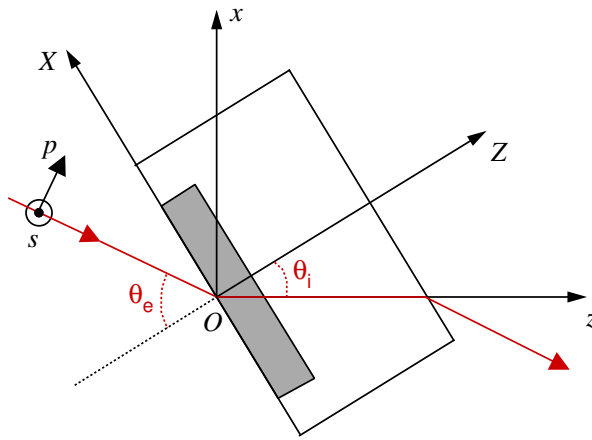


FIG. 6.2: Schéma représentant les repères $(OXYZ)$ et $(Oxyz)$ associés respectivement à l'échantillon polé et à la propagation des faisceaux pompe et harmonique à l'intérieur de l'échantillon.

4, le tenseur $\chi^{(2)}$ peut être représenté par une matrice 3×6 comportant deux éléments, $\chi_{33}^{(2)}$ et $\chi_{31}^{(2)}$, liés par la relation $\chi_{33}^{(2)} = 3\chi_{31}^{(2)}$. L'expression de ces composantes dans la base $(Oxyz)$ dépend de l'angle θ_i entre les axes (OZ) et (Oz) et de l'état de polarisation des ondes de pompe et harmonique.

Les formules 4.15 et 4.17 de la première partie du mémoire nous indiquent que lorsque l'onde harmonique existe, elle est toujours polarisée p . D'autre part, le rapport $\chi_{33}^{(2)}/\chi_{31}^{(2)}$ est environ égal à trois dans les verres de silice polés thermiquement (mécanisme de migration de charges et/ou d'orientation dipolaire faible) [21]. L'expression des différents coefficients $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ est exprimée, sous réserve de vérification de cette hypothèse, pour chaque état de polarisation de l'onde de pompe dans le tableau 6.1 [49]. Nous pouvons ainsi remarquer que lorsque le faisceau de pompe est polarisée p , le coefficient $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ est trois fois

Etat de polarisation de l'onde de pompe	Etat de polarisation de l'onde harmonique	Valeur du coefficient $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$
p	p	$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \chi_{33}^{(2)} \sin \theta_i$
s	p	$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{1}{3} \chi_{33}^{(2)} \sin \theta_i$

TAB. 6.1: Tableau représentant les différentes valeurs du coefficient $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ vus par l'onde de pompe lors de sa propagation dans l'échantillon polé.

supérieur au cas dans lequel il est polarisé s . Notons également que lorsque le profil de la non-linéarité $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ n'est pas connu, ce coefficient s'exprime sous la forme d'une fonction $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(z)$ dépendant de la position à l'intérieur de la non-linéarité.

6.2.2 Expression de l'intensité de l'onde de second harmonique lorsque la distribution spatiale du coefficient $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ est quelconque

La détermination de l'intensité doublée se fait par intégration de l'équation 4.37 de la première partie du mémoire. Cependant, comme l'angle d'incidence du faisceau de pompe sur l'échantillon n'est pas nul dans le cas général, il est nécessaire au préalable d'effectuer le changement de variable $z = Z/\cos \theta_i$. L'équation 4.37 peut ainsi se réécrire sous la forme :

$$\frac{\partial A_0^{2\omega_0}(Z)}{\partial Z} = -i \frac{\omega_0}{2cn_{2\omega_0}} \frac{\chi_{\text{eff}}^{(2)}(Z)}{\cos \theta_i} [A_0^{\omega_0}(Z)]^2 e^{j \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos \theta_i}} \quad (6.3)$$

Supposons maintenant que le laser de pompe soit polarisé linéairement p . Le coefficient $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(Z)$ est alors égal à $\chi_{33}^{(2)}(Z) \sin \theta_i$, comme nous venons de le montrer. L'expression de l'intensité de l'onde harmonique deux s'obtient par intégration de l'expression 6.3 entre 0 et l'épaisseur d'échantillon L . A l'aide de la formule 4.41, nous obtenons ainsi l'expression suivante :

$$I_{2\omega_0}(\theta_i) = \frac{\omega_0^2 I_{\omega_0}^2}{2c^3 \varepsilon_0 n_{2\omega_0} n_{\omega_0}^2} \tan^2 \theta_i \left| \int_0^L \chi_{33}^{(2)}(Z) e^{j \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos \theta_i}} dZ \right|^2 \quad (6.4)$$

Remarquons que lorsque l'onde de pompe est polarisée s , il suffit de remplacer $\chi_{33}^{(2)}(Z)$ par $\frac{1}{3} \chi_{33}^{(2)}(Z)$ dans la formule 6.4. L'intensité de l'onde harmonique se trouve alors divisée par un facteur 9.

6.2.3 Limitations dues aux effets d'interface

Expérimentalement, les puissances optiques transmises par chacune des faces de l'échantillon doivent être corrigées par les facteurs de transmission calculés à l'aide des formules de Fresnel. Ces formules dépendent de l'état de polarisation de l'onde incidente sur le dioptre. Ainsi elles s'écrivent sous les formes 6.5 et 6.6 pour les états de polarisation respectifs p et s , et lorsque l'on considère la transmission en amplitude des champs optiques :

$$t_p^{1 \rightarrow 2} = \frac{2 \cos \theta_1 \sin \theta_2}{\sin(\theta_1 + \theta_2) \cos(\theta_1 - \theta_2)} \quad (6.5)$$

$$t_s^{1 \rightarrow 2} = \frac{2 \cos \theta_1 \sin \theta_2}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \quad (6.6)$$

Dans ces relations, l'indice 1 correspond aux grandeurs du milieu dans lequel se propage l'onde incidente, et l'indice 2 à celles du milieu dans lequel se propage l'onde transmise. Dans le cas général, le facteur de transmission en puissance se déduit de la relation suivante :

$$T^{1 \rightarrow 2} = (t^{1 \rightarrow 2})^2 \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} \quad (6.7)$$

Pour notre calcul de la puissance harmonique, nous devons donc tenir compte du facteur de transmission de l'onde de pompe sur le dioptre air/verre correspondant à la face d'entrée de l'échantillon, ainsi que du facteur de transmission de l'onde de second harmonique sur le dioptre verre/air de sortie de l'échantillon. Ces deux coefficients s'écrivent respectivement :

$$T_{\omega_0}^{a \rightarrow v} = (t^{a \rightarrow v})^2 \frac{n_{\omega_0} \cos \theta_i}{\cos \theta_e} \quad (6.8)$$

$$T_{2\omega_0}^{v \rightarrow a} = (t^{v \rightarrow a})^2 \frac{\cos \theta_e}{n_{2\omega_0} \cos \theta_i} \quad (6.9)$$

où la lettre a désigne l'air et la lettre v , le verre.

La puissance harmonique étant proportionnelle au carré de la puissance de pompe, le coefficient de transmission en flux total pour la puissance doublée s'écrit sous la forme de l'équation 6.10, pour les états de polarisation p et s :

$$T(\theta_i) = (T_{\omega_0}^{a \rightarrow v})^2 T_{2\omega_0}^{v \rightarrow a} = \begin{cases} T_p(\theta_i) & \text{si l'onde de pompe est polarisée } p \\ T_s(\theta_i) & \text{si l'onde de pompe est polarisée } s \end{cases} \quad (6.10)$$

où $T_p(\theta_i)$ et $T_s(\theta_i)$ s'écrivent :

$$T_p(\theta_i) = \frac{n_{\omega_0}}{n_{2\omega_0}} \left[\frac{\sin(2\theta_e) \cdot \sin(2\theta_i)}{\sin^2(\theta_e + \theta_i) \cdot \cos^2(\theta_e - \theta_i)} \right]^3 \quad (6.11)$$

$$T_s(\theta_i) = \frac{n_{\omega_0}}{n_{2\omega_0}} \left[\frac{\sin(2\theta_e) \cdot \sin(2\theta_i)}{\sin^2(\theta_e + \theta_i)} \right]^3 \quad (6.12)$$

L'évolution du coefficient de transmission $T(\theta_i)$ est tracée en fonction de l'angle externe θ_e sur la courbe 6.3 pour les états de polarisation p et s de l'onde de pompe. Cette

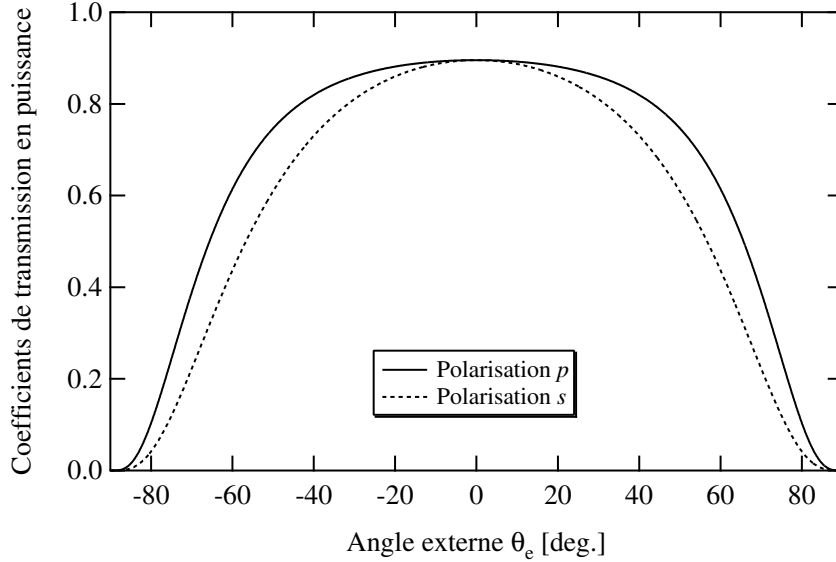


FIG. 6.3: Evolution du facteur de transmission en fonction de l'angle externe du faisceau de pompe sur l'échantillon, pour les états de polarisation p et s , respectivement en traits pleins et pointillés.

figure nous montre qu'environ 90% de la puissance harmonique est transmise en incidence nulle, quelle que soit la polarisation de l'onde de pompe. En revanche, sa transmission passe sous 50% lorsque l'angle externe devient supérieur à environ 65° pour une onde incidente polarisée p et 56° pour une polarisation s .

6.2.4 Cas des faisceaux gaussiens

L'analyse de la génération de second harmonique a été faite jusqu'ici en supposant un modèle d'ondes planes monochromatiques. Or, en pratique, les faisceaux utilisés ont une distribution transverse gaussienne et la question de connaître l'effet de la diffraction de tels faisceaux sur les processus non-linéaires se pose alors. Dans le cas de nos expériences, le faisceau gaussien issu d'un laser Nd :YAG impulsif est focalisé sur l'échantillon avec un rayon de ceinture (ou "waist") w_0 d'environ $80 \mu\text{m}$. La forme temporelle des impulsions délivrées peut, elle aussi, être considérée comme gaussienne. Leur durée Δt prise à $1/e$ est typiquement de l'ordre de 200 ns. Il est donc nécessaire de réécrire l'expression de $I_{2\omega_0}(\theta_i)$

donnée par l'équation 6.4 en tenant compte de ces propriétés particulières du faisceau de pompe. Les faisceaux gaussiens sont caractérisés, entre autres, par leur longueur de Rayleigh z_0 , définie par la relation [53] :

$$z_0 = \frac{\pi n_{\omega_0} w_0^2}{\lambda_p} \quad (6.13)$$

où λ_p est la longueur d'onde du faisceau laser de pompe. Expérimentalement, z_0 correspond à la distance sur laquelle la section transverse du faisceau double par rapport à sa valeur au "waist". Dans notre cas où l'épaisseur non-linéaire est petite devant z_0 , les dimensions de l'onde gaussienne peuvent être supposées constantes, et il suffit donc de remplacer l'amplitude de l'onde plane $A_0^{\omega_0}$ par l'amplitude locale et instantanée de l'onde gaussienne $A_0^{\omega_0}(x, y, t)$. Cette approximation n'est valable qu'en supposant également que les dispersions de l'impulsion et de son temps de groupe peuvent être négligées dans la couche non-linéaire, ce qui est vrai dans le cas de nos échantillons. L'amplitude de l'onde de pompe s'écrit alors :

$$A_0^{\omega_0}(x, y, t) = A_0^{\omega_0} e^{-\frac{x^2}{w_{0x}^2} + \frac{y^2}{w_{0y}^2}} e^{-\frac{t}{\sqrt{2}\Delta t}} \quad (6.14)$$

où w_{0x} et w_{0y} représentent les rayons de ceinture minima dans les directions respectives (Ox) et (Oy). La lame étant inclinée d'un angle θ_e par rapport à la direction de propagation du faisceau de pompe, w_{0y} correspond au rayon de ceinture w_0 de l'onde gaussienne, alors que w_{0x} est relié à w_0 par la relation $w_{0x} = \frac{\cos \theta_e}{\cos \theta_i} w_0$.

Il est alors possible de calculer la puissance optique instantanée de l'onde de pompe :

$$P_{\omega_0}(t) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 n_{\omega_0} c \iint_{\text{surf}} \left[A_0^{\omega_0}(x, y, t) \right]^2 dx dy = \frac{1}{2} I_{\omega_0} \pi w_{0x} w_{0y} e^{-\left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2} \quad (6.15)$$

En remarquant que le rayon de ceinture et la durée des impulsions de l'onde harmonique sont divisés par $\sqrt{2}$ par rapport à ceux de l'onde de pompe, la puissance de l'onde de second harmonique prend la forme :

$$P_{2\omega_0}(t) = \frac{1}{4} I_{2\omega_0} \pi w_{0x} w_{0y} e^{-2\left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2} \quad (6.16)$$

En utilisant la relation 6.4, elle s'écrit :

$$P_{2\omega_0}(\theta_i, t) = \frac{\omega_0^2}{2c^3 \varepsilon_0 n_{2\omega_0} n_{\omega_0}^2} \frac{P_{\omega_0}(t)^2}{\pi w_{0x} w_{0y}} T(\theta_i) \tan^2 \theta_i \left| \int_0^L \chi_{33}^{(2)}(Z) e^{j \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos \theta_i}} dZ \right|^2 \quad (6.17)$$

D'autre part, l'énergie U_{ω_0} d'une impulsion lumineuse à la pulsation ω_0 est reliée à sa puissance crête $P_{\omega_0}^c$ par la relation suivante :

$$U_{\omega_0} = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{\omega_0}(t) dt = P_{\omega_0}^c \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2} dt = P_{\omega_0}^c \sqrt{\pi} \Delta t \quad (6.18)$$

En utilisant les équations 6.17 et 6.18, la puissance crête des impulsions harmoniques prend la forme suivante :

$$P_{2\omega_0}^c(\theta_i) = \frac{\omega_0^2}{2c^3 \varepsilon_0 n_{2\omega_0} n_{\omega_0}^2} \frac{P_{\omega_0}^c{}^2}{\pi w_{0x} w_{0y}} T(\theta_i) \tan^2 \theta_i \left| \int_0^L \chi_{33}^{(2)}(Z) e^{j \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos \theta_i}} dZ \right|^2 \quad (6.19)$$

L'intégrale de cette relation représente la transformée de Fourier $C(f)$ du profil de la non-linéarité d'ordre deux $\chi_{33}^{(2)}(Z)$, où la fréquence spatiale f est définie par la relation 6.20 :

$$f = \pm \left| \frac{\Delta k}{2\pi \cos \theta_i} \right| \quad (6.20)$$

La fréquence spatiale f est ainsi la variable conjuguée de la position Z sous la surface anodique de l'échantillon polé.

6.3 Dispositif expérimental de caractérisation par la méthode des franges de Maker

6.3.1 Schéma du montage

Le dispositif expérimental permettant la mesure de la puissance de l'onde harmonique deux est schématisé sur la figure 6.4. Le faisceau de pompe à la longueur d'onde λ_p de $1.064 \mu\text{m}$ est issu d'un laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ (Yttrium Aluminium Garnet dopé au néodyme) Q-déclenché fonctionnant en régime impulsif, de taux de répétition de 1 kHz et dont les impulsions ont une largeur à mi-hauteur d'environ 200 ns, pour une puissance moyenne de l'ordre de 0.3 W. Le faisceau est de forme gaussienne et correspond au mode TEM_{00} de la cavité laser. La puissance crête de l'onde fondamentale délivrée est donc de l'ordre de 2 kW. La puissance moyenne du laser de pompe est mesurée grâce à un mesureur de puissance thermique disposée sur son trajet. L'impulsion du laser de pompe est détectée grâce à une photodiode InGaAs située derrière le miroir arrière de la cavité laser et elle est visualisée sur un oscilloscope numérique Lecroy 9350AM. Une moyenne prise sur typiquement 1000 impulsions permet de mesurer la largeur à mi-hauteur moyenne des

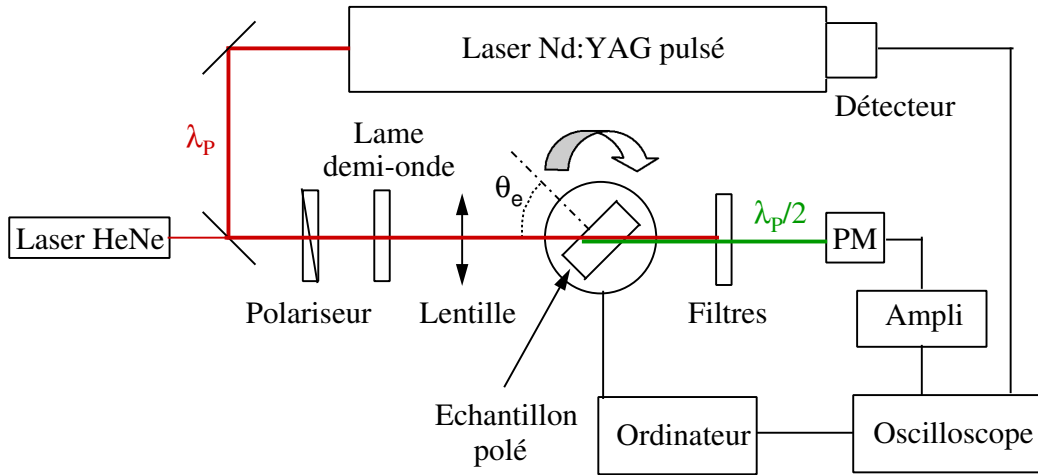


FIG. 6.4: Schéma du dispositif expérimental de caractérisation par la méthode des franges de Maker.

impulsions de l'onde fondamentale. La radiation laser est linéairement polarisée à l'aide d'un polariseur de GLAN, et une lame demi-onde permet de choisir entre les états de polarisation p ou s . Le faisceau est ensuite focalisé sur la face d'entrée de la lame polée avec un rayon de ceinture w_0 de $80 \mu\text{m}$, par une lentille de 23 cm de distance focale, de façon à ce que la face anodique de l'échantillon sous laquelle se trouve la couche non-linéaire soit rencontrée en premier par le faisceau incident. L'échantillon est placé sur une table de rotation motorisée de façon à faire varier l'angle d'incidence de l'onde de pompe sur sa face d'entrée. L'onde harmonique deux générée à la longueur d'onde de 532 nm est alors séparée du faisceau de pompe par un système de filtres adaptés (filtre passe bas ayant une longueur d'onde de coupure inférieure à $1.064 \mu\text{m}$, filtre interférentiel passe bande centré sur 532 nm) et elle est détectée par un tube photomultiplicateur préalablement calibré. Le courant électrique délivré traverse une résistance de $1 \text{ k}\Omega$ aux bornes de laquelle est mesurée la tension correspondante. Celle-ci est ensuite amplifiée puis visualisée sur l'oscilloscope numérique. Une moyenne sur 1000 impulsions nous permet de déterminer la valeur de la tension correspondant à la puissance crête des impulsions harmoniques.

Par ailleurs, un laser HeNe ($\lambda_{\text{HeNe}} = 632.8 \text{ nm}$) dont le faisceau est confondu avec celui du laser YAG de pompe permet de visualiser le trajet de ce dernier et ainsi de simplifier les procédures d'alignement de l'expérience.

Ce dispositif expérimental nous permet donc de mesurer l'évolution de la puissance crête de l'onde doublée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de pompe sur l'échantillon polé.

6.3.2 Calibration du tube photomultiplicateur

Comme l'indique l'équation 6.19, la détermination de la fonction $\chi_{33}^{(2)}(Z)$ nécessite la connaissance précise des puissances crêtes de pompe et de second harmonique P_{ω}^c et $P_{2\omega}^c$. La première grandeur peut être obtenue aisément à partir de la formule suivante :

$$P_{\omega}^c = \frac{\overline{P_{\omega}}}{r_{\text{ep}}\sqrt{\pi}\Delta t} \quad (6.21)$$

où $\overline{P_{\omega}}$ désigne la puissance moyenne déterminée avec le mesureur de puissance (avec une précision relative de 5%), r_{ep} est le taux de répétition du laser et Δt est la durée à mi-hauteur des impulsions de l'onde fondamentale.

La mesure de la puissance crête de l'onde doublée est plus délicate, puisqu'elle est inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle de l'onde de pompe pour un verre polé. Il est donc nécessaire de calibrer soigneusement le tube photomultiplicateur utilisé pour cette mesure. Pour cela, un cristal de KTiOPO_4 (KTP) est placé sur le trajet du faisceau de pompe, de façon à vérifier les conditions d'accord de phase. La puissance harmonique moyenne générée, de l'ordre de quelques dizaines de mW, peut alors être connue à l'aide du mesureur de puissance. Un système de filtres de densité connus à 532 nm est utilisé de façon à atténuer l'onde harmonique créée, et à générer ainsi des signaux électriques de l'ordre de grandeur de ceux observés avec un échantillon polé sur l'oscilloscope. Il est alors possible, pour chaque valeur de densité optique, de connaître la valeur de la puissance harmonique moyenne $\overline{P_{2\omega}}$ correspondant à la tension V mesurée à l'oscilloscope. La loi obtenue est du type $V = \alpha_c \cdot \overline{P_{2\omega}}$. On en déduit que la réponse du détecteur est linéaire, dans la gamme de puissances harmoniques étudiées.

Le seuil de détection de la chaîne de mesure de la puissance de second harmonique est estimé à 6 pW. Si l'on considère un profil constant de $\chi^{(2)}$ localisé sur une épaisseur de 10 μm , le seuil de détection correspondant pour la non-linéarité d'ordre deux est de l'ordre de 10^{-4} pm/V. L'incertitude relative estimée sur cette mesure est de l'ordre de 15 %.

Afin de tester la validité de la calibration, nous avons comparé les courbes de franges de Maker expérimentales et théoriques enregistrées pour un cristal de quartz d'une épaisseur de 991 μm (découpé suivant l'axe z). Les caractéristiques du cristal utilisé sont les suivantes :

- les indices aux longueurs d'onde de 1.064 μm et 532 nm sont respectivement $n_\omega = 1.53411$ et $n_{2\omega} = 1.54688$ [54]
- le coefficient non-linéaire d'ordre deux effectif est $\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \chi_{11}^{(2)} \sin \theta_i (-4 \cos^2 \theta_i + 1)$ avec $\chi_{11}^{(2)} = 0.6 \text{ pm/V}$ [55]

Ces données nous permettent de calculer la puissance crête doublée théorique, d'après la formule 6.19. Elle est comparée à la puissance expérimentale déduite de la calibration du banc de mesure. Cette comparaison est illustrée sur la figure 6.5. Nous pouvons observer

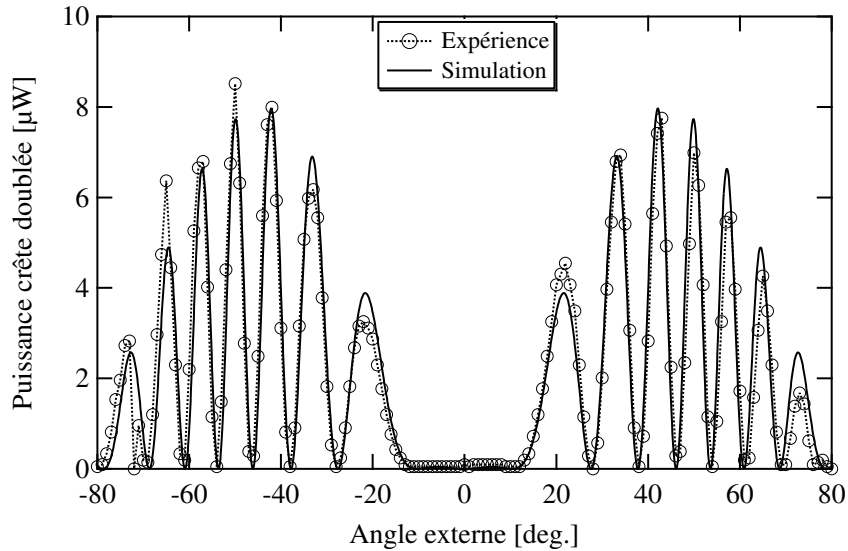


FIG. 6.5: Franges de Maker expérimentales (cercles reliés par des traits pointillés) et théoriques (trait plein) enregistrées avec le cristal de quartz. La puissance moyenne de pompe est de 274 mW et la durée des impulsions à mi-hauteur de 226 ns.

un bon accord entre les deux courbes, ce qui confirme la validité de la procédure de calibration, et en particulier la valeur du coefficient de conversion α_c entre la puissance crête doublée et la tension lue sur l'oscilloscope.

6.3.3 Limites de la méthode des franges de Maker en configuration classique

La principale limitation de cette méthode réside dans les effets d'interface causés par les dioptries air/verre et verre/air constitués par les deux faces de l'échantillon. En effet,

l'angle de propagation interne du faisceau harmonique est limité à 43.2° par la différence d'indice entre l'air et le verre. De plus, toujours à cause de cette différence d'indice, les coefficients de transmission en flux lumineux obtenus à partir des formules de Fresnel sont élevés aux grands angles externes (voir figure 6.3). De ce fait, la puissance harmonique chute rapidement pour les angles externes supérieurs à typiquement 60° . Ce phénomène est illustré sur la figure 6.6, sur laquelle sont tracées les franges de Maker calculées en tenant compte des effets d'interface (traits pointillés) et en s'en affranchissant (trait plein). Pour le calcul, l'épaisseur de la couche non-linéaire est prise égale à $10 \mu\text{m}$ et le coefficient $\chi^{(2)}$ est homogène sur cette épaisseur. En pratique, il s'avère impossible de déterminer

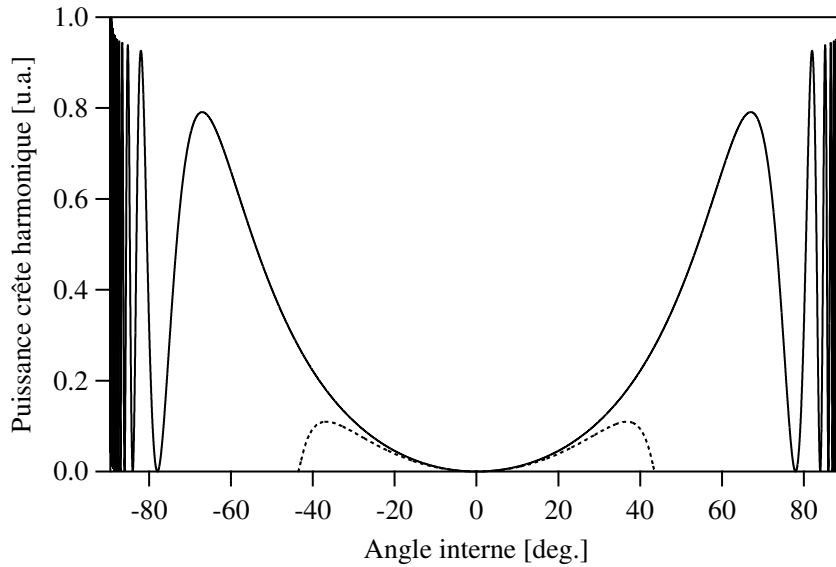


FIG. 6.6: Franges de Maker calculées en s'affranchissant des coefficients de transmission (trait plein) et en les prenant en compte (traits pointillés), pour un coefficient $\chi^{(2)}$ constant sur une épaisseur non-linéaire de $10 \mu\text{m}$.

l'épaisseur de la couche non-linéaire optiquement active lorsqu'aucune frange de Maker complète n'est observée. Il est pour cela indispensable que l'onde harmonique parcoure une distance au moins égale à $2L_c$, c'est à dire que l'épaisseur non-linéaire doit être au moins égale à $2L_c \cos \theta_i = 35 \mu\text{m}$ pour un angle θ_i maximal de 43.2° . L'épaisseur non-linéaire dans le cas des verres de silice polés étant en général inférieure à $20 \mu\text{m}$ [15,27,56–58], il est donc impossible de la déterminer précisément à partir de l'examen des franges de Maker. Il est même difficile dans certains cas de donner l'ordre de grandeur de l'épaisseur non-linéaire. Par exemple, sur la figure 6.7(b) sont représentées les courbes de franges de Maker simulées pour les profils tracés sur la figure 6.7(a). Nous pouvons alors remarquer que, pour

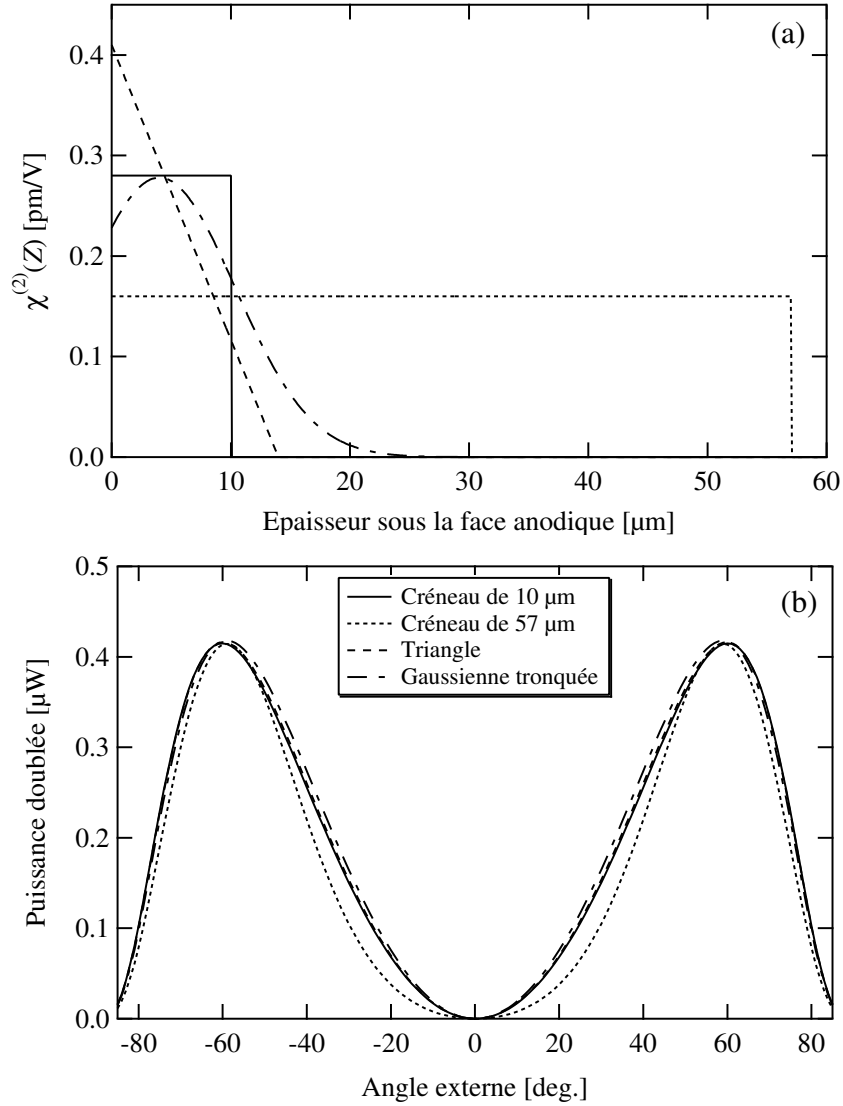


FIG. 6.7: (a) Profils du coefficient $\chi^{(2)}$ rencontrés dans la littérature, et (b) franges de Maker simulées correspondantes.

un profil constant, les courbes de franges de Maker sont très proches pour des épaisseurs non-linéaires de 10 μm et 57 μm . Par ailleurs, il apparaît, dans cette configuration, que la forme du profil de la non-linéarité n'est pas déterminable avec la méthode des franges de Maker, puisque l'allure des courbes est sensiblement la même pour tous les profils de la figure 6.7(a) bien que les caractéristiques de la non-linéarité (épaisseur, amplitude, forme) soient très différentes [58]. Expérimentalement, il serait donc impossible de trancher entre l'un ou l'autre de ces profils. Des études complémentaires sont donc indispensables pour lever l'indétermination sur les grandeurs à caractériser.

6.4 Amélioration du montage expérimental par l'utilisation de lentilles hémisphériques

6.4.1 Principe de la méthode

La première amélioration significative de la méthode des franges de Maker intervient en 1997. L'adjonction de prismes sur les deux faces de l'échantillon permet d'augmenter significativement la longueur d'interaction du faisceau laser de pompe avec la non-linéarité du second ordre [59, 60]. En l'absence de prismes, celle-ci est limitée par l'angle de réfraction limite de l'interface air/verre de l'échantillon et par les pertes de Fresnel aux angles importants. L'adjonction de prismes permet donc d'augmenter l'angle interne de propagation du faisceau dans l'échantillon à environ 85° (à comparer avec 43° sans les prismes). L'utilisation de lentilles hémisphériques [61, 62] ou hémicylindriques [63] en remplacement des prismes permet d'atteindre des angles internes encore plus élevés (environ égaux à 89°), ce qui permet la mesure d'épaisseurs non-linéaires plus faibles. Les lentilles hémisphériques permettent de plus de s'affranchir des effets d'ellipticité du faisceau laser à l'entrée du système. C'est cette technique qu'il a été choisi de mettre en œuvre au laboratoire [61, 62]. Les lentilles sont faites de BK7, et leur indice de réfraction n_b est égal

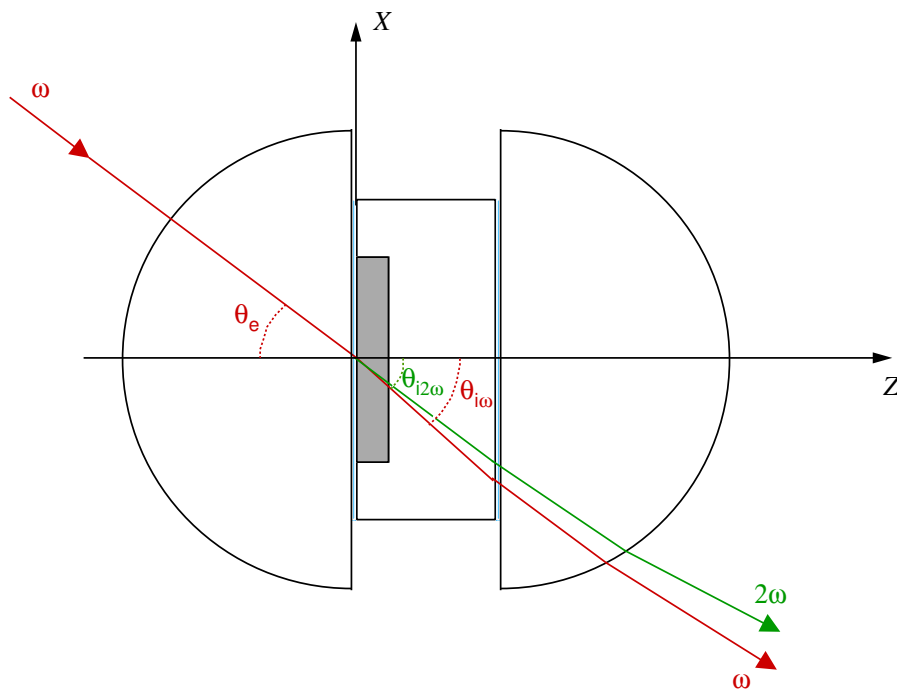


FIG. 6.8: Schéma du système constitué de l'échantillon polé placé entre deux lentilles hémisphériques.

à 1.50669 à la longueur d'onde λ_p de 1.064 μm . Une fine pellicule de liquide adaptateur d'indice est placée entre les faces planes des lentilles et l'échantillon afin de s'affranchir des effets d'interface.

6.4.2 Améliorations issues de l'utilisation de lentilles hémisphériques

L'indice des lentilles et de l'échantillon étant très proches aux longueurs d'onde de travail, l'angle interne de propagation du faisceau est environ égal à l'angle externe d'incidence sur la lame, comme illustré sur la figure 6.9. L'examen de la courbe représentée

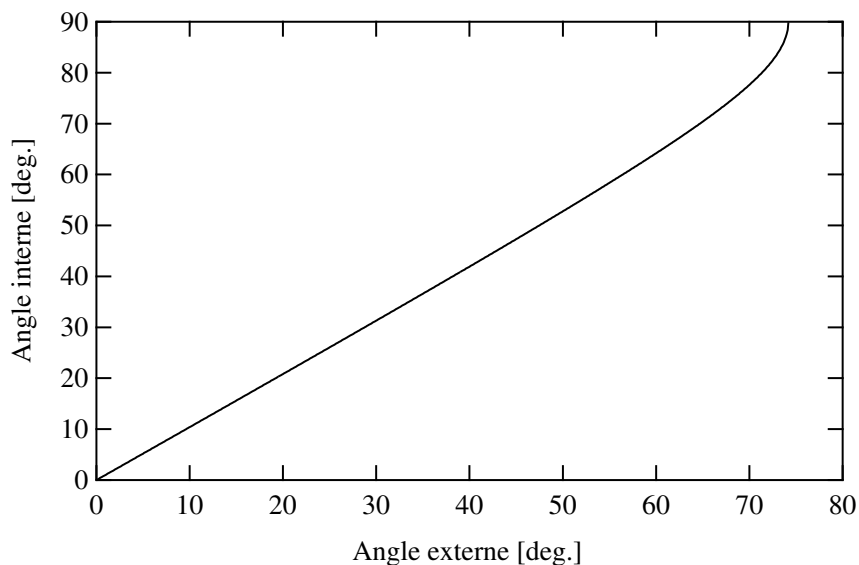


FIG. 6.9: Evolution de l'angle interne en fonction de l'angle externe du faisceau de pompe lorsque l'échantillon polé est placé entre deux lentilles hémisphériques.

sur la figure 6.9 nous montre qu'il est alors possible, sous certaines conditions concernant la géométrie de l'échantillon, d'atteindre des angles internes proches de 90° , et donc d'observer la première frange de Maker complète pour des épaisseurs non-linéaires plus faibles que lorsque les lentilles ne sont pas utilisées. Par ailleurs, comme le faisceau de pompe arrive toujours avec une incidence normale sur la première demi-sphère, les pertes en transmission calculées à partir des coefficients de Fresnel restent limitées à leur valeur en incidence nulle. Un exemple de courbe obtenue théoriquement avec les lentilles hémisphériques est présentée sur la figure 6.10 pour une épaisseur non-linéaire de 10 μm . Plusieurs franges complètes sont alors observées, lorsque le coefficient $\chi^{(2)}$ est constant.

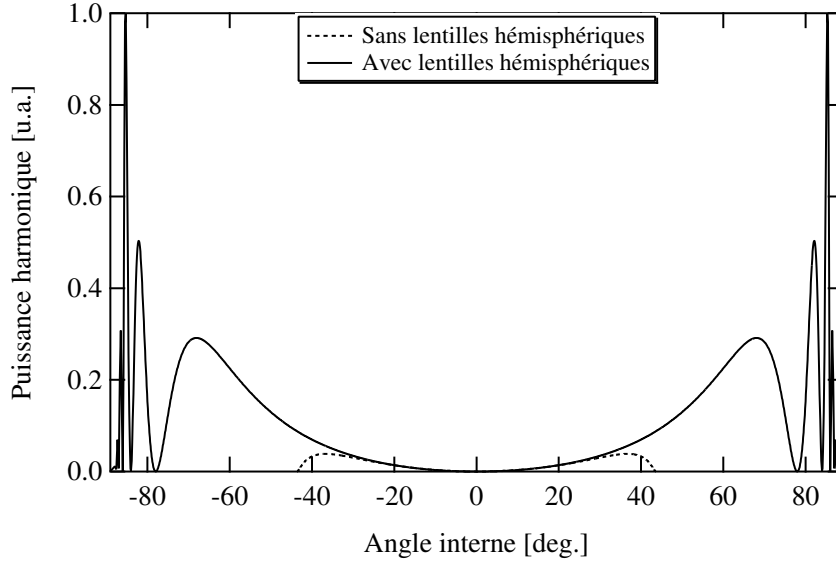


FIG. 6.10: Franges de Maker théoriques obtenues avec et sans lentilles hémisphériques (respectivement en trait plein et pointillé) pour une couche non-linéaire de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur et un coefficient $\chi^{(2)}$ constant.

6.4.3 Limites de la méthode

Bien que l'utilisation de lentilles hémisphériques améliore significativement l'efficacité de la caractérisation par la méthode des franges de Maker, certains inconvénients importants subsistent lorsque l'on cherche à caractériser des verres polés.

Tout d'abord, la propagation du faisceau laser avec un angle interne élevé dans l'échantillon polé nécessite une homogénéité spatiale parfaite de la non-linéarité sur chaque plan parallèle à la surface de l'échantillon. Les électrodes utilisées lors du processus de poling mesurent typiquement 1 cm^2 , si bien que la non-linéarité est induite sur une surface équivalente. Or le processus de poling ne permet pas de garantir que les caractéristiques de la non-linéarité soient exactement constantes sur la totalité de cette surface. La mesure de la puissance harmonique aux angles internes importants peut donc être altérée par ce phénomène, ce qui constitue un inconvénient important puisque c'est souvent pour les angles internes supérieurs à 75° qu'est observé le premier minimum de la puissance doublée.

D'autre part, l'angle interne maximal qu'il est possible d'atteindre dépend de la géométrie de l'échantillon, et en particulier de son épaisseur. En effet, pour mesurer la puissance de l'onde harmonique deux, il est nécessaire qu'elle ressorte du système par la deuxième

lentille hémisphérique. Or, lorsque l'angle interne est important, il est possible que le faisceau sorte du système par la tranche de l'échantillon, comme illustré sur la figure 6.11, suivant l'épaisseur et le diamètre de l'échantillon. Les échantillons que nous utilisons sont

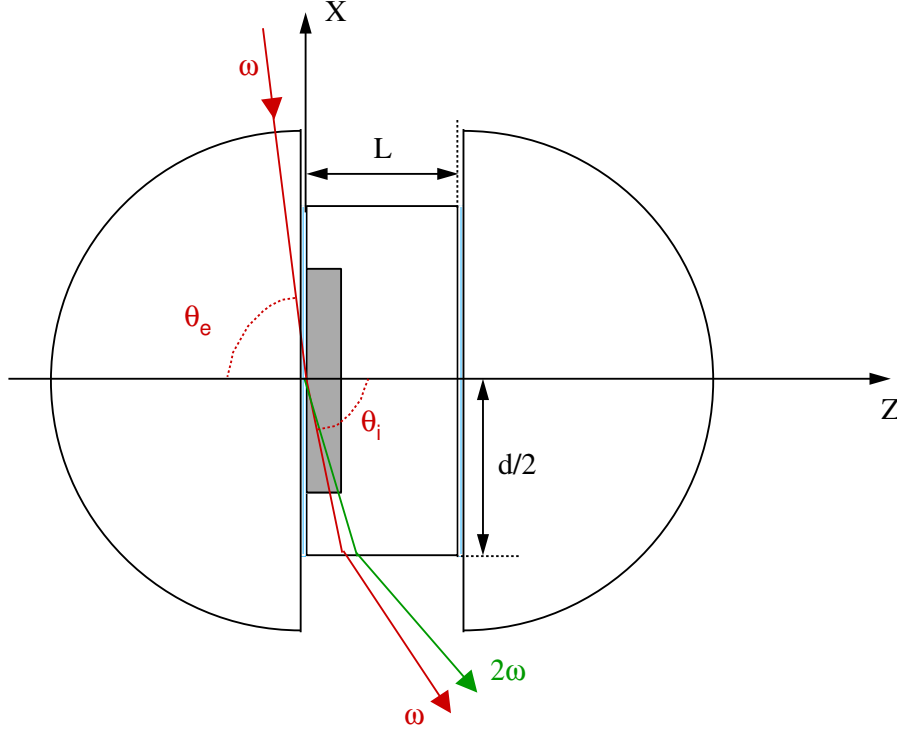


FIG. 6.11: Illustration de la sortie possible des faisceaux par la tranche de l'échantillon lorsque l'angle d'incidence du laser de pompe sur la lame est élevé.

des disques de diamètre d égal à 22 mm, typiquement. L'angle interne maximal θ_i^{\max} qu'il est possible d'atteindre sans que le faisceau ne sorte de l'échantillon par la tranche est donné par la relation suivante :

$$\theta_i^{\max} = \arctan\left(\frac{d}{2L}\right) \quad (6.22)$$

où L désigne l'épaisseur totale de l'échantillon.

L'évolution de θ_i^{\max} est représentée en fonction de l'épaisseur L de l'échantillon sur la figure 6.12(a), pour un diamètre d'échantillon d de 22 mm. L'angle interne maximal θ_i^{\max} qu'il est possible d'atteindre nous permet de calculer l'épaisseur non-linéaire minimale w_{\min} qu'il est possible de déterminer, c'est à dire l'épaisseur non-linéaire minimale pour laquelle une frange de Maker complète peut être observée à l'aide des lentilles hémisphériques. La quantité w_{\min} est donnée par la formule 6.23 :

$$w_{\min} = 2L_c \cos \theta_i^{\max} \quad (6.23)$$

Son évolution est tracée en fonction de l'épaisseur d'échantillon sur la figure 6.12(b), pour un diamètre d'échantillon d de 22 mm. L'examen des courbes de la figure 6.12 nous montre

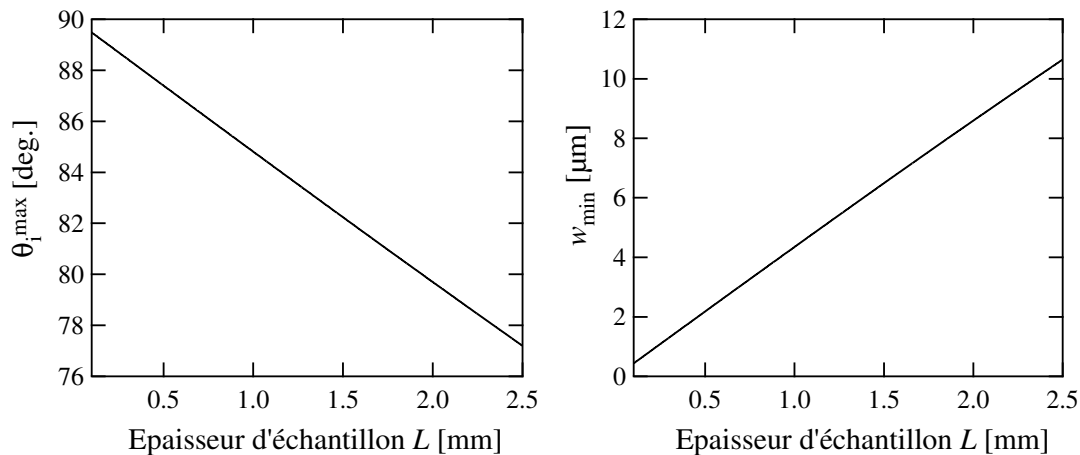


FIG. 6.12: (a) Angle interne maximal θ_i^{\max} qu'il est possible d'atteindre dans l'échantillon et (b) épaisseur non-linéaire minimale w_{\min} nécessaire pour observer le premier minimum d'intensité de l'onde harmonique, en fonction de l'épaisseur totale d'échantillon L . Les simulations sont effectuées pour un diamètre d'échantillon d de 22 mm.

que la résolution de cette méthode dépend de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, pour un échantillon de 500 μm d'épaisseur, il est possible d'atteindre un angle interne de 87.4° , ce qui permet de mesurer au mieux une épaisseur non-linéaire de 2.2 μm , dans le cas où le profil de la non-linéarité est constant. Lorsque l'épaisseur de l'échantillon est de 2 mm, ces valeurs passent à respectivement 79.7° et 8.6 μm .

Par ailleurs, l'inconvénient le plus important de cette méthode améliorée à l'aide de lentilles hémisphériques réside dans le fait que le profil de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est déterminé par une méthode empirique d'essais et d'erreurs. En effet, l'évolution de la puissance de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence θ_e sur le matériau permet d'obtenir des informations sur la distribution $\chi^{(2)}(Z)$ grâce à la relation 6.19. En réalité, le problème d'inversion qui se pose consiste à déterminer cette fonction $\chi^{(2)}(Z)$ à partir de la relation suivante :

$$C(f) = \int_0^L \chi^{(2)}(Z) e^{j \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos \theta_i}} dZ \quad (6.24)$$

où $C(f)$ représente la transformée de Fourier de la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ et la fréquence spatiale f est donnée par la relation 6.20.

Expérimentalement, la mesure de la puissance harmonique crête nous permet de mesurer le module au carré de la fonction $C(f)$, comme le montre la formule 6.19. C'est donc uniquement le spectre de l'amplitude de la transformée de Fourier de la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ qui peut être connu. Comme cette mesure ne permet pas la détermination de la phase de $C(f)$, il n'est généralement pas possible d'inverser la formule 6.19 afin de retrouver de façon unique le profil de la non-linéarité d'ordre deux $\chi^{(2)}(Z)$. Il est ainsi nécessaire d'utiliser une méthode empirique d'essais successifs. Elle consiste à poser *a priori* différentes lois d'évolution de $\chi^{(2)}$ en fonction de Z et à choisir parmi ces fonctions celle qui conduit à une courbe théorique, représentant l'évolution de la puissance crête de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence, qui se rapproche le plus de la réalité expérimentale. Cette méthode n'est donc pas univoque puisque la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ solution de l'équation 6.19 n'est pas unique dans certains cas [62]. De plus, elle est insensible aux changements de signe éventuels du coefficient $\chi^{(2)}$ dans la couche non-linéaire. Enfin, la précision sur la mesure de l'épaisseur non-linéaire w est estimée à $\pm 1 \mu\text{m}$ [49], lorsque $w > w_{\min}$.

Chapitre 7

Méthodes de caractérisation proposées dans la littérature

7.1 Attaque chimique à l'acide fluorhydrique

En 1996, W. Margulis *et al.* ont proposé une nouvelle méthode de mesure de l'épaisseur de la couche non-linéaire [56]. Elle consiste à attaquer la surface anodique, sous laquelle est induite la couche non-linéaire, par une solution d'acide fluorhydrique. Simultanément à l'attaque chimique, la surface cathodique de l'échantillon est illuminée par le faisceau d'un laser He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm), avec une incidence proche de la normale. Les deux faisceaux réfléchis par les deux faces de l'échantillon se recouvrent ainsi spatialement, donnant naissance à une figure d'interférence qui est enregistrée au cours du temps. Au fur et à mesure de l'attaque, l'épaisseur de l'échantillon diminue, si bien que la différence de chemin optique entre les deux faisceaux réfléchis évolue continûment. Le signal d'interférence détecté présente alors des oscillations dont la période dépend du taux d'attaque (épaisseur enlevée par unité de temps) de l'échantillon. L'épaisseur de verre enlevée pendant une période correspond alors à une demi-longueur d'onde du faisceau laser dans le milieu ($\lambda/2n$, n désignant l'indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde λ). Or, d'après Carlson *et al.*, la présence d'une région dépeuplée dans le verre altère le taux d'attaque de l'acide fluorhydrique [41]. L'épaisseur de la couche dépeuplée correspond alors à l'épaisseur enlevée à partir de laquelle se produit une modification du taux d'attaque. Elle est ainsi déterminée avec une résolution de l'ordre de la centaine de nanomètres.

En 1997, Lesche *et al.* ont montré que cette méthode permettait en plus de déterminer la distribution spatiale du champ électrique induit dans la couche dépeuplée [64]. Ils ont

en effet montré expérimentalement que le taux d'attaque ρ de l'acide fluorhydrique sur le verre dépendait du champ électrique E présent dans le matériau. En tenant compte de l'orientation partielle des molécules HF dans le champ électrique, ils ont développé un modèle permettant d'expliquer ce résultat via la relation 7.1 suivante :

$$\rho(E) = 2x \frac{e^x}{e^x - e^{-x}} \quad (7.1)$$

où x est proportionnel au champ électrique via $x = \alpha E$. Le coefficient α est estimé à $(1.26 \pm 0.05) \times 10^{-9}$ m/V pour les verres de silice.

Cependant, cette méthode ne permet pas de déterminer la distribution spatiale de la non-linéarité d'ordre deux, mais celle du champ électrique présent dans la couche dépeuplée, via la mesure du taux d'attaque et l'utilisation de la formule 7.1. Elle suppose donc que la non-linéarité d'ordre deux provient uniquement d'un mécanisme de rectification de la susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$ par un champ électrique créé par migration cationique, et exclut ainsi tout mécanisme éventuel d'orientation dipolaire. De plus, cette méthode suppose que le taux d'attaque n'est affecté que par la présence d'un champ électrique, ce qui n'est *a priori* pas évident. Enfin, la détermination de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ ne peut se faire via la formule 4.10 qu'à condition de supposer que le $\chi^{(3)}$ est constant dans toute la couche non-linéaire.

Suite à la publication de ces résultats, Alley *et al.* ont proposé une méthode d'attaque chimique transverse à la direction de poling (donc du champ électrique induit) [26]. Pour cela, ils ont coupé un échantillon polé en deux parties afin d'en attaquer chimiquement la tranche. Une observation de la partie attaquée de l'échantillon au microscope à force atomique permet une visualisation spatialement résolue de la couche non-linéaire, puisque, là aussi, la présence d'un champ électrique altère le taux d'attaque de l'acide sur l'échantillon.

7.2 Franges de Maker en géométrie non-colinéaire

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'efficacité de la technique des franges de Maker pouvait être améliorée en plaçant l'échantillon polé entre deux lentilles héli-

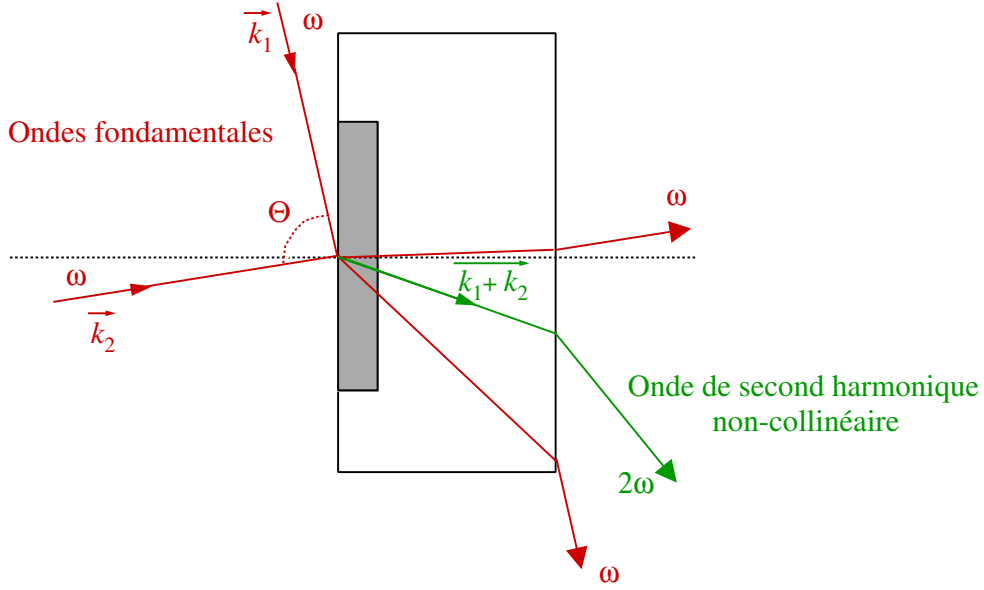


FIG. 7.1: Représentation schématique de la naissance d'un faisceau harmonique non-collinéaire à partir de deux faisceaux fondamentaux séparés d'un angle Θ . Les champs harmoniques colinéaires ne sont pas représentés par souci de clarté de la figure.

sphériques. La longueur d'interaction du faisceau de pompe avec la non-linéarité d'ordre deux permet alors de s'approcher, voire de dépasser la valeur de la longueur de cohérence du processus (égale à $24 \mu\text{m}$).

En 2000, Faccio *et al.* ont proposé une méthode permettant de réduire la longueur de cohérence du processus. Il s'agit d'une expérience de génération de second harmonique en géométrie non-collinéaire, qui est en fait une variante de la méthode des franges de Maker [65]. Elle est basée sur le fait que deux champs fondamentaux, d'amplitudes A_1^ω et A_2^ω séparés d'un angle Θ se rencontrant dans une non-linéarité d'ordre deux donnent naissance à une polarisation du second ordre $P^{2\omega}$ donnée par la relation suivante :

$$P^{2\omega} \propto \chi_{\text{eff}}^{(2)} [(A_1^\omega)^2 + (A_2^\omega)^2 + A_1^{\omega*} A_2^\omega + A_1^\omega A_2^{\omega*}] \quad (7.2)$$

Ainsi, les deux premiers termes, de vecteurs d'onde respectifs $\vec{2k}_1$ et $\vec{2k}_2$, génèrent deux ondes de second harmonique quasiment colinéaires aux ondes fondamentales transmises, alors que le troisième terme, de vecteur d'onde égal à $\vec{k}_1 + \vec{k}_2$, est à l'origine d'une onde harmonique non-collinéaire, comme illustré sur la figure 7.1. Le désaccord de phase entre les ondes de pompe et harmonique est ainsi artificiellement accru, si bien que la longueur de cohérence L_c du processus diminue lorsque l'angle Θ augmente. Elle devient inférieure

à $2 \mu\text{m}$ lorsque $\Theta = 90^\circ$, à comparer avec $24 \mu\text{m}$ en géométrie colinéaire, c'est-à-dire avec $\Theta = 0^\circ$. L'épaisseur non-linéaire minimale qu'il est possible de mesurer (égale à $2L_c \cos \theta_i$) est alors de l'ordre de $3 \mu\text{m}$ en géométrie non-colinéaire (avec $\Theta = 90^\circ$), à comparer avec $35 \mu\text{m}$ en géométrie colinéaire.

Contrairement à la méthode consistant à utiliser des lentilles hémisphériques dans laquelle la longueur d'interaction du faisceau de pompe avec la non-linéarité d'ordre deux est augmentée, cette technique consiste à diminuer la longueur de cohérence du processus de façon à la rendre inférieure à l'épaisseur non-linéaire. Cependant, dans les deux cas, le but est de rendre l'épaisseur la couche non-linéaire active supérieure à la longueur de cohérence. Bien que la mise en place expérimentale semble plus aisée avec cette méthode, le problème d'inversion de la relation de transformée de Fourier 6.19 se pose donc toujours pour la détermination précise du profil de la non-linéarité d'ordre deux.

7.3 Transformée de Fourier inverse

Comme nous l'avons vu au chapitre 6, le signal harmonique enregistré lors de l'expérience des franges de Maker est proportionnel au module au carré de l'amplitude de la transformée de Fourier du profil de la non-linéarité $\chi^{(2)}(Z)$. Par conséquent, cette mesure ne permet pas la détermination de la phase de la transformée de Fourier, et celle-ci ne peut être mesurée de manière directe. Il est ainsi impossible d'inverser la transformée de Fourier de l'équation 6.19 afin de retrouver le profil de la non-linéarité d'ordre deux de façon unique. Cependant, les informations de phase manquantes peuvent être obtenues en enregistrant les franges de Maker de deux couches non-linéaires collées l'une contre l'autre [66,67]. En effet, dans ce cas, les signaux provenant des deux échantillons (notés A et B) interfèrent de telle façon que les informations de phase des transformées de Fourier des deux non-linéarités puissent être extraites des courbes de frange de Maker.

Notons $C_A(f)$ et $C_B(f)$ les transformées de Fourier respectives des profils non-linéaires des échantillons A et B utilisés pour enregistrer les franges de Maker. Lorsque les deux échantillons sont accolés l'un à l'autre, le signal harmonique enregistré est alors propor-

tionnel à :

$$|C_A(f) + C_B(f)|^2 = |C_A(f)|^2 + |C_B(f)|^2 + 2 |C_A(f)| |C_B(f)| \cos(\phi_A - \phi_B) \quad (7.3)$$

ϕ_A et ϕ_B désignant respectivement la phase de $C_A(f)$ et $C_B(f)$.

En tournant l'échantillon B de 180° par rapport à l'échantillon A (face pour face), le signe de sa non-linéarité de B est inversé, si bien que le signal enregistré lors de l'expérience des franges de Maker est maintenant proportionnel à $|C_A(f) - C_B(f)|^2$. Le résultat de la soustraction des signaux mesurés dans les deux configurations précédentes est alors proportionnel à :

$$|C_A(f) + C_B(f)|^2 - |C_A(f)|^2 - |C_B(f)|^2 = 4 |C_A(f)| |C_B(f)| \cos(\phi_A - \phi_B) \quad (7.4)$$

Cependant, la détermination de la phase $\phi_A - \phi_B$ reste délicate puisque la fréquence spatiale f donnée par la formule 6.20 n'est pas accessible de $-\infty$ à $+\infty$. En effet, sa valeur minimale est limitée par l'angle interne θ_i de 0° , ce qui rend impossible sa connaissance entre 0 et $\Delta k/2\pi$.

Les fréquences spatiales manquantes dans le spectre de $C(f)$ peuvent être retrouvées par plusieurs méthodes.

La première consiste à représenter le signal des franges de Maker normalisées en transformée de Fourier multiplié par k^2 (voir les références [66] ou [50] pour plus de détails), puis à extrapoler la courbe obtenue jusque $k = 0$. La seconde consiste à utiliser le principe que la totalité du spectre de la transformée de Fourier d'une fonction entière peut être reconstruite à partir de la connaissance de portions limitées de son spectre. Ceci est possible en utilisant le principe de continuité analytique, c'est-à-dire en extrapolant la transformée de Fourier d'intervalles de fréquences connus vers les intervalles inconnus. La méthode utilisée pour cela est basée sur l'utilisation de l'algorithme itératif de Papoulis-Gerchberg [67].

Une fois la totalité des fréquences spatiales déterminées, le profil de la non-linéarité d'ordre deux est alors déduit par une transformée de Fourier inverse, soit par une méthode d'essais et d'erreurs [66], soit par un algorithme itératif [67].

Cependant, les résultats expérimentaux obtenus dans les références [67–71] sont en désaccord avec la plupart des résultats publiés dans la littérature scientifique. En effet, les profils de $\chi^{(2)}$ obtenus dans des verres d’Infrasil™ polés dans des conditions classiques s’étendent jusqu’à environ $40 \mu\text{m}$ sous la surface anodique, avec un changement de signe à environ $5 \mu\text{m}$. Or, la plupart des observations expérimentales effectuées à l’aide de différentes techniques montrent une épaisseur non-linéaire localisée sur $10 \mu\text{m}$ [58]. De plus, les profils non-linéaires obtenus avec les méthodes des références [67–71] ne sont expliqués par aucun modèle microscopique et sont en désaccord avec la condition de chute de potentiel nul entre les deux faces de l’échantillon après poling, démontrée expérimentalement dans la référence [72]

Afin de mettre en évidence et de comprendre les phénomènes microscopiques à l’origine de la présence d’une susceptibilité du second ordre dans les verres, il est nécessaire de caractériser de façon très précise les échantillons polés, en terme d’amplitude du coefficient $\chi^{(2)}$, de forme du profil $\chi^{(2)}(Z)$ et d’épaisseur w de la couche non-linéaire optiquement active. Nous avons donc été amenés à développer une nouvelle méthode de caractérisation permettant la détermination simultanée de ces trois paramètres avec une résolution bien meilleure que celle obtenue avec les techniques précédemment décrites. Cette nouvelle méthode fait l’objet du troisième chapitre de cette partie.

Chapitre 8

Méthode de reconstruction du profil de la susceptibilité du second ordre avec une résolution submicrométrique

8.1 Principe de la méthode

Comme nous le montre la formule 6.19, la puissance crête de l'onde de second harmonique varie en fonction de la longueur d'interaction $L_{\text{int}} = L/\cos\theta_i$ du faisceau de pompe avec la non-linéarité d'ordre deux. Expérimentalement, pour faire varier cette longueur d'interaction L_{int} , on fait varier l'angle de propagation θ_i du faisceau de pompe dans la couche non-linéaire. C'est la méthode dite des franges de Maker que nous avons présentée précédemment [51]. La méthode que nous proposons ici consiste à déterminer l'évolution de la puissance de l'onde harmonique lorsque L_{int} varie pour un angle de propagation θ_i fixe. Pour cela, nous utilisons une propriété particulière de la silice, qui est de se dissoudre dans l'acide fluorhydrique (HF), comme nous l'avons vu dans la première partie de ce mémoire. La puissance de l'onde harmonique deux est alors enregistrée au cours du temps pour un angle d'incidence fixe du faisceau de pompe, pendant que l'échantillon à caractériser est attaqué chimiquement par une solution d'acide fluorhydrique. La mesure de l'épaisseur de verre enlevée par l'acide se fait en temps réel par la méthode interférométrique développée par W. Margulis *et al.* en 1996 [56]. Ces mesures nous permettent de déduire l'évolution de la puissance harmonique $P_{2\omega_0}(Z)$ en fonction de la profondeur Z dans la couche non-linéaire, avec une résolution inférieure à la longueur d'onde. Le profil de la susceptibilité $\chi^{(2)}(Z)$ est ensuite reconstruit pas à pas à l'aide d'un algorithme itératif [73].

8.2 Détermination expérimentale de l'évolution de la puissance de second harmonique dans la couche non-linéaire

8.2.1 Dispositif expérimental

Le montage utilisé pour la mesure de la puissance harmonique deux est semblable au banc de caractérisation de la méthode des franges de Maker. Il est représenté sur la figure 8.1. En particulier, le laser de pompe et la chaîne de détection sont identiques à ceux décrits précédemment pour l'expérience des franges de Maker. Cependant, la disposition de l'échantillon à caractériser doit être adaptée à l'attaque chimique. Nous utilisons pour

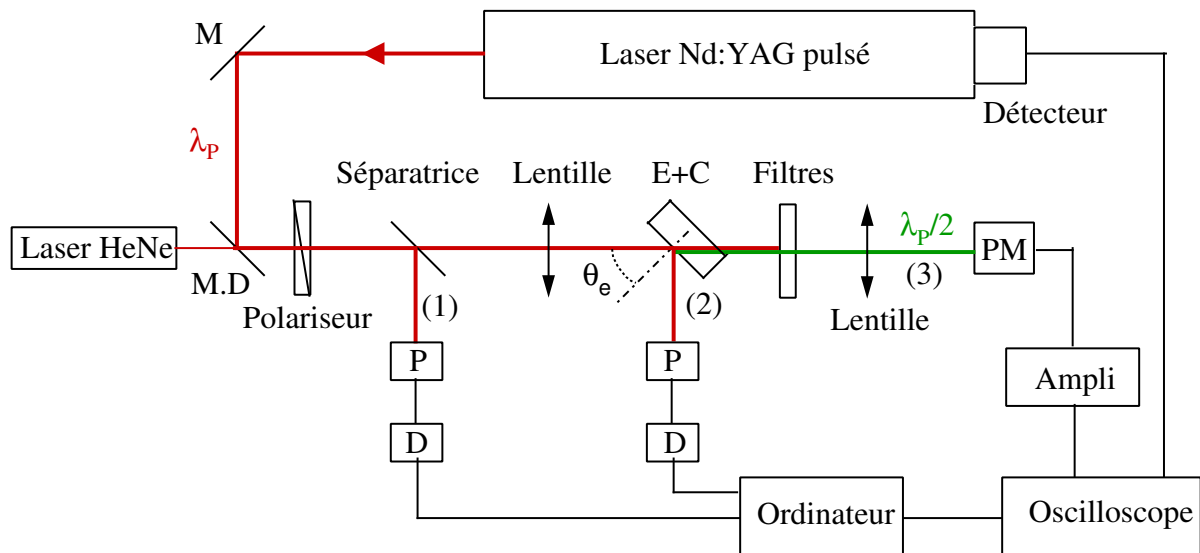


FIG. 8.1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour mesurer la puissance du second harmonique pendant que l'échantillon est attaqué par une solution d'acide fluorhydrique. Ce montage permet également de déduire l'épaisseur enlevée en temps réel. M : miroir, M.D : miroir dichroïque, P : photodiode, D : détection synchrone, E+C : échantillon polé + cuve. (1) Mesure de la puissance de pompe, (2) mesure de l'épaisseur enlevée, (3) détection de la puissance doublée.

cela une cuve de plexiglas transparente, dont l'une des faces est percée d'un trou. La surface anodique de l'échantillon à caractériser est collée contre la face percée, de façon à placer une partie de la surface polée sur le trou. C'est donc cette surface de l'échantillon qui est en contact avec l'acide contenu par la cuve. Sur le banc de mesure, cette dernière est placée de telle façon que le faisceau de pompe arrive avec un angle $\theta_e \neq 0$ sur l'échantillon (voir figure 8.1), et qu'il passe par le trou percé dans la cuve.

Par ailleurs, comme le montre la formule 6.19, la puissance harmonique est proportionnelle au carré de la puissance de pompe. Il est donc nécessaire de mesurer cette dernière tout au long de l'expérience, afin de s'affranchir des effets de fluctuation éventuels du laser de pompe. Pour cela, une lame séparatrice est placée sur le trajet du faisceau sonde, de façon à recueillir une fraction de sa puissance sur une photodiode calibrée (voir figure 8.1).

8.2.2 Dispositif de mesure de l'épaisseur de verre enlevée au cours de l'attaque chimique

Au cours de l'attaque chimique, le verre est rongé et l'épaisseur de l'échantillon varie continûment. Il est important de connaître l'épaisseur enlevée avec une bonne précision de façon à déterminer le profil de la non-linéarité avec la même résolution. Nous utilisons pour cela le principe de la méthode interférométrique proposée par W. Margulis *et al.* [56]. Lors de l'attaque, le faisceau laser YAG est focalisé sur l'échantillon polé. Une partie du

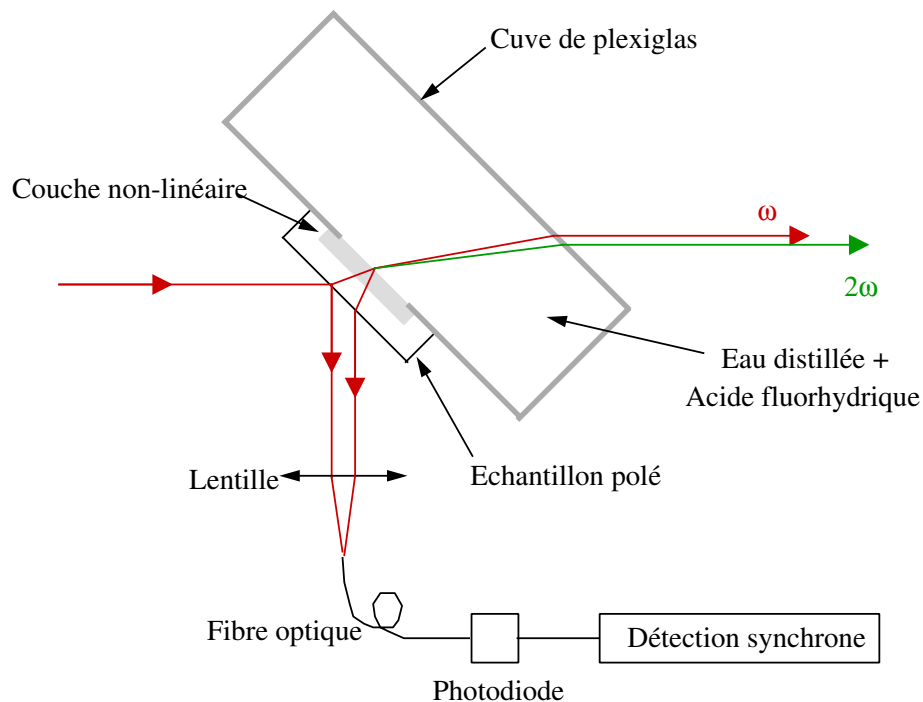


FIG. 8.2: Schéma représentant l'échantillon collé sur la cuve et le trajet des faisceaux permettant la mesure de l'épaisseur enlevée.

faisceau est transmise par le système échantillon + cuve, donnant naissance à l'onde de second harmonique lors de la traversée de la couche non-linéaire. Deux réflexions produites par les dioptries air/verre et verre/eau+HF interfèrent dans le plan focal d'une lentille

convergente, comme illustré sur la figure 8.2. Une fibre optique standard (Corning SMF 28) placée au point de focalisation des deux réflexions fait office de filtre spatial. Ainsi, une partie de la figure d'interférences est détectée par la fibre au cours du temps et envoyée sur une photodiode (voir figure 8.2).

La différence de chemin optique δ entre les deux faisceaux réfléchis est donnée par la formule 8.1 :

$$\delta = 2nL \cos \theta_i + \frac{\lambda}{2} \quad (8.1)$$

où λ désigne la longueur d'onde de la radiation utilisée, n l'indice du matériau à cette longueur d'onde, L l'épaisseur totale de l'échantillon et θ_i l'angle de propagation du faisceau dans l'échantillon.

Lors de l'attaque chimique, la variation d'épaisseur de l'échantillon ΔL se traduit donc par une variation de différence de marche $\Delta\delta$. De ce fait, l'état d'interférence des deux faisceaux réfléchis varie de façon continue et l'intensité lumineuse détectée par la photodiode varie périodiquement. La période d'oscillation correspond à une variation de différence de marche $\Delta\delta$ égale à λ . Ainsi, nous pouvons en déduire que cette période correspond à une variation d'épaisseur ΔL de :

$$\Delta L = \frac{\lambda}{2n \cos \theta_i} \quad (8.2)$$

Afin de maximiser le contraste des franges enregistrées au cours du temps, il est nécessaire que les deux faisceaux réfléchis soient d'égale intensité. Pour cela, nous avons calculé le coefficient de réflexion de chaque faisceau sur les faces de l'échantillon. Lorsque le faisceau est polarisé p , ce coefficient R déduit des formules de Fresnel est donné par la formule 8.3, pour la réflexion à l'interface entre deux milieux 1 et 2 quelconques :

$$R = \left[\frac{\tan(\theta - \theta')}{\tan(\theta + \theta')} \right]^2 \quad (8.3)$$

où θ et θ' désignent respectivement les angles de propagation du faisceau dans les milieux 1 et 2.

Cette formule nous permet alors de déterminer directement le coefficient de réflexion R_1 du faisceau incident sur la première face de l'échantillon. Son évolution est représentée sur la figure 8.3 en traits pointillés en fonction de l'angle externe θ_e . Pour le second faisceau

réfléchi, nous devons tenir compte du coefficient de transmission à l'interface air/verre (première face de l'échantillon), puis du coefficient de réflexion à l'interface verre/eau+HF (deuxième face), et enfin du coefficient de transmission à l'interface verre/air (première face). Le coefficient de réflexion total R_2 du second faisceau réfléchi est alors déterminé à l'aide des relations 6.7 et 8.3. Son évolution angulaire est tracée en trait plein sur la figure 8.3. Les courbes représentées sur cette figure montrent que les deux faisceaux réfléchis ont

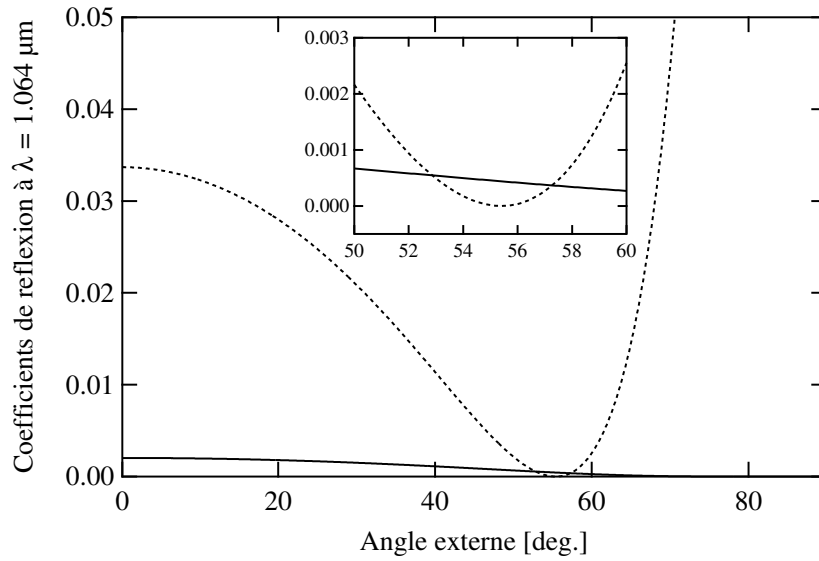


FIG. 8.3: Evolution des coefficients de réflexion R_1 et R_2 du faisceau incident sur les deux faces de l'échantillon en fonction de l'angle externe θ_e .

la même intensité pour des angles externes de 52.8° et 57.3° . La cuve sur laquelle est collé l'échantillon est donc placée de telle façon que le faisceau incident arrive sur l'échantillon avec l'un de ces deux angles externes.

Simultanément à la mesure d'épaisseur enlevée dans la zone polée, il est souvent utile de déterminer la variation d'épaisseur hors de cette zone. En effet, la présence d'un champ électrique dans le verre altère le taux d'attaque de l'acide fluorhydrique [56,64]. La mesure du taux d'attaque dans la zone polée permet donc de connaître la distribution spatiale du champ électrique [64]. La mesure de ce taux dans une zone non polée permet de s'affranchir des variations indésirables des conditions d'attaque qui ne sont pas dues à la présence du champ électrique (diminution de l'efficacité de l'acide par exemple). Nous utilisons pour cela un laser HeNe ($\lambda = 632.8$ nm) traversant un hacheur de faisceau qui est focalisé

sur l'échantillon avec un angle externe d'environ 17° par rapport à la normale¹. Comme expliqué précédemment, les deux faisceaux réfléchis sont également focalisés sur la face d'entrée d'une fibre optique. Une photodiode permet de recueillir le signal d'interférence à la sortie de la fibre et une détection synchrone est utilisée pour le mesurer.

8.2.3 Mesure de la puissance harmonique pendant l'attaque chimique d'un échantillon vitreux polé

Nous présentons ici les courbes expérimentales obtenues pour un échantillon polé et caractérisé par cette méthode. Le but est de présenter les données expérimentales nécessaires à la reconstruction du profil total de la susceptibilité $\chi^{(2)}$. L'échantillon utilisé ici est un verre d'Infrasil™, de $500\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Il a été polé durant 10 minutes à 290°C avec une tension de 4 kV appliquée à l'aide d'électrodes de silicium.

La courbe (a) de la figure 8.4 représente l'évolution de la puissance de second harmonique en fonction du temps d'attaque. Elle décroît de façon monotone et s'annule après 59 minutes d'attaque. Les courbes (b) et (c) représentent respectivement les signaux d'interférence du laser YAG et du laser HeNe, permettant de déduire l'épaisseur de verre enlevée respectivement dans la zone polée et dans la zone non polée. La période d'oscillation du signal d'interférence du laser HeNe est plus courte puisque d'une part, la longueur d'onde de ce laser est inférieure à celle du YAG (632.8 nm contre 1064 nm) et d'autre part, l'angle d'incidence du laser HeNe sur l'échantillon est inférieur à celui du laser YAG (17° contre 52.8°). Remarquons sur la figure 8.4(b) que le contraste diminue au cours du temps d'attaque. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que le taux d'attaque de l'acide sur la verre est affecté par la présence d'une région dépeuplée [41] et donc d'un champ électrique [56,64]. Dans ce cas, si la non-linéarité n'est pas parfaitement uniforme dans la zone polée, un léger dépoli se crée sur la surface en contact avec l'acide, causant une légère diffusion du faisceau réfléchi sur cette surface. Les intensités des deux faisceaux réfléchis sont alors différentes, ce qui entraîne la chute du contraste des franges. Ce phénomène n'est pas visible lorsque le signal d'interférence est enregistré dans la zone vierge (courbe (c) de la figure 8.4). D'autre part, nous pouvons observer que les franges se

¹La valeur de cet angle a été choisie pour une raison de commodité expérimentale.

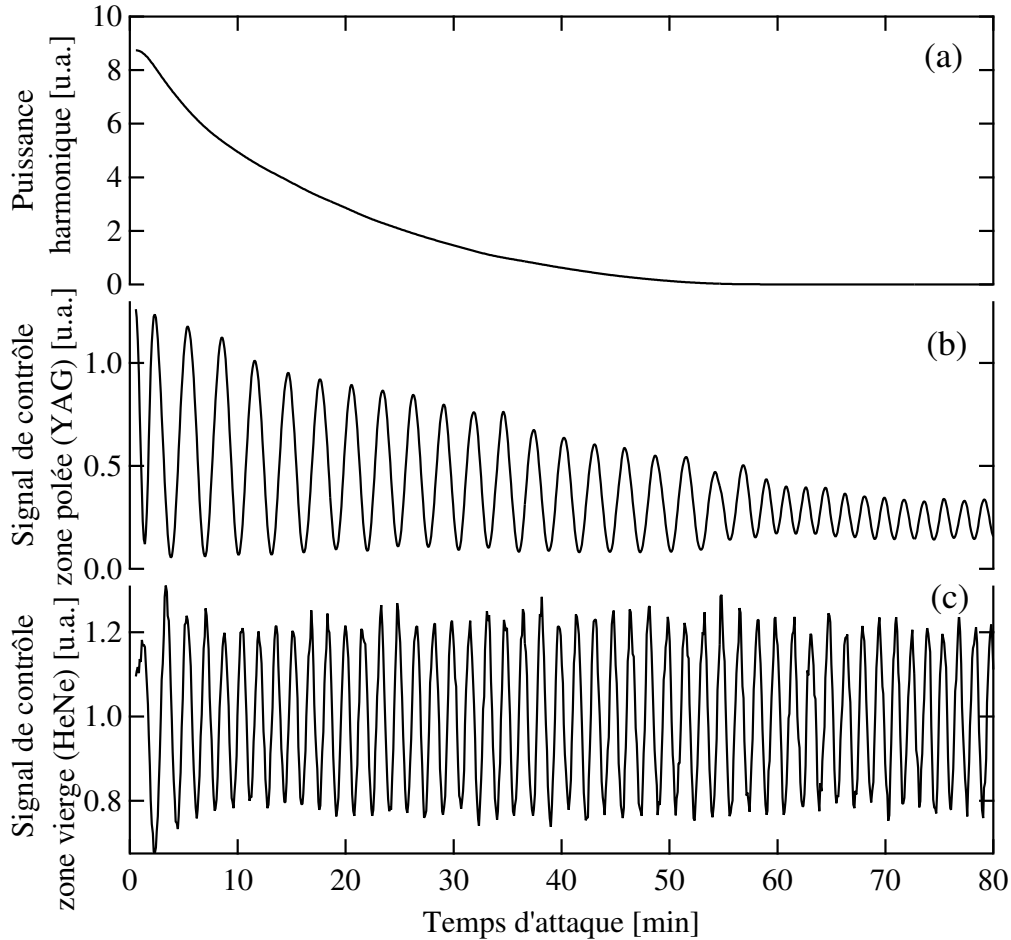


FIG. 8.4: (a) Evolution de la puissance de l'onde harmonique pendant l'attaque chimique. Signaux d'interférence créés par les deux réflexions du laser YAG dans la zone polée (b) et du laser HeNe dans la zone vierge (c).

resserrent après 59 minutes sur la courbe (b), ce qui correspond au temps à partir duquel la puissance harmonique devient nulle.

Les courbes (b) et (c) de la figure 8.4 nous permettent de déduire l'épaisseur enlevée au cours du temps dans la zone polée et dans la zone vierge. Ces courbes sont tracées sur la figure 8.5(a). La pente de la courbe tracée pour le verre vierge est constante, alors que celle obtenue pour la partie polée varie en fonction de l'épaisseur. Elle devient égale à celle du verre vierge après avoir enlevé environ $9 \mu\text{m}$ sous la surface. La dérivée de ces courbes nous donne le taux d'attaque de l'acide sur le verre, qui est représenté dans les deux cas sur la figure 8.5(b). Nous pouvons alors remarquer que le taux d'attaque de l'acide fluorhydrique est bien altéré par la présence de la non-linéarité [41,56,64]. La modification

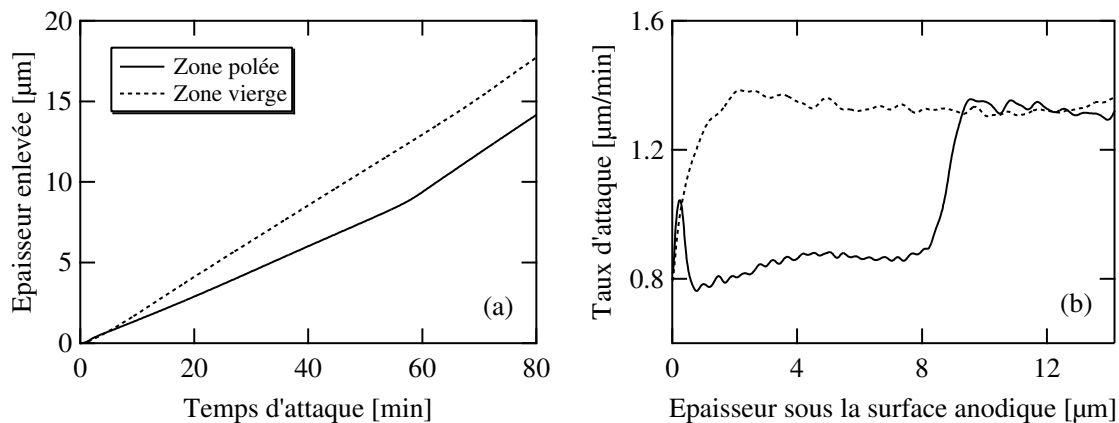


FIG. 8.5: (a) Épaisseur de verre enlevée lors de l'attaque chimique et (b) taux d'attaque en fonction de l'épaisseur, dans la zone polée (traits pleins) et dans la zone vierge (traits pointillés).

du taux d'attaque de la silice vierge dans les deux premiers microns sous la surface peut être due à la présence d'une couche hydratée parasite dans cette région [26, 28].

A partir des courbes des figures 8.4(a) et 8.5(a), il est possible de déterminer l'évolution de la puissance de second harmonique en fonction de l'épaisseur de verre enlevée, représentée sur la figure 8.6. La puissance de l'onde harmonique décroît lorsque l'épais-

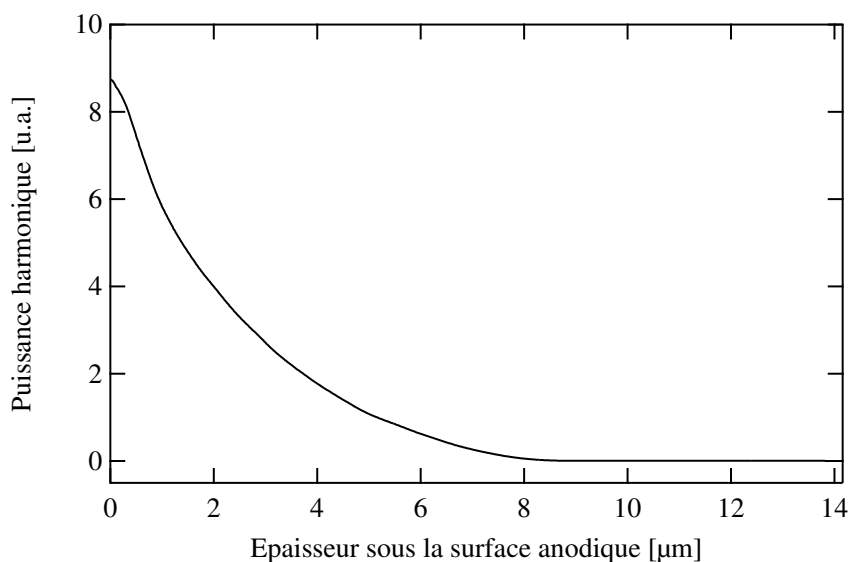


FIG. 8.6: Puissance harmonique en fonction de l'épaisseur sous la surface anodique de l'échantillon polé.

seur enlevée augmente, et s'annule à environ 9 μm sous la surface. C'est à partir de cette

courbe que la distribution spatiale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ peut être déterminée par la méthode que nous allons présenter dans la section suivante.

Expérimentalement, les mesures de la puissance harmonique ainsi que du signal de contrôle de l'épaisseur sont effectuées toutes les 5 secondes, ce qui correspond à une variation d'épaisseur de l'ordre de 50 nm. C'est donc avec cette résolution spatiale qu'est déterminée la variation de la puissance harmonique dans la couche non-linéaire.

8.3 Méthode de reconstruction du profil de $\chi^{(2)}(Z)$ connaissant $P_{2\omega}^c(Z)$

8.3.1 Hypothèses

Nous supposons que l'attaque chimique ne modifie pas la répartition de charges dans l'échantillon, donc qu'elle n'a aucune influence sur la distribution non-linéaire restante. De plus, nous admettons que la totalité de la couche non-linéaire a été attaquée lorsque la puissance du signal de second harmonique devient indétectable. Le seuil de détection du tube photomultiplicateur utilisé pour enregistrer la puissance harmonique a été estimé à environ 6 pW. Donc nous supposons que la non-linéarité du second ordre est inexistante lorsque la puissance détectée est inférieure à ce seuil.

8.3.2 Principe de la méthode de reconstruction

Nous avons montré précédemment que la puissance crête de l'onde harmonique deux générée par une épaisseur Z de silice polée était reliée au coefficient non-linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}(Z)$, par une relation de transformée de Fourier (équation 6.19).

Notre méthode de caractérisation consiste à déterminer la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ située sous l'intégrale de l'expression 6.19 par une reconstruction des valeurs prises par le coefficient $\chi^{(2)}$ dans des fines couches successives de l'épaisseur non-linéaire. Nous supposons alors que l'échantillon peut être discrétisé en fines couches dans lesquelles le coefficient $\chi^{(2)}$ peut être considéré comme constant. Cette approximation est évidemment d'autant plus valable que l'épaisseur des couches est faible. Une schématisation de la discrétisation de la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ est proposée sur la figure 8.7. Sur cette figure, $\chi_i^{(2)}$ est la valeur (considérée comme constante) prise par la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ dans la couche d'épaisseur $Z_{i+1} - Z_i$. L'abscisse Z_N représente la surface anodique de l'échantillon polé, et l'abscisse

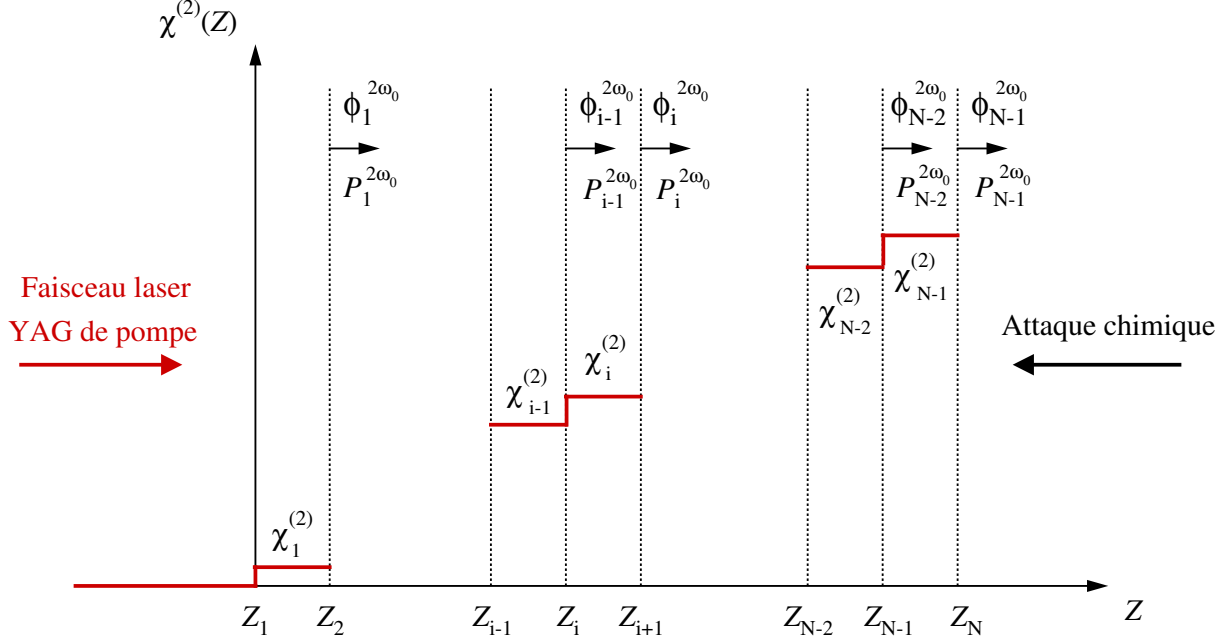


FIG. 8.7: Schéma expliquant le principe de discrétisation de la couche non-linéaire ainsi que les notations utilisées. Le coefficient non-linéaire $\chi^{(2)}$ est représenté en trait rouge.

Z_1 désigne le début de la couche non-linéaire dans l'échantillon. Dans ce cas, l'épaisseur totale de la couche non-linéaire w vaut $Z_N - Z_1$, et donc $\chi_i^{(2)} = 0$ quel que soit $Z_i < Z_1$ ou $Z_i > Z_N$. D'autre part, on note $P_i^{2\omega_0} = P_{2\omega_0}^c(Z_{i+1})$ et $\phi_i^{2\omega_0} = \phi^{2\omega_0}(Z_{i+1})$ respectivement la puissance et la phase de l'onde harmonique générée par l'épaisseur non-linéaire $Z_{i+1} - Z_1$ restante dans l'échantillon pendant l'attaque chimique.

8.3.3 Reconstruction de la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ par une méthode itérative

Considérons maintenant l'amplitude complexe $A_i^{2\omega_0}$ du signal de second harmonique à l'abscisse Z_{i+1} , définie par la relation $A_i^{2\omega_0} \cdot A_i^{2\omega_0*} = P_i^{2\omega_0}$. L'amplitude complexe $A_i^{2\omega_0}$ peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$A_i^{2\omega_0} = \sqrt{K(\theta)} \int_0^{Z_{i+1}} \chi^{(2)}(Z) e^{j\frac{\Delta k Z}{\cos\theta}} dZ = |A_i^{2\omega_0}| e^{j\phi_i} \quad (8.4)$$

Dans cette expression, le facteur $K(\theta)$ est donné par l'expression suivante :

$$K(\theta) = \frac{\omega_0^2}{2c^3 \varepsilon_0 n_{2\omega_0} n_{\omega_0}^2} \frac{P_{\omega_0}^c{}^2}{\pi w_{0x} w_{0y}} T(\theta) \tan^2 \theta \quad (8.5)$$

L'angle de propagation interne du faisceau dans l'échantillon est ici fixe lors de la caractérisation, et il est dorénavant noté θ pour éviter toute confusion avec l'indice de sommation i .

Comme nous l'avons expliqué auparavant, la méthode que nous proposons ici consiste à découper l'échantillon en fine couche dans lesquelles le coefficient $\chi^{(2)}(Z)$ est considéré comme étant constant. La fonction $\chi^{(2)}(Z)$ à déterminer sous l'intégrale de l'équation 8.4 s'écrit alors :

$$\chi^{(2)}(Z) = \sum_{k=1}^N \chi_k^{(2)} \quad (8.6)$$

La relation 8.4 nous donnant l'amplitude complexe $A_i^{2\omega_0}$ peut alors se réécrire sous la forme :

$$A_i^{2\omega_0} = \sqrt{K(\theta)} \sum_{k=1}^i \chi_k^{(2)} \int_{Z_k}^{Z_{k+1}} e^{j \frac{\Delta k Z}{\cos \theta}} dZ \quad (8.7)$$

Afin de simplifier les calculs, introduisons l'amplitude complexe normalisée u_i qui serait générée par la couche comprise entre les abscisses Z_i et Z_{i+1} si le coefficient $\chi_i^{(2)}$ y était égal à 1. Cette amplitude complexe normalisée contient ainsi les informations de phase et elle est donnée par la relation suivante :

$$u_i = \frac{A_i^{2\omega_0} - A_{i-1}^{2\omega_0}}{\chi_i^{(2)}} = \sqrt{K(\theta)} \int_{Z_i}^{Z_{i+1}} e^{j \frac{\Delta k Z}{\cos \theta}} dZ \quad (8.8)$$

Le calcul de l'intégrale du membre de droite de cette équation 8.8 nous permet de la réécrire sous la forme :

$$u_i = 2\sqrt{K(\theta)} \frac{\cos \theta}{\Delta k} \sin \left[\frac{\Delta k (Z_{i+1} - Z_i)}{2 \cos \theta} \right] e^{j \frac{\Delta k (Z_{i+1} + Z_i)}{2 \cos \theta}} \quad (8.9)$$

Nous pouvons alors reformuler l'expression 8.7 nous permettant de calculer l'amplitude $A_i^{2\omega_0}$ de l'onde harmonique générée à l'abscisse Z_{i+1} . Nous obtenons ainsi :

$$A_i^{2\omega_0} = \sum_{k=1}^i \chi_k^{(2)} u_k \quad (8.10)$$

Dans l'expression 8.10, c'est l'amplitude complexe normalisée u_i qui contient l'information de phase nécessaire à la reconstruction du profil. En effet, l'amplitude $A_i^{2\omega_0}$ de l'onde harmonique pouvant être mesurée expérimentalement, la détermination des coefficients $\chi_i^{(2)}$ successifs requiert la connaissance parfaite de l'amplitude complexe normalisée u_i .

Nous pouvons de plus remarquer que la détermination de la quantité u_i nécessite, en plus des paramètres expérimentaux, la seule connaissance des abscisses Z_i et Z_{i+1} .

Si l'on suppose maintenant que la phase de l'onde harmonique est égale à zéro à l'abscisse Z_1 , alors nous pouvons déduire de l'équation 8.9 la phase $\phi_i^{2\omega_0}$ de l'onde harmonique générée après l'abscisse Z_{i+1} . Elle s'écrit :

$$\phi_i^{2\omega_0} = \Delta k \frac{Z_i + Z_{i+1}}{2 \cos \theta} \quad (8.11)$$

La connaissance de u_1 et de l'amplitude complexe $A_1^{2\omega_0} = \pm \sqrt{P_1^{2\omega_0}}$ nous permettent alors de calculer la valeur du coefficient $\chi_1^{(2)}$ entre les abscisses Z_1 et Z_2 , via l'équation 8.10. Nous obtenons alors :

$$\chi_1^{(2)} = \pm \frac{\sqrt{P_1^{2\omega_0}}}{|u_1|} \quad (8.12)$$

Le signe de $\chi_1^{(2)}$ est alors choisi positif, si aucune information supplémentaire n'est disponible. Cependant, il est possible de montrer que $\chi^{(2)}$ est typiquement positif dans le cas d'échantillons de silice polée. En effet B. Lesche *et al.* ont montré que la valeur du taux d'attaque $\rho(Z)$ dépendait du signe du champ électrique présent dans le milieu [64]. En particulier, cette équipe a montré que pour un champ électrique $E(Z) > 0$, le taux d'attaque $\rho(Z)$ était inférieur à celui de la silice vierge. Comme le coefficient $\chi^{(2)}$ est directement proportionnel au champ électrique, ils en ont déduit que son signe était positif.

La détermination des coefficient $\chi_i^{(2)}$ dans toute la couche non-linéaire ($1 \leq i \leq N$) peut alors se faire par un calcul itératif. En effet, la relation 8.10 peut se réécrire sous la forme :

$$A_i^{2\omega_0} = \chi_i^{(2)} u_i + \sum_{k=1}^{i-1} \chi_k^{(2)} u_k = \chi_i^{(2)} u_i + A_{i-1}^{2\omega_0} \quad (8.13)$$

En injectant l'équation 8.13 dans la relation $P_i^{2\omega_0} = A_i^{2\omega_0} A_i^{2\omega_0*}$, nous obtenons alors le polynôme du second ordre suivant :

$$P_i^{2\omega_0} = P_{i-1}^{2\omega_0} + 2\chi_i^{(2)} |u_i| \sqrt{P_{i-1}^{2\omega_0}} \cos \left(\phi_{i-1}^{2\omega_0} - \Delta k \frac{Z_{i+1} + Z_i}{2 \cos \theta} \right) + \left(\chi_i^{(2)} \right)^2 |u_i|^2 \quad (8.14)$$

La valeur $\chi_i^{(2)}$ prise par la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ entre les abscisses Z_{i+1} et Z_i peut alors être calculée en fonction de la phase $\phi_{i-1}^{2\omega_0}$ accumulée par l'onde harmonique en Z_i , et des

puissances $P_i^{2\omega_0}$ et $P_{i-1}^{2\omega_0}$ mesurées expérimentalement aux abscisses respectives Z_{i+1} et Z_i . Cependant, la résolution de l'équation 8.14 aboutit à deux solutions $\chi_i^{(2)}$ de signes opposés. Si le taux d'attaque normalisé n'est pas disponible entre les abscisses Z_{i+1} et Z_i , alors le signe de $\chi_i^{(2)}$ est choisi de façon à ce que la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ soit dérivable dans l'intervalle $[Z_1, Z_N]$. Ce problème intervient lorsqu'il existe un changement de signe du coefficient $\chi^{(2)}$ dans la couche non-linéaire.

8.3.4 Exemple de profil de $\chi^{(2)}$ reconstruit à partir de données expérimentales

En appliquant cet algorithme de reconstruction aux données expérimentales présentées sur la courbe 8.6, nous obtenons alors le profil de la susceptibilité d'ordre deux induite. La résolution spatiale avec laquelle le profil est déterminé est de l'ordre de 50 nm. La distribution spatiale de la non-linéarité d'ordre deux ainsi reconstruite est montrée sur la figure 8.8. La valeur maximale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ de 0.6 pm/V est atteinte à

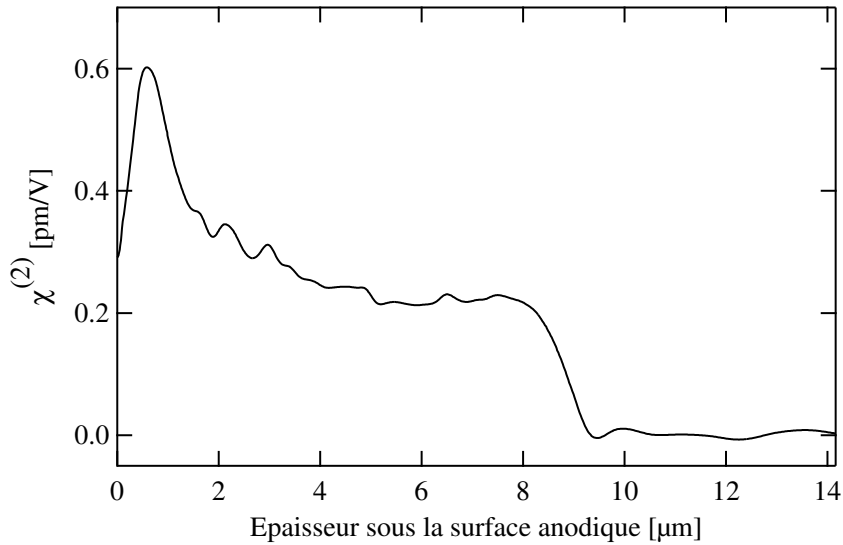


FIG. 8.8: Profil de susceptibilité $\chi^{(2)}(Z)$ reconstruit par la méthode itérative à partir des données expérimentales de la figure 8.6.

600 nm sous la surface de l'échantillon. Remarquons que ce maximum du coefficient $\chi^{(2)}$ correspond à un point d'inflexion sur la courbe (a) de la figure 8.6 représentant l'évolution de la puissance harmonique en fonction de l'épaisseur enlevée. Ensuite, l'amplitude du coefficient d'ordre deux décroît jusque environ 5 μm , puis elle est constante et égale à 0.2 pm/V jusque 8 μm . Enfin, elle chute rapidement et s'annule pour une épaisseur totale w de

9.35 μm . Remarquons que l'ordre de grandeur de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ obtenu correspond bien aux valeurs typiques de l'ordre de 1 pm/V (ou légèrement inférieures à 1 pm/V) publiées dans la littérature [15, 27].

8.4 Validation de la méthode de reconstruction après attaque chimique

Afin de tester la validité des méthodes d'attaque HF et de reconstruction du profil de $\chi^{(2)}$, nous avons au préalable enregistré une courbe de franges de Maker avec l'échantillon polé précédent. Il a pour cela été placé entre deux lentilles hémisphériques. Le profil de la susceptibilité d'ordre deux reconstruit pour cet échantillon (figure 8.8) nous permet de calculer les franges de Maker théoriques, à l'aide de la formule 6.19. Les données expérimentales et théoriques sont comparées sur la figure 8.9. Les deux courbes de cette

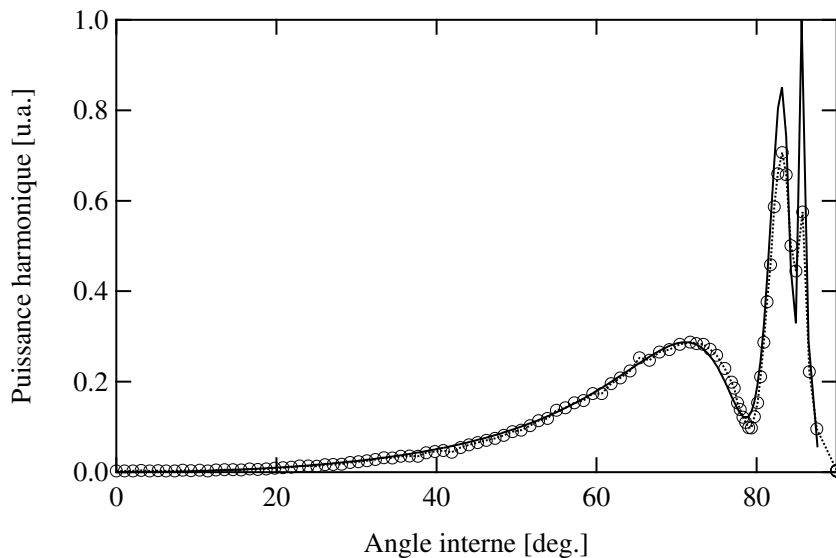


FIG. 8.9: Franges de Maker enregistrées expérimentalement (trait plein) et simulées pour le profil reconstruit de la figure 8.8 (cercles reliés par des traits pointillés).

figure sont en très bon accord. Les légères différences observées pour les angles internes supérieurs à 80° sont probablement dues au fait que la divergence du faisceau de pompe est importante pour de tels angles, si bien que la puissance de second harmonique (SH) crête détectée diminue. Cependant, les positions angulaires des maxima et des minima de la puissance doublée des deux courbes sont parfaitement superposés. Ces mesures prouvent ainsi que l'association des méthodes d'attaque chimique et de reconstruction constitue un

outil efficace pour caractériser les échantillon polés.

Cependant, l'inconvénient majeur de cette méthode est le fait qu'elle est destructive pour le composant polé.

Conclusion de la deuxième partie

Dans cette seconde partie du mémoire, nous avons présenté les avantages et les inconvénients des différentes méthodes permettant de caractériser les non-linéarités d'ordre deux créées artificiellement dans des échantillons vitreux. Nous nous sommes d'abord penchés sur la méthode de caractérisation la plus utilisée, à savoir celle des franges de Maker. Elle consiste à mesurer la puissance de l'onde harmonique deux en fonction de l'angle de propagation du faisceau de pompe dans l'échantillon. Cet angle de propagation interne peut être augmenté significativement en plaçant l'échantillon entre deux lentilles hémisphériques. Cependant, nous avons vu que d'importants inconvénients subsistaient quant à la détermination précise du profil de la non-linéarité d'ordre deux. Nous avons ensuite présenté les différentes méthodes de caractérisation proposées dans la littérature, ainsi que leurs limites. Enfin, nous avons proposé une méthode originale consistant à enregistrer la puissance harmonique durant une attaque chimique de la couche non-linéaire. La mesure interférométrique de l'épaisseur enlevée s'effectue en temps réel; elle permet ainsi de déterminer l'évolution de la puissance harmonique en fonction de l'épaisseur. Le profil de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est reconstruit pas à pas à l'aide d'un algorithme itératif. La résolution spatiale avec laquelle la distribution spatiale de la non-linéarité est connue est alors de l'ordre de 50 nm.

Troisième partie

Aspects dynamiques de la création et
de la stabilité d'une non-linéarité
d'ordre deux dans un verre de silice.
Expériences et modélisation

Les premières études concernant la création de non-linéarités d'ordre deux dans des matériaux vitreux au laboratoire ont été menées dans des fibres optiques à structure évidée [49, 74]. A cette époque, la valeur de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ créée dans le cœur de la fibre s'est avérée être d'un à deux ordres de grandeur inférieure à la valeur maximale de l'ordre de 1 pm/V publiée dans la littérature pour un verre de silice massif [15]. Afin de remédier à ce problème, l'équipe s'est alors penchée sur l'étude des matériaux massifs. Ceux-ci présentent en effet l'avantage de s'affranchir des problèmes liés à l'optique guidée, ainsi que de pouvoir tester de nombreux échantillons sans avoir à fabriquer de nouvelles fibres pour chaque expérience. Le but de cette étude sur les verres massifs était d'identifier les mécanismes microscopiques à l'origine de la non-linéarité d'ordre deux pour optimiser les conditions expérimentales et les paramètres géométriques des échantillons. L'application de ces résultats à la géométrie particulière des fibres optiques pourrait alors permettre d'augmenter la valeur de l'intégrale de recouvrement entre l'onde fondamentale et la susceptibilité d'ordre deux.

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord le montage expérimental permettant de créer une susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans un verre massif. Nous proposons également une liste (non exhaustive) des différents paramètres pouvant influencer sur la distribution spatiale et sur l'amplitude de la non-linéarité créée. Nous étudions ensuite la dynamique de création de la non-linéarité d'ordre deux dans un verre de silice commercial, ainsi que l'influence des paramètres épaisseur de l'échantillon et tension appliquée. Nous présentons également un modèle de migration de charges à deux porteurs nous permettant de rendre compte des résultats expérimentaux. Enfin, dans le chapitre 11, nous nous intéressons à la stabilité de la non-linéarité d'ordre deux, en réalisant des expériences de destruction thermique et en étudiant son vieillissement à température ambiante.

Chapitre 9

Dispositif expérimental de création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres de silice massifs par poling thermique

9.1 Présentation du dispositif expérimental

Les échantillons que nous avons utilisés sont constitués par des lames de verre à faces parallèles d'épaisseur comprise entre $100\ \mu\text{m}$ et $2\ \text{mm}$ et de diamètre de l'ordre de $20\ \text{mm}$. Le schéma du dispositif expérimental permettant d'appliquer un champ électrique statique sur un échantillon de ce type est représenté sur la figure 9.1. L'échantillon à traiter est

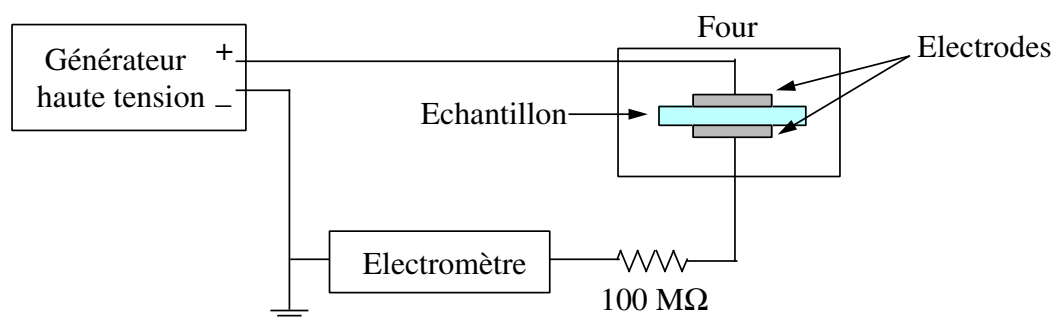


FIG. 9.1: Schéma du dispositif expérimental permettant d'appliquer un champ électrique intense à un échantillon vitreux chauffé.

placé entre deux électrodes afin de le soumettre à une tension élevée. Les électrodes sont constituées de substrats carrés (typiquement $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$) de silicium dopé aux ions bore (dopage p) d'épaisseur de $385\ \mu\text{m}$. Avant de placer la lame entre les électrodes, il est nécessaire de prendre quelques précautions de nettoyage. En effet, l'état de surface de la lame et des électrodes constitue un paramètre important qui conditionne l'homogénéité de la sus-

ceptibilité non-linéaire créée dans le matériau. La lame ainsi que les électrodes sont tout d'abord plongées dans une solution neutre, puis rincées sous un jet d'eau distillée. Elles sont ensuite placées dans un bécher contenant une solution d'alcool isopropylique puis celui-ci est placé dans une cuve à ultrasons. L'expérience montre qu'il est ainsi possible d'obtenir une répartition spatiale relativement homogène de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ [49].

Le dispositif électrique comporte une alimentation haute tension (Spellman S60) capable de fournir une différence de potentiel continue comprise entre 0 et 6 kV. Un pico-ampèremètre (Keithley 6514) monté en série après l'échantillon permet la lecture de l'intensité du courant qui traverse le circuit pendant le traitement de poling. L'anode du système est reliée au générateur de tension par l'intermédiaire d'un câble haute tension. La cathode est quant à elle reliée à l'ampèremètre par l'intermédiaire d'une résistance de 100 M Ω . Celle-ci permet de limiter le courant à quelques μA dans le cas où une décharge se produirait lors de l'application de la haute tension (claquage dans l'air entre les deux électrodes ou bris de l'échantillon). L'ensemble électrodes-échantillon est introduit dans un four thermostaté à l'aide d'un chariot mobile en translation. Le four (Thermolyne Tubefurnace 21100) permet de porter la lame à une température comprise entre la température ambiante et 1200°C. La température du four est contrôlée par un thermocouple introduit dans le four juste à côté de l'échantillon.

9.2 Paramètres expérimentaux dont est fonction la susceptibilité $\chi^{(2)}$

L'amplitude et la localisation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée par poling thermique sont fonction de nombreux paramètres expérimentaux, dont l'influence n'est à ce jour pas totalement maîtrisée.

9.2.1 Température T de poling

Elle constitue un paramètre de la cinétique de création de la non-linéarité d'ordre deux. En effet, la mobilité μ des porteurs de charges invoqués dans le mécanisme de migration de charges dépend de la température selon une loi d'Arrhénius lorsque celle-ci est inférieure à la température de transition vitreuse T_g [42]. Elle s'écrit ainsi sous la

forme :

$$\mu = \mu_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (9.1)$$

E_A désignant l'énergie d'activation des porteurs de charge mis en jeu et μ_0 étant une constante.

D'autre part, le coefficient de diffusion D des ions dans le matériau est, lui aussi, fonction de la température, comme le montre la relation de Nernst-Einstein :

$$D = \frac{k_B T \mu}{e} \quad (9.2)$$

Il est également relié à la mobilité donnée par l'équation 9.1.

Les équations 9.1 et 9.2 nous indiquent l'importance du paramètre température à la fois pour les phénomènes de conduction et de diffusion des porteurs de charges dans la matrice vitreuse.

9.2.2 Épaisseur d'échantillon L

Nous verrons dans la suite de cette partie que ce paramètre influe également sur la dynamique de formation de la non-linéarité puisque, lorsque L diminue, le champ électrique V_{app}/L existant dans l'échantillon au début du processus de poling (à $t = 0$) augmente.

9.2.3 Durée de poling t_P

Elle constitue un paramètre important puisqu'il a été rapporté dans la littérature qu'il existait un temps de poling optimal t_{opt} pour lequel la susceptibilité $\chi^{(2)}$ créée est maximale [27, 28]. La dynamique de création de la non-linéarité d'ordre deux est étudiée expérimentalement et théoriquement dans la suite de cette partie.

9.2.4 Tension appliquée V_{app}

Elle est généralement comprise entre 1 et 5 kV lors d'un traitement de poling thermique. La valeur du champ électrique appliqué V_{app}/L est limitée par celle du champ de claquage diélectrique de l'air entre les deux électrodes.

9.2.5 Nature des électrodes

Généralement, les électrodes utilisées afin d'appliquer la haute tension sont soit pressées contre l'échantillon (électrodes de silicium), soit déposées par évaporation contre le verre (Ag, Au, Al, etc...). Nous présentons dans la quatrième partie une étude concernant la nature des électrodes ainsi que leur concentration d'impuretés (bore et phosphore) dans le cas des électrodes de silicium pressées.

9.2.6 Composition chimique du verre

La concentration de porteurs mobiles influe directement sur la localisation et l'amplitude de la non-linéarité d'ordre deux. En particulier, l'amplitude du coefficient $\chi^{(2)}$ créé dans un verre de Suprasil™ contenant en moyenne 20 fois moins d'impuretés alcalines que le verre d'Infrasil™ est un ordre de grandeur plus faible que celle créée dans ce dernier [15,62]. Nous avons choisi pour nos études d'utiliser exclusivement le verre d'Infrasil™ fourni par la société Heraeus. C'est un verre de silice fondue, dont les concentrations en impuretés ioniques sont présentées dans le tableau 9.1 [75]. Les échantillons utilisés dans

Nature de l'impureté	Trace (ppm)
Aluminium (Al)	10. . .50
Bore (B)	<0.1
Or (Au)	3×10^{-4}
Fer (Fe)	<3
Potassium (K)	0.8
Calcium (Ca)	0.8. . .3
Cuivre (Cu)	0.07
Lithium (Li)	0. . .2
Sodium (Na)	<3
Phosphore (P)	0.1
Titane (Ti)	0.8
Hydroxyles (OH)	<8

TAB. 9.1: Récapitulatif de la quantité d'impuretés dans un verre d'Infrasil™. Un ppm massique d'impureté correspond à un microgramme d'impureté par gramme de silice.

une même étude proviennent du même barreau d'origine, afin de limiter les variations de concentration en impuretés entre les différentes lames et ainsi de s'affranchir de ce paramètre pour permettre une comparaison efficace des résultats.

9.2.7 Gaz utilisé lors du processus de poling

Il s'agit là encore d'un paramètre important puisque l'injection de protons dans le verre a été mise en évidence durant le traitement de poling thermique [25, 26]. Par ailleurs, il a été rapporté que des expériences réalisées sous vide conduisaient à des résultats différents de ceux obtenus sous atmosphère non contrôlée [21, 76]. Nous avons choisi de fixer ce paramètre et de travailler exclusivement sous atmosphère ambiante, donc non contrôlée.

Chapitre 10

Dynamique de création de la non-linéarité d'ordre deux dans un verre de silice

10.1 Modèle de migration de charge à un porteur unique

Nous avons montré dans ce qui précède que la présence d'un champ électrique permanent E_{DC} dans un matériau vitreux ayant subi un traitement de poling thermique permettait d'expliquer de façon **macroscopique** la présence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ par l'intermédiaire du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$. Dans ce chapitre, nous proposons une interprétation **microscopique** détaillée de la présence de ce champ électrique permanent dans un verre polé.

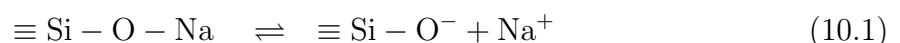
10.1.1 Contexte

Les recherches concernant les phénomènes microscopiques qui peuvent intervenir lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique externe ont débuté il y a environ un demi-siècle. Par exemple, en 1953, Von Hippel *et al.* ont proposé un modèle de migration de charges basé sur la création d'une charge d'espace dans des matériaux cristallins [37]. Quelques années plus tard, en 1959, Proctor *et al.* ont étudié les phénomènes de conductivité ionique dans des matériaux amorphes [38]. Ces recherches relativement anciennes ont servi de base pour construire les modèles récents permettant d'expliquer la présence d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans un verre [21, 22, 43, 77, 78].

Dans les verres de silice, l'interprétation couramment admise de la présence d'un champ électrique figé (donc d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ non nulle) après un traitement de poling thermique repose sur la création d'une charge d'espace d'épaisseur w de l'ordre

d'une dizaine de microns près de la surface qui a été en contact avec l'anode. En effet, il est généralement supposé que des cations mobiles migrent vers la cathode du système sous l'influence combinée du champ électrique appliqué E_{app} et de la haute température T . La mobilité des anions étant très faible devant celle des cations, ce phénomène de migration de charges positives entraîne l'apparition d'une région dépeuplée en cations sous la surface anodique de l'échantillon. Durant le processus de poling, le champ électrique appliqué E_{app} est écranté petit à petit par cette couche négativement chargée, si bien que le champ électrique se concentre au fur et à mesure dans cette région. Finalement, cette nouvelle distribution de charges est figée dans l'échantillon lors de la décroissance de la température. C'est donc un mécanisme de séparation de charges qui est à l'origine de la présence du champ électrique E_{DC} dans une fine couche sous la surface ayant été en contact avec l'anode.

Les charges positives mises en jeu dans la génération de la non-linéarité sont principalement constituées d'ions alcalins [26] (Na^+ , Li^+ , K^+ , etc ...) présents en tant qu'impuretés lors de la synthèse des verres de silice. Parmi ces espèces chimiques, les ions sodium sont les plus mobiles dans la gamme de température de poling [42], ils sont donc supposés jouer un rôle prédominant. Comme nous l'avons vu auparavant, plusieurs types de défauts peuvent être créés dans le verre lors de la phase d'élaboration. Par exemple, un des atomes d'oxygène placé sur l'un des sommets du tétraèdre constituant la matrice SiO_2 peut être remplacé par un atome d'oxygène non-pontant NBO^- auquel se lie un ion alcalin. Sur la figure 10.1 est représenté un tétraèdre comportant un tel défaut lié à un ion sodium. L'application simultanée de la haute température T et du champ électrique élevé E_{app} a pour effet de briser la liaison entre l'atome d'oxygène et l'ion alcalin. Cet ion peut alors migrer sous l'effet du champ laissant un électron sur l'atome d'oxygène, de façon à reformer un défaut NBO^- , d'après le schéma 10.1 suivant :



où le symbole \equiv représente trois liaisons de l'atome de silicium central avec trois atomes d'oxygène dans le cas général.

Une couche dépeuplée en ions Na^+ constituée essentiellement de groupements $\equiv \text{Si}-\text{O}^-$

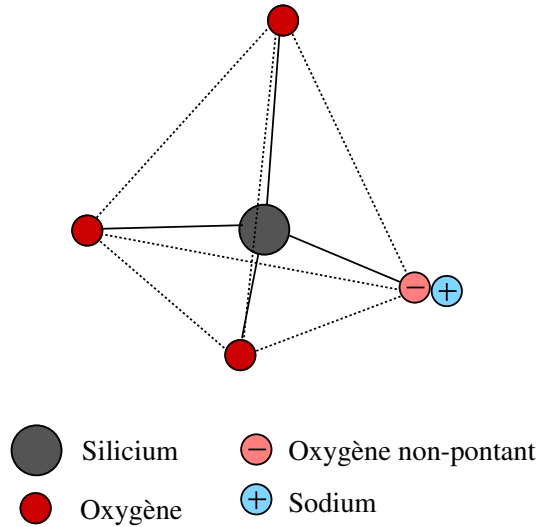


FIG. 10.1: Représentation d'un tétraèdre constituant la matrice de la silice et comportant un défaut NBO^- lié à un ion Na^+ .

est donc créée. En 2001, Kameyama *et al.* ont montré que la présence de tels groupements $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ était indispensable pour générer une non-linéarité d'ordre deux dans un verre de silice [79]. D'autre part, la présence d'une région de déplétion en cations (donc chargée négativement) a été observée à de nombreuses reprises par différentes méthodes (spectroscopie de diffusion ionique [40, 41], Laser Induced Pulse Pressure (LIPP) [76, 80], spectroscopie de masse [26]) dans des verres ayant été soumis à un champ électrique intense.

Dans la section suivante, nous nous proposons de présenter un modèle permettant de calculer la répartition du champ électrique moyen total dans un milieu matériel contenant des charges susceptibles de se déplacer sous l'action d'un champ électrique externe.

10.1.2 Modèle de migration de charge à un porteur unique

Hypothèses

Les lames de verre de silice utilisées peuvent être considérées comme des diélectriques non parfaits puisque des charges sont susceptibles de se déplacer sous l'action d'un champ électrique externe. Le milieu diélectrique est placé entre les armatures d'un condensateur plan (électrodes) distantes de L (L désignant l'épaisseur de l'échantillon) entre lesquelles existe une différence de potentiel V_{app} fixée à plusieurs kiloVolts. Le système formé est

représenté avec les notations utilisées sur la figure 10.2. Il peut alors être assimilé à un électrolyte solide.

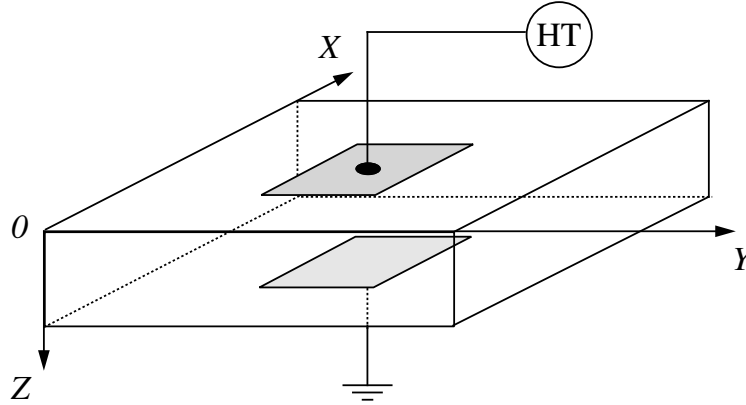


FIG. 10.2: Schéma représentant l'échantillon de verre placé entre les électrodes (zones grisées). L'axe (OZ) représente la direction du champ électrique E_{DC} . HT : haute tension.

Nous supposons dans un premier temps qu'un seul type de porteur de charge positive est susceptible de se mouvoir dans l'échantillon sous l'influence du champ E_{app} . Comme nous l'avons vu précédemment, l'ion sodium Na^+ qui est le plus mobile aux températures de poling est présent à raison d'environ 1 ppm en masse. Connaissant la valeur de la densité de la silice pure SiO_2 de 2.2 g/cm^3 [81], nous pouvons en déduire la concentration initiale c_0 en ions sodium des échantillons de 5.7×10^{22} atomes/ m^3 . Les groupements SiO^- associés à ces ions sont quant à eux supposés immobiles puisqu'ils participent à la cohésion de la structure de la matrice vitreuse. De plus, nous avons négligé tout mouvement électronique du fait de la faible valeur de la conductivité du verre aux températures de poling (par exemple $\sigma = 2.12 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 290°C [82]).

D'autre part, dans nos conditions expérimentales, la taille des électrodes, de l'ordre de $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, est supérieure à l'épaisseur des échantillons de l'ordre de 0.5 mm . De ce fait, le problème peut être traité dans une dimension unique Z , qui correspond à la direction du champ électrique appliqué E_{app} (voir figure 10.2).

Equations différentielles décrivant la distribution de charges et de champ électrique résultant

Soit p la concentration de charges positives dans le matériau en fonction de la profondeur Z , exprimée en nombre d'ions par mètre cube. Notons qu'à l'instant $t = 0$, représentant le début du processus de poling thermique, $p(Z)$ est donnée par la relation 10.2 suivante :

$$p(Z) = \begin{cases} c_0 & \text{pour } 0 \leq Z \leq L \\ 0 & \text{pour } Z > L \end{cases} \quad (10.2)$$

où c_0 désigne le nombre de défauts par unité de volume susceptibles de libérer des ions sodium. Remarquons également qu'à $t = 0$, la concentration en entités SiO^- négativement chargées est aussi égale à c_0 , quelle que soit la profondeur $0 \leq Z \leq L$.

Dans notre cas unidimensionnel, la densité de courant total s'écrit comme la somme de deux termes : la densité de courant de conduction J_E des ions dans le matériau sous l'influence du champ électrique, et la densité de courant J_D due à la diffusion des ions dans la matrice vitreuse. La densité de courant total J s'écrit alors sous la forme suivante :

$$J = J_E + J_D = \mu e p E - e D \frac{\partial p}{\partial Z} \quad (10.3)$$

Dans cette équation, e désigne la charge élémentaire de l'électron, E est le champ électrique présent dans le matériau à l'instant t , μ et D désignent la mobilité et le coefficient de diffusion des porteurs de charge positive, exprimés respectivement en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ et $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Toutes les charges positives libres doivent vérifier l'équation de continuité locale (conservation de la charge), qui s'écrit de la façon suivante d'après nos hypothèses :

$$\frac{\partial J}{\partial Z} = -e \frac{\partial p}{\partial t} \quad (10.4)$$

En combinant les équations 10.3 et 10.4, nous obtenons une équation aux dérivées partielles pour la concentration de charge p :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\mu \frac{\partial (pE)}{\partial Z} + D \frac{\partial^2 p}{\partial Z^2} \quad (10.5)$$

Le premier terme du membre de droite décrit la conduction des charges sous l'influence du champ électrique, alors que le second terme représente la diffusion des ions dans la

matrice vitreuse. Pour établir l'équation 10.5, nous avons supposé que les quantités μ et D étaient indépendantes de la profondeur Z , donc de la concentration de porteurs p . Cette approximation se justifie par le fait que la quantité de charges mises en jeu est relativement faible (de l'ordre de 1 ppm), et donc que l'interaction de chaque ion avec ses plus proches voisins est négligeable. Dans ces conditions, la relation de Nernst-Einstein ($\mu = eD/k_B T$) liant la mobilité μ au facteur de diffusion D est vérifiée. Le rapport μ/D est alors égal à 20.6 V^{-1} à 290°C par exemple.

Si l'on suppose que la permittivité relative du matériau ε_r est homogène ($\varepsilon_r = 3.78$), alors la loi de Gauss permet de relier la concentration totale des charges p au champ électrique E . Sous réserve de validité de nos hypothèses, et avec les notations que nous avons introduites précédemment, celle-ci prend la forme de l'équation 10.6 :

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = \frac{e(p - c_0)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (10.6)$$

Ainsi, la résolution du système constitué des équations aux dérivées partielles 10.5 et 10.6 permet de déterminer à tout instant t d'une part la concentration de charges positives p et d'autre part la distribution du champ électrique E en fonction de la profondeur Z dans l'échantillon.

Conditions aux limites

La résolution du système formé des équations différentielles 10.5 et 10.6 nécessite la prise en compte de plusieurs conditions aux limites explicitées ci dessous :

- (i) Tout d'abord, nous supposons que, pendant le processus de poling, le potentiel de l'électrode placée en $Z = 0$ (anode) est égal à V_{app} , et que l'électrode placée en $Z = L$ (cathode) est reliée à la masse. De ce fait, la chute de potentiel entre les deux surfaces du matériau est constante et égale à V_{app} . Cette condition se traduit mathématiquement par la relation 10.7 :

$$\int_0^L E \cdot dZ = V_{\text{app}} \quad (10.7)$$

- (ii) Enfin, nous supposons, dans un premier temps, que les deux électrodes sont bloquantes, c'est-à-dire qu'aucune réaction chimique entre les ions contenus dans le

verre et dans les électrodes n'est possible. De ce fait, le courant ionique doit être nul aux deux surfaces de l'échantillon (en $Z = 0$ et $Z = L$), ce qui implique :

$$\mu p E - D \frac{\partial p}{\partial Z} \Big|_{Z=0,L} = 0 \quad (10.8)$$

Dans le cas général, la résolution de ce système d'équations n'est pas triviale. Le calcul est donc effectué à l'aide d'une méthode de différences finies dans l'espace et dans le temps, présentée en détail en annexe A. Brièvement, elle consiste à déterminer la distribution des charges positives et du champ électrique à chaque instant $t + \Delta t$, en fonction des valeurs calculées à l'instant t précédent. Une résolution analytique simple est cependant possible dans le cadre de l'approximation de Von Hippel qui fait l'objet du paragraphe suivant.

10.1.3 Approximation de Von Hippel

En 1953, Von Hippel *et al.* proposent une résolution analytique de ces équations en supposant que les phénomènes de diffusion sont négligeables devant ceux de conduction ($D = 0$) [37]. En effet, nous avons vu précédemment que le rapport μ/D était grand devant l'unité aux températures typiques de poling.

Etude de l'état stationnaire

Dans le cas où c_0 est suffisamment important pour créer un champ électrique interne qui puisse compenser le champ électrique appliqué (phénomène d'écrantage total du champ), trois régions apparaissent dans le matériau à l'état stationnaire (voir figure 10.3) :

- La région I d'épaisseur w_0 , de laquelle la totalité des cations a migré, si bien que cette région est chargée négativement ;
- La région II qui est électriquement neutre ;
- La région III d'épaisseur w_c , dans laquelle s'accumulent les cations mobiles, de telle façon qu'elle est chargée positivement.

Dans la région I, l'équation 10.6 prend la forme suivante :

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = - \frac{e c_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (10.9)$$

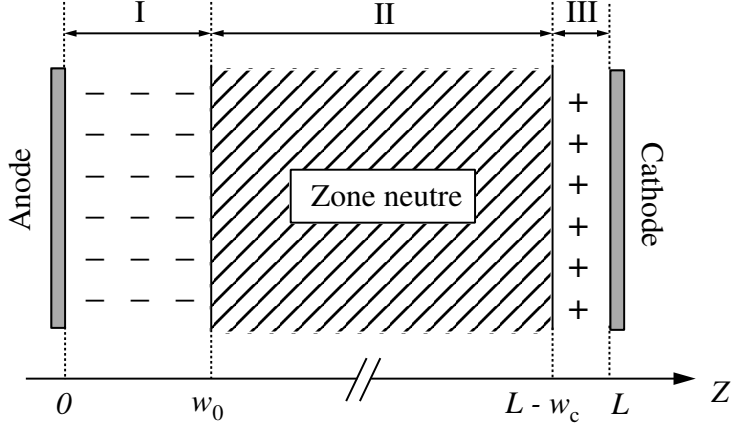


FIG. 10.3: Schématisation de la localisation de la charge d'espace d'épaisseur w_0 à l'état stationnaire dans un verre de silice polé. w_c représente l'épaisseur de la couche cathodique chargée positivement.

La détermination du champ électrique dans cette région se fait alors par intégration de cette expression et s'écrit de la façon suivante en remarquant que $E(Z = w_0) = 0$:

$$E(Z) = \frac{e c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (w_0 - Z) \quad \text{pour } 0 \leq Z \leq w_0 \quad (10.10)$$

De même, l'intégration de la loi de Poisson nous fournit l'expression de l'évolution du potentiel $V(Z)$ dans la couche dépeuplée, en supposant que $V(Z = 0) = V_{\text{app}}$:

$$V(Z) = \frac{e c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} Z \left(\frac{1}{2} Z - w_0 \right) + V_{\text{app}} \quad \text{pour } 0 \leq Z \leq w_0 \quad (10.11)$$

En supposant que l'épaisseur w_c de la couche d'accumulation des cations est négligeable devant w_0 , et que le champ électrique dans la région II est nul (champ appliqué totalement écranté), il est possible de déterminer w_0 , via l'équation 10.7. L'intégration de la relation 10.10 nous conduit alors à l'expression suivante :

$$w_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r V_{\text{app}}}{e c_0}} \quad (10.12)$$

Le champ électrique maximal E_{max} atteint à la surface anodique de l'échantillon (en $Z = 0$) prend alors l'expression suivante :

$$E_{\text{max}} = E(Z = 0) = \sqrt{\frac{2e c_0 V_{\text{app}}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \quad (10.13)$$

Notons que le champ électrique étant positif, il est dirigé de la face anodique vers la face cathodique. Remarquons également que les expressions de w_0 et E_{max} obtenue en régime stationnaire dans le cadre de l'approximation de Von Hippel sont indépendantes

de l'épaisseur d'échantillon L et de la température de travail T . Elles ne dépendent en effet que de la concentration initiale en ions alcalins c_0 et de la tension appliquée V_{app} .

Sur la figure 10.4, nous avons représenté la distribution de charges positives, la forme du champ électrique et la répartition du potentiel dans l'échantillon à l'état stationnaire. Pour ces calculs, nous nous sommes placés dans l'approximation de Von Hippel ($D = 0$),

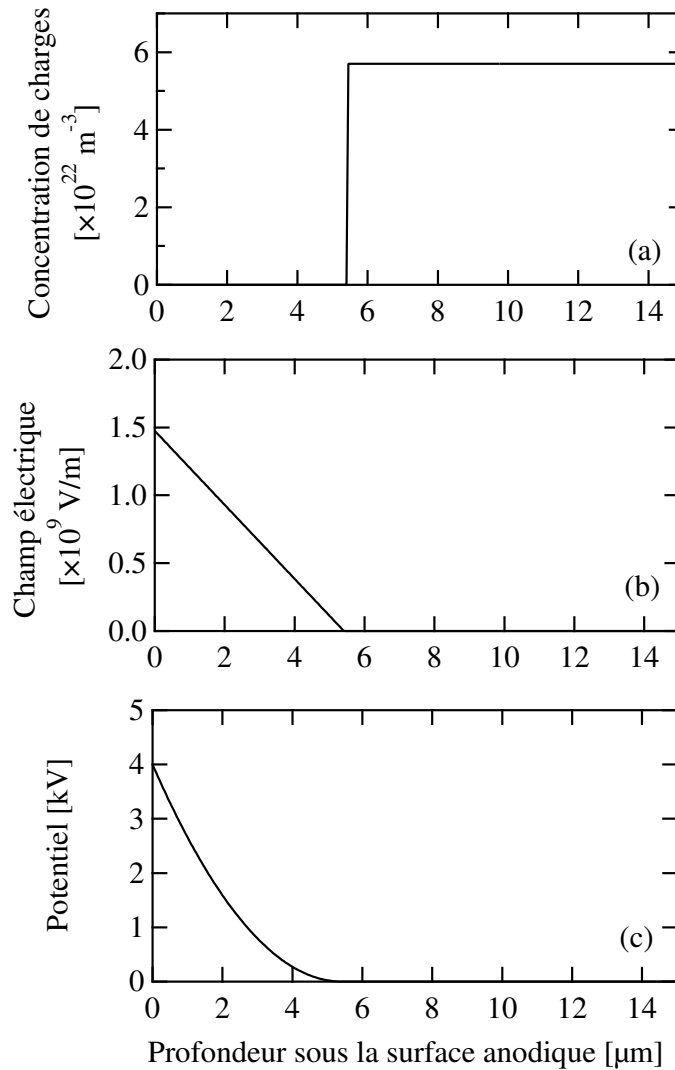


FIG. 10.4: Evolution de la concentration de charges positives (a), du champ électrique (b), et du potentiel (c) en fonction de l'épaisseur sous la surface en contact avec l'anode durant le processus de poling. Ces résultats sont obtenus dans l'approximation de Von Hippel. La concentration de charges initiale est prise égale à $5.7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ et la tension appliquée est de 4 kV.

et nous avons utilisé une concentration initiale c_0 de 1 ppm ($\approx 5.7 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$) ainsi qu'une différence de potentiel de 4 kV entre les deux faces de l'échantillon. La couche dépeuplée

en ions Na^+ est profonde de $5.41 \mu\text{m}$ sous la surface anodique. Le champ électrique est de forme triangulaire, comme le prévoit l'équation 10.10, et sa valeur maximale E_{max} de $1.48 \times 10^9 \text{ V/m}$ est atteinte en $Z = 0$.

Notons enfin que l'accumulation de charges positives à la cathode du système sur une épaisseur w_c est habituellement négligée. Il est en effet généralement supposé que ces ions sont neutralisés par un apport d'électrons provenant par exemple du générateur haute tension. Cette hypothèse a été vérifiée par l'observation d'un dépôt blanchâtre riche en sodium sur la face cathodique d'échantillons polis [39, 83]. La présence de ce dépôt est attribuée à la recombinaison des ions Na^+ avec des électrons provenant de l'extérieur de l'échantillon.

Création de la charge d'espace

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons uniquement à la dynamique de création de la charge d'espace dans la cadre de l'approximation de Von Hippel. L'accumulation de charges positives se produisant à la surface cathodique est donc négligée ($w_c = 0$). Sous cette hypothèse, l'échantillon, représenté sur la figure 10.5, est donc divisé en deux régions I et II, selon son épaisseur Z . La région I d'épaisseur notée $w(t)$ correspond à la zone dépeuplée en ions positifs sous la surface anodique, alors que la zone II, d'épaisseur $L - w(t)$, désigne le volume restant de la lame. Durant la création de la charge d'espace,

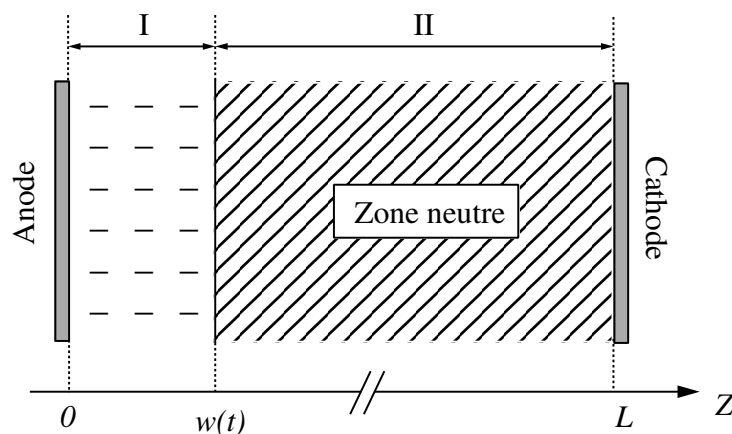


FIG. 10.5: Schématisation de la localisation de la charge d'espace d'épaisseur $w(t)$ (région I). La région II correspond au reste de l'échantillon et elle est donc neutre.

la limite entre les régions I et II (en $Z = w(t)$) évolue vers les Z croissants puisque les

charges positives se déplacent petit à petit de l'anode vers la cathode. Finalement, l'état stationnaire prévu par ce modèle se produit lorsque $w(t) = w_0$. Dans ces conditions, on montre que l'évolution temporelle de l'épaisseur de la région dépeuplée prend la forme suivante (voir annexe B) :

$$w(t) = w_0 \tanh\left(\frac{t}{2\tau}\right) \quad (10.14)$$

où w_0 désigne l'épaisseur de la couche dépeuplée à l'état stationnaire (voir formule 10.12), et où le paramètre τ , représentant le temps caractéristique de création de la charge d'espace, est donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{L}{\mu} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2e c_0 V_{\text{app}}}} = \frac{L}{\mu E_{\text{max}}} \quad (10.15)$$

où E_{max} est donné par la relation 10.13 La démonstration aboutissant à l'équation 10.14 ainsi que celle des autres résultats de ce paragraphe sont proposées en annexe B.

Durant la création de la charge d'espace, lorsque l'état stationnaire n'est pas atteint, il existe un champ électrique non nul dans la région II qui est à l'origine du mouvement des ions positifs. Nous notons ce champ E_{II} . Dès que le champ appliqué E_{app} est totalement écranté, le champ E_{II} devient nul, et donc aucun mouvement de charges positives ne peut plus se produire. Le champ E_{I} existant dans la région I dépeuplée est alors maximal, et l'état stationnaire décrit au paragraphe précédent est atteint. L'évolution temporelle de la distribution du champ E_{I} ainsi que l'amplitude du champ constant E_{II} sont données par les relations 10.16 et 10.17, démontrées en annexe B :

$$E_{\text{I}}(Z, t) = -\frac{e c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left[\frac{w(t)^2}{2L} - w(t) + Z \right] + \frac{V_{\text{app}}}{L} \quad (10.16)$$

$$E_{\text{II}}(t) = -\frac{e c_0}{2L \varepsilon_0 \varepsilon_r} w(t)^2 + \frac{V_{\text{app}}}{L} \quad (10.17)$$

Sur la figure 10.6 sont représentées les distributions de charges positives et du champ électrique résultant, obtenues d'après les équations 10.14, 10.16 et 10.17, pour les différentes durées de poling de 0, 5, 10, 20 et 100 s. Les calculs ont été effectués pour une épaisseur d'échantillon L de 200 μm , une tension appliquée V_{app} de 4 kV et une température T de 290°C. La mobilité μ des porteurs de charge positive a été estimée à $2.4 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ à cette température, après extrapolation des données expérimentales de la conductivité

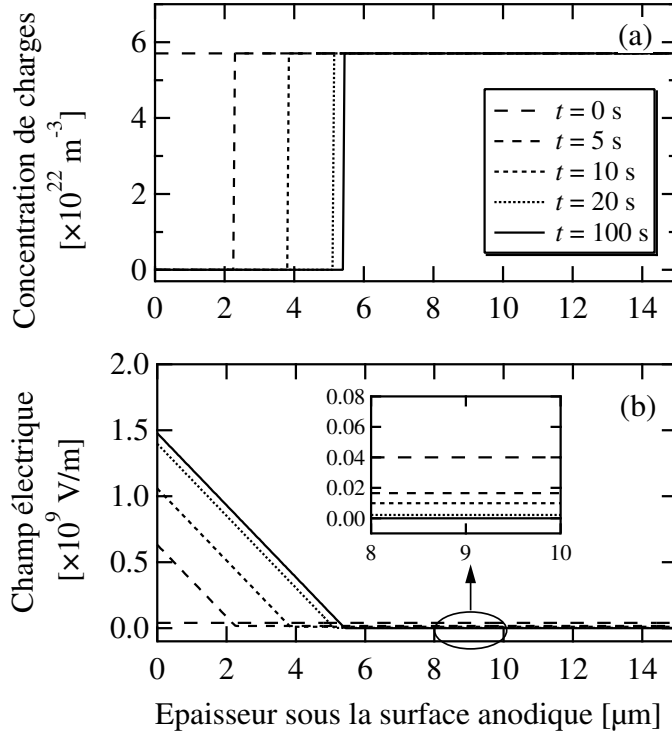


FIG. 10.6: Distribution de la concentration de charges positives (a) et du champ électrique (b) pour différentes durées de 0, 5, 10, 20 et 100 s.

électrique publiées dans la référence [82]. Les résultats présentent une dynamique assez simple pour la formation de la charge d'espace : les porteurs positifs se déplacent en bloc vers la cathode, laissant derrière eux une couche de déplétion, jusqu'à atteindre un état stationnaire (par exemple pour $t = 100 \text{ s}$ sur la figure 10.6). Nous pouvons observer qu'au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche dépeuplée croît, l'amplitude du champ électrique E_I augmente également, alors que celle du champ E_{II} en volume diminue. Finalement, pour une durée de 100 s, nous retrouvons les distributions de charges et du champ électrique obtenues en régime stationnaire au paragraphe précédent.

Le champ électrique maximal dans l'échantillon est donc atteint en $Z = 0$ pour tout instant $t > 0$. D'après la relation 10.16, son expression prend la forme suivante :

$$E_{\max}(t) = -\frac{e c_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} w(t) \left[\frac{w(t)}{2L} - 1 \right] + \frac{V_{\text{app}}}{L} \quad (10.18)$$

Les formules 10.14 et 10.18 nous montrent la dépendance de la dynamique de création de la charge d'espace avec les paramètres L (épaisseur d'échantillon) d'une part, et T (température) d'autre part, via la mobilité μ des porteurs. Bien que ces deux paramètres

n'influent pas sur les valeurs obtenues à l'état stationnaire (équations 10.12 et 10.13), ils sont importants pour l'étude dynamique de la formation de la couche dépeuplée, comme illustré sur la figure 10.7. Nous y avons tracé les évolutions de l'épaisseur de la couche

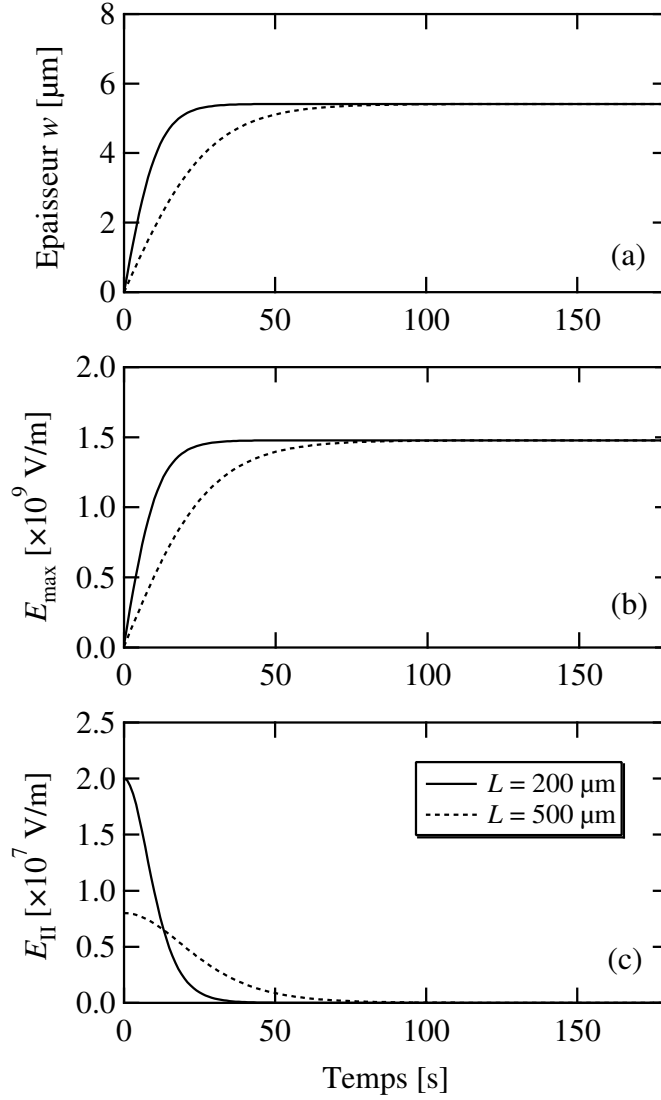


FIG. 10.7: Evolution de l'épaisseur w (a), du champ électrique maximal E_{\max} (b), et du champ électrique dans la région II E_{II} (c) en fonction du temps, pour des épaisseurs d'échantillon de $200 \mu\text{m}$ (traits pleins) et $500 \mu\text{m}$ (traits pointillés).

dépeuplée, du champ électrique maximal et du champ E_{II} en fonction du temps, pour différentes épaisseurs d'échantillon de $200 \mu\text{m}$ (courbes en traits pleins) et $500 \mu\text{m}$ (courbes en traits pointillés). Ces courbes ont été obtenues d'après les formules respectives 10.14, 10.18 et 10.17, avec les mêmes paramètres que précédemment. Le temps τ caractéristique de la création de la charge d'espace étant proportionnel à l'épaisseur d'échantillon L , l'état stationnaire est atteint après un temps 2.5 fois plus important pour une épaisseur

de 500 μm que pour 200 μm . Notons également que les valeurs de w_0 et E_{max} atteintes à l'état stationnaire sont bien indépendantes de l'épaisseur d'échantillon, comme nous l'avons vu précédemment. Enfin, comme la dynamique de création de la charge d'espace est dictée par la valeur du temps τ et que ce paramètre est proportionnel à L/μ , nous pouvons remarquer que le fait d'augmenter l'épaisseur d'échantillon équivaut au fait de diminuer la mobilité des porteurs, donc la température de travail, en terme de dynamique de w et de E_{max} .

10.1.4 Limites de ce modèle

L'intérêt de ce modèle à un porteur de charge est de pouvoir comprendre simplement comment il est possible de concentrer un champ électrique intense (de l'ordre de 10^9 V/m) dans un échantillon vitreux, par un traitement simple. Il est alors possible de donner un ordre de grandeur de l'amplitude ce champ E_{DC} , donc de la susceptibilité d'ordre deux induite, ainsi que de l'épaisseur sur laquelle la non-linéarité est localisée (voir partie 1, chapitre 3).

Cependant, de nombreux résultats expérimentaux sont en contradiction avec ce modèle, en particulier en ce qui concerne l'évolution temporelle de la non-linéarité d'ordre deux pour les longs temps de poling. En effet, il a été montré à de nombreuses reprises dans la littérature d'une part que l'amplitude du coefficient $\chi^{(2)}$ décroissait après un optimum [27, 28, 84], et d'autre part que l'épaisseur non-linéaire était une fonction croissante de la durée de poling [27, 28, 57, 84, 85]. Par ailleurs, le profil triangulaire de la non-linéarité prévu à l'état stationnaire n'a jamais été observé expérimentalement. Enfin, la différence entre les résultats obtenus lors d'expériences de poling réalisées sous vide et sous air ambiant laisse présager l'importance d'espèces chimiques présentes dans l'atmosphère sur la formation de la non-linéarité d'ordre deux.

Il semble donc que le modèle mettant en jeu un unique porteur de charge soit incomplet pour décrire totalement la dynamique de formation de la non-linéarité d'ordre deux créée dans les verres. Pour tenter de résoudre ce problème, nous avons étudié expérimentalement l'évolution temporelle du profil de $\chi^{(2)}$, dans la perspective d'améliorer le modèle de migration de charges à partir des résultats expérimentaux.

10.2 Etude expérimentale de la dynamique de création d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans un verre d'Infrasil™

10.2.1 Conditions expérimentales et résultats

Les conditions expérimentales utilisées lors des traitements de poling sont résumées dans le tableau 10.1. La durée t_P du traitement de poling constitue la paramètre de

Type de verre	Infrasil™
Épaisseur d'échantillon L	200 μm
Température T	250°C
Tension V_{app}	4 kV
Electrodes	Silicium dopé p
Atmosphère	Air
Paramètre de l'étude	Durée de poling t_P

TAB. 10.1: Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour étudier l'évolution temporelle du profil de $\chi^{(2)}$.

l'étude. Les durées de poling testées sont de 1, 3, 5, 15 et 45 minutes. Remarquons que la température de poling choisie (250°C) est plus basse que les températures utilisées habituellement lors de traitements de poling thermique qui se situent aux alentours de 300°C. Le but de cette étude étant d'étudier la dynamique de formation de la non-linéarité, une température plus basse permet de sonder plus précisément les durées de poling courtes. En effet, une diminution de température entraîne une diminution de la mobilité des porteurs impliqués dans la création de la charge d'espace, d'après la relation 9.1. De ce fait, en accord avec les équations 10.14 et 10.15, la cinétique du phénomène de migration de charges est ralentie et il est donc plus aisé d'étudier les durées de poling courtes.

La distribution spatiale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ obtenue pour chaque échantillon par la méthode de reconstruction est représentée sur la figure 10.8. Les profils de $\chi^{(2)}$ obtenus pour les échantillons polés 1, 3 et 5 minutes sont de forme triangulaire, avec approximativement la même pente négative. En revanche, la forme des profils obtenus pour les durées de poling de 15 et 45 minutes est différente : elle s'aplatit de plus en plus lorsque t_P

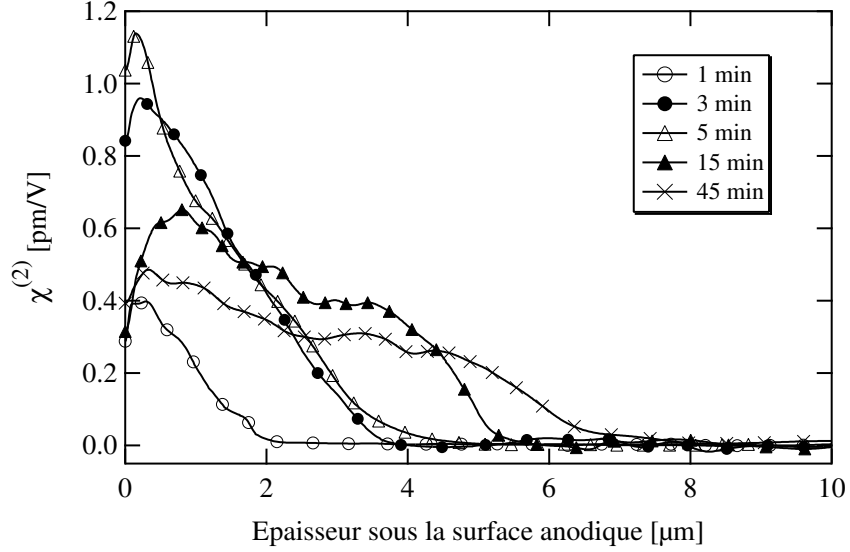


FIG. 10.8: Evolution de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ en fonction de l'épaisseur sous la surface anodique pour les échantillons polés durant $t_P = 1, 3, 5, 15$ et 45 minutes à 250°C .

augmente. Remarquons également qu'une légère diminution du coefficient $\chi^{(2)}$ est visible sur quelques centaines de nanomètres sous la surface anodique. Ce phénomène a déjà été observé expérimentalement à l'aide de méthodes d'attaque chimique [28, 86], et peut être attribué à la présence d'effets de surface dus par exemple à la présence d'une couche hydratée dans l'échantillon vierge [28].

D'autre part, les évolutions de l'amplitude maximale $\chi_{\max}^{(2)}$ de la non-linéarité et son épaisseur w sont représentées sur la figure 10.9 en fonction de la durée de poling. $\chi_{\max}^{(2)}$ augmente jusqu'à la durée de poling optimale (t_{opt}) de 5 minutes, puis décroît pour les temps de poling plus longs. Un tel comportement de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ a déjà été observé par Faccio *et al.* [27]. Enfin, l'épaisseur non-linéaire w est une fonction croissante du temps de poling, comme cela a également été démontré par plusieurs groupes [27, 28, 57, 85].

10.2.2 Discussion et détermination des paramètres du modèle

Durées de poling inférieures ou égales à t_{opt}

Comme nous venons de le voir, les profils de $\chi^{(2)}$ obtenus expérimentalement passent d'une forme triangulaire pour $t_P \leq t_{\text{opt}}$, à une forme de plus en plus aplatie lorsque $t_P > t_{\text{opt}}$. Pour les durées de poling les plus courtes, en supposant que la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est directement proportionnelle au champ électrique E_{DC} , la forme triangulaire du profil peut être expliquée par un modèle à une seule charge, comme nous l'avons vu

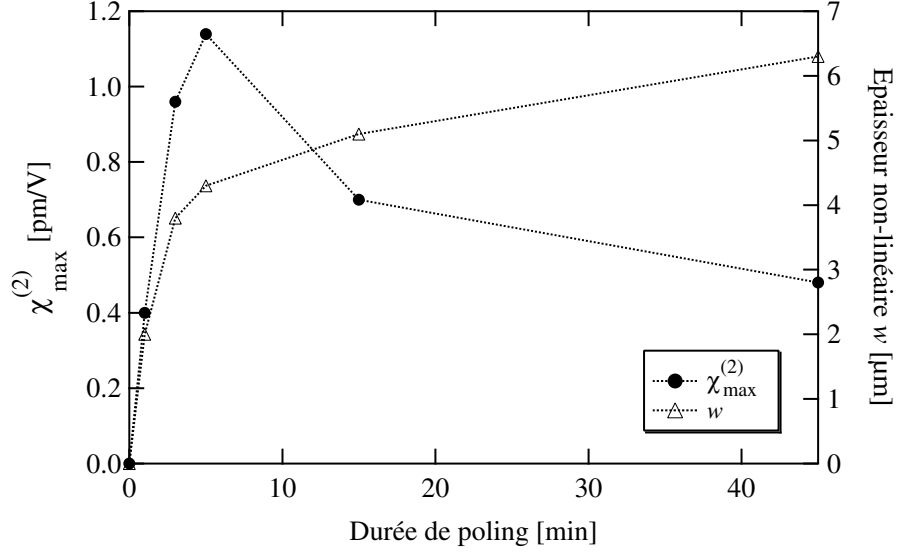


FIG. 10.9: Evolution de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ maximale (axe de gauche, points) et de l'épaisseur non-linéaire w (axe de droite, triangles) en fonction de la durée de poling.

précédemment. Dans ce cas, la condition d'électrodes bloquantes pour les charges positives est vérifiée, c'est-à-dire que l'injection de ces charges (si elle se produit) est suffisamment faible pour être négligée. Dans cette situation, la création de la région dépeuplée est donnée par l'équation 10.14, rappelée ici par souci de clarté :

$$w(t) = w_0 \tanh\left(\frac{t}{2\tau}\right) \quad (10.19)$$

avec

$$\tau = \frac{L}{\mu E_{\max}} \quad (10.20)$$

Dans ces deux équations, w_0 et E_{\max} désignent respectivement l'épaisseur de la couche non-linéaire et le champ électrique maximal (en $Z = 0$) à l'état stationnaire, dans le cas d'un modèle à un porteur de charge [37].

D'un point de vue expérimental, la concentration initiale de charges positives dans l'échantillon, c_0 , peut être déterminée à partir de la loi de Gauss (équation 10.6). En effet, lorsque la pente s du profil triangulaire est connue, la concentration c_0 est donnée par l'équation :

$$c_0 = -\frac{s}{3\chi^{(3)}} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{e} \quad (10.21)$$

La pente moyenne calculée à partir des trois profils triangulaires de la figure 10.8 est égale à environ $-0.27 \text{ pm}/V\mu\text{m}$. L'équation 10.21 nous donne donc une concentration c_0

d'environ $9.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$, soit environ 1.67 ppm. Remarquons que l'ordre de grandeur de cette concentration déduite des résultats expérimentaux est en très bon accord avec les données fournies par le fabricant dans un verre d'Infrasil™ [75] (voir tableau 9.1), et il est compatible avec le fait que ce sont les ions sodium qui se déplacent. La connaissance précise de la concentration de charges initiale nous permet alors de déterminer les valeurs théoriques de w_0 et E_{\max} données par les équations 10.19 et 10.20. Nous obtenons alors $w_0 = 4.2 \text{ } \mu\text{m}$ et $E_{\max} = 1.9 \times 10^9 \text{ V/m}$. Notons que ces valeurs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues pour l'échantillon polé durant 5 minutes. En effet, l'épaisseur non-linéaire mesurée pour cet échantillon est de $4.3 \text{ } \mu\text{m}$ (figures 10.8 et 10.9), et le champ électrique peut être déduit directement de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ par la relation $E_{\max} = \chi^{(2)}/3\chi^{(3)}$, ce qui nous donne une valeur expérimentale de $E_{\max} = 1.9 \times 10^9 \text{ V/m}$. Ces résultats signifient que la charge d'espace est complètement créée après 5 minutes de poling, puisque le champ E_{\max} est atteint expérimentalement.

Le bon accord entre les données expérimentales et théoriques nous indique qu'un modèle à un porteur de charge est suffisamment précis pour décrire la création de la non-linéarité pour les temps de poling courts (inférieurs à 5 minutes dans notre configuration expérimentale). Cet argument est renforcé par le fait que les pentes des trois profils triangulaires sont quasiment identiques. En d'autres termes, les phénomènes d'injection de charges peuvent être négligés pour les durées de poling inférieures ou égales à t_{opt} . Dans ces conditions, la création de la charge d'espace peut être décrite par les équations obtenues dans le cadre du modèle à une charge. Cette approximation correspond à la région hachurée de la figure 10.10, sur laquelle nous avons également tracé les évolutions théoriques de $w(t)$ (donnée par l'équation 10.14) et de $\chi_{\max}^{(2)}(t)$, en supposant que le paramètre w_0 est égal à $4.2 \text{ } \mu\text{m}$, comme nous l'avons montré précédemment. Remarquons que $\chi_{\max}^{(2)}(t)$ dépend de $w(t)$, via la relation suivante, obtenue à partir de l'équation 10.18 :

$$\chi_{\max}^{(2)}(t) = -3\chi^{(3)} \frac{e c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} w(t) \left[\frac{w(t)}{2L} - 1 \right] + 3\chi^{(3)} \frac{V_{\text{app}}}{L} \quad (10.22)$$

Le paramètre à ajuster afin d'obtenir le meilleur accord entre expérience et théorie dans la zone hachurée est le paramètre τ , intervenant directement dans la formule 10.14. Le meilleur ajustement est obtenu pour une valeur de τ d'environ 70 secondes. Connaissant

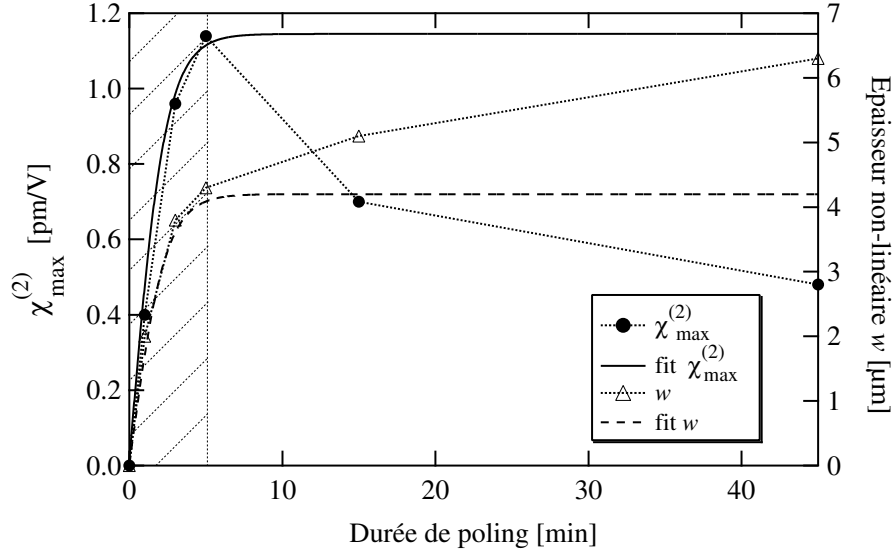


FIG. 10.10: Evolution de $\chi_{\max}^{(2)}$ (axe de gauche) et w (axe de droite) en fonction de la durée de poling. Les courbes en traits pointillés et pleins représentent respectivement les meilleurs lissages de $w(t)$ et de $\chi_{\max}^{(2)}(t)$ obtenus d'après les équations 10.14 et 10.22. La région hachurée représente les temps de poling pour lesquels un modèle à une charge est suffisamment précis pour décrire les résultats expérimentaux. La région non hachurée correspond aux durées de poling pour lesquelles les phénomènes d'injection de charges ne peuvent plus être négligés.

le paramètre τ , il est alors possible de déterminer la mobilité μ de l'espèce la plus rapide, d'après la relation 10.15. Ce calcul nous donne une mobilité μ de $1.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ pour les ions Na^+ , à 250°C . La conductivité électrique σ correspondante déduite de la formule $\sigma = c_0 \mu e$ est de $2.28 \times 10^{-11} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ avec les paramètres c_0 et μ déterminés à partir des expériences. Cette valeur est en bon accord avec la conductivité de $3.93 \times 10^{-11} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ mesurée expérimentalement dans la référence [82] à 250°C dans un verre d'Infrasil™, ce qui confirme la validité des paramètres que nous avons déterminés.

Durées de poling supérieures à t_{opt}

La région correspondant aux durées de poling supérieures à la durée optimale est représentée non hachurée sur la figure 10.10. Dans cette zone, les résultats expérimentaux s'écartent clairement des courbes théoriques. De plus, nous pouvons remarquer sur la figure 10.8 que les profils obtenus pour $t_p > t_{\text{opt}}$ ne sont plus triangulaires et tendent à s'aplatir. Ces observations signifient qu'un deuxième type de porteurs de charge est mis en jeu à ce stade du processus de poling, c'est-à-dire que le phénomène d'injection de charges dans la couche dépeuplée ne peut plus être négligé et devient même prédominant. Dans

cette situation, il est nécessaire d'utiliser un modèle à deux charges. Les calculs analytiques ne sont alors plus possibles et il est nécessaire d'utiliser la méthode des différences finies dans l'espace et dans le temps afin de procéder aux simulations (voir annexe A).

10.3 Influence de l'injection de charges : modèle de migration cationique à deux porteurs de charges

10.3.1 Mise en évidence du phénomène d'injection de charges dans un échantillon vitreux

Afin de rendre compte de la diminution globale du champ électrique et de la croissance de l'épaisseur non-linéaire pour les longs temps de poling, il est généralement supposé qu'une seconde espèce ionique est injectée dans la couche dépeuplée [27,78]. Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement par Carlson en 1974 dans des échantillons vitreux traités sous champ [87]. Il a alors été montré que l'injection de cations à haute température était possible lorsque de la vapeur d'eau était présente dans l'atmosphère environnante [87]. En se basant sur ces travaux, Alley *et al.* ont proposé un modèle d'échange ionique afin de décrire la création d'une non-linéarité d'ordre deux [24,25]. Ils ont ainsi supposé que la migration des ions les plus rapides (typiquement Na^+) vers la surface cathodique de l'échantillon était accompagnée de l'injection d'ions plus lents (typiquement H^+ ou H_3O^+) dans la couche dépeuplée. Dans ce modèle, le taux d'injection de la seconde espèce ionique est un paramètre ajustable, qui est constant durant la totalité d'un même processus de poling.

10.3.2 Hypothèses et réexamen des conditions aux limites

Contrairement au modèle présenté dans la référence [25], nous avons choisi de développer un modèle prenant en compte la dépendance en champ électrique de l'injection de charges dans la couche dépeuplée. Ce choix est justifié par le fait que l'injection de cations dans la couche dépeuplée ne devrait être possible que si un champ électrique positif (dirigé de l'anode vers la cathode) existait en surface de l'échantillon. En particulier, si ce champ devenait nul pour une raison quelconque, le processus d'injection de charges devrait être inexistant. Nous supposons alors que le nombre d'ions traversant la surface anodique de l'échantillon par unité de surface et de temps est proportionnel au champ

électrique existant sur cette surface (en $Z = 0$). Cette condition se traduit par la relation suivante :

$$\left. \left(\frac{\partial p_2}{\partial t} \right) \right|_{Z=0} = \sigma_{\text{inj}} E(Z = 0) \quad (10.23)$$

où p_2 désigne la concentration de charges injectées (en m^{-3}), et σ_{inj} est un paramètre constant représentant le taux d'injection (en $\text{m}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La concentration initiale d'ions injectés est prise égale à zéro au début du processus de poling (à $t = 0$) dans tout le matériau (pour $0 \leq Z \leq L$).

Dans cette situation, la condition aux limites (ii) (voir section 10.1.2) consistant à supposer les électrodes bloquantes dans le cas du modèle à un porteur unique n'est plus valable. En effet, les charges injectées créent une densité de courant non nulle en $Z = 0$, si bien que l'équation 10.8 n'est plus vérifiée.

10.3.3 Système d'équations différentielles

La migration et la diffusion des charges dans le verre sont décrites par un système d'équations différentielles partielles couplées, comme nous l'avons vu précédemment (équations 10.5 et 10.6). Ce système est constitué des conditions aux limites 10.7 et 10.23, ainsi que des équations suivantes, rappelées ici par soucis de clarté pour le lecteur :

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = -\mu_i \frac{\partial(p_i E)}{\partial Z} + D_i \frac{\partial^2 p_i}{\partial Z^2} \quad (10.24)$$

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\sum_i p_i - c_0 \right) \quad (10.25)$$

où l'indice i représente l'une des espèces ioniques positives ($i = 1$ correspond à la concentration d'ions sodium et $i = 2$ à celle des charges injectées), $p_i = p_i(Z, t)$ désigne la concentration instantanée de la charge i (en ions/ m^{-3}), μ_i et D_i représentent respectivement sa mobilité et son facteur de diffusion.

La résolution de ce système permet ainsi la détermination de la distribution de charges et du champ électrique résultant à tout instant du processus de poling.

10.3.4 Détermination des paramètres caractérisant l'injection de charges

Afin de procéder aux simulations, il est nécessaire de connaître les paramètres μ_2 et σ_{inj} représentant respectivement la mobilité et le taux d'injection de l'espèce injectée dans la couche dépeuplée. Il est souvent supposé que ces ions proviennent d'espèces hydrogénées, mais leur nature n'est pas connue avec certitude. De ce fait, ces deux paramètres sont délicats à déterminer *a priori*. Une estimation de l'ordre de grandeur de la mobilité μ_2 peut cependant être effectuée de la façon suivante. Pour les durées de poling supérieures à t_{opt} , nous avons montré que la charge d'espace était créée quasiment en totalité, si bien que le mouvement de charges se produisant après cet instant est dû aux seules charges injectées. La vitesse v_{inj} de ces ions peut être estimée en mesurant l'accroissement de la couche non-linéaire durant un intervalle de temps connu. Par exemple, l'épaisseur de la couche non-linéaire passe de 5.1 to 6.3 μm entre 15 et 45 minutes de poling, comme nous pouvons le voir sur la figure 10.8, ce qui correspond à une vitesse de 40 nm/min. D'autre part, le champ électrique moyen E_{moy} entre ces deux instants peut être estimé d'après la formule $E_{moy} = \chi^{(2)}/_3 \chi^{(3)}$, ce qui donne $E_{moy} \approx 6.6 \times 10^8$ V/m. Comme la vitesse des ions est reliée au champ électrique par la relation $v_2 = \mu_2 E_{moy}$, nous pouvons déduire de cette formule une valeur approximative de 1×10^{-18} $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la mobilité μ_2 des charges injectées à 250°C. Notons que ce calcul simple ne nous donne que l'ordre de grandeur du paramètre μ_2 . La détermination précise des deux paramètres μ_2 et σ_{inj} se fait par une méthode d'essais et d'erreurs. Des simulations sont alors effectuées afin de déterminer les valeurs de ces deux paramètres conduisant au meilleur accord entre les courbes théoriques et les résultats expérimentaux.

10.3.5 Comparaison des modélisations avec les expériences

Le meilleur accord entre les résultats théoriques et expérimentaux en termes d'épaisseur non-linéaire, d'amplitude du $\chi^{(2)}$ et de la forme du profil a été obtenu pour les paramètres μ_2 et σ_{inj} respectifs de 2×10^{-18} $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et 5×10^{12} $\text{m}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Notons que l'ordre de grandeur de la mobilité μ_2 trouvée est en bon accord avec la valeur prédite par le calcul du paragraphe précédent. Les paramètres utilisés pour les simulations sont récapitulés dans le tableau 10.2. Les profils de $\chi^{(2)}$ simulés avec ces paramètres sont pré-

Épaisseur d'échantillon L	200 μm
Concentration initiale c_0	$9.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$
Température T	250°C
Mobilité μ_1 des ions rapides	$1.5 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
Mobilité μ_2 des ions injectés	$2 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
Taux d'injection σ_{inj}	$5 \times 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$

TAB. 10.2: Paramètres utilisés pour les simulations de migration de charges à 250°C.

sentés sur la figure 10.11(b). Sur le graphe de la figure 10.11(a), les profils expérimentaux de la figure 10.8 sont à nouveau représentés, afin de permettre une comparaison directe. Nous pouvons observer que la forme des profils expérimentaux et théoriques est relativement proche pour chaque durée de poling. En effet, les trois durées de poling les plus courtes présentent un profil quasiment triangulaire, alors que celui-ci s'aplatit pour des durées croissantes. De plus, l'amplitude et l'épaisseur théoriques de la non-linéarité $\chi^{(2)}$ sont également en bon accord avec les expériences, comme le montre la figure 10.12. Les évolutions théoriques et expérimentales du maximum du coefficient $\chi^{(2)}$ et de l'épaisseur non-linéaire sont comparées. La figure 10.12(a) nous indique que la durée de poling optimale théorique t_{opt} est d'environ 4'40 s. Cette valeur est en bon accord avec la durée t_{opt} expérimentale de 5 minutes. D'autre part, nous pouvons voir sur la figure 10.12(b) que l'épaisseur non-linéaire croît rapidement jusqu'à une durée de poling égale à t_{opt} , puis plus lentement pour les durées supérieures.

Par ailleurs, la légère décroissance du coefficient $\chi^{(2)}$ observée expérimentalement sur quelques centaines de nanomètres sous la surface n'est pas reproduite par les simulations. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, ce comportement est probablement dû à la présence d'une couche hydratée sur la surface de l'échantillon vierge ou au contact entre cette surface et l'électrode (ou les deux). Ces phénomènes ne sont pas pris en compte par le modèle puisqu'ils diffèrent d'un échantillon à l'autre.

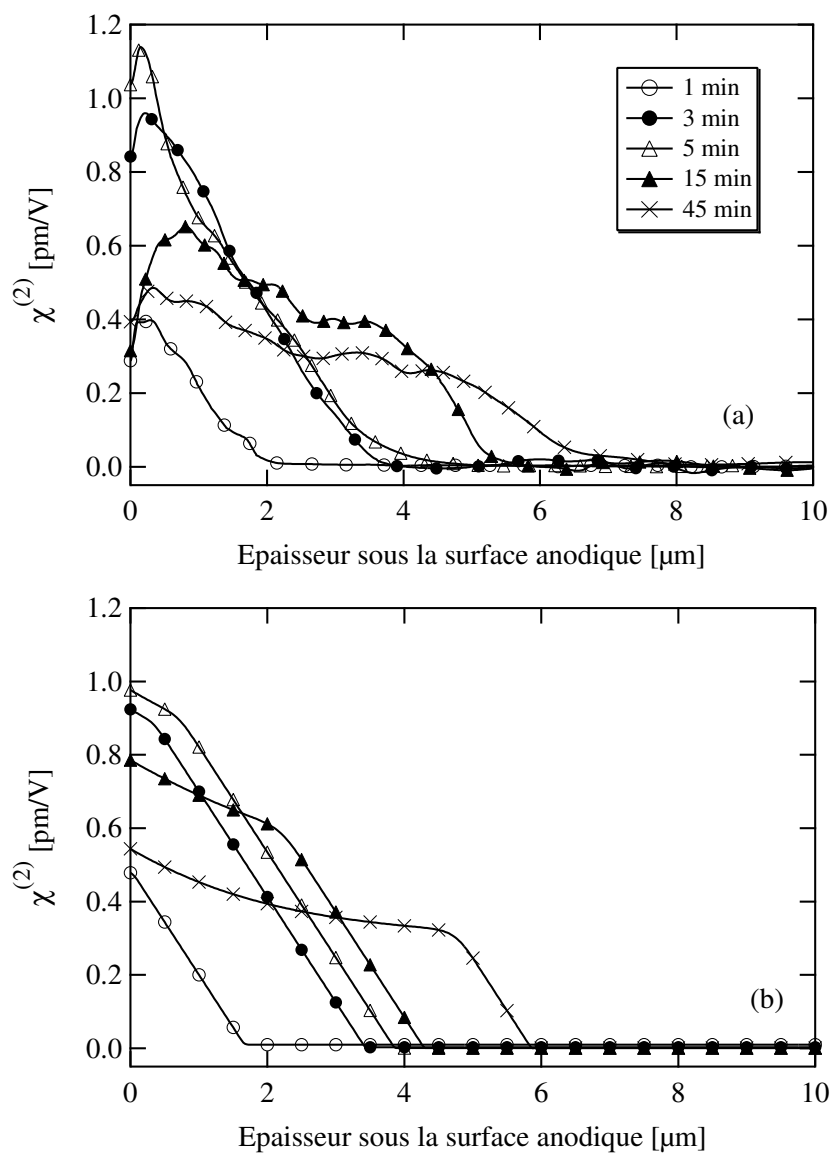


FIG. 10.11: Evolution de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ en fonction de l'épaisseur sous la surface anodique pour les échantillons polés durant 1, 3, 5, 15 et 45 minutes à 250°C. Le graphe du dessus (a) représente les résultats expérimentaux et celui du dessous (b) les profils théoriques prédits avec les paramètres du tableau 10.2.

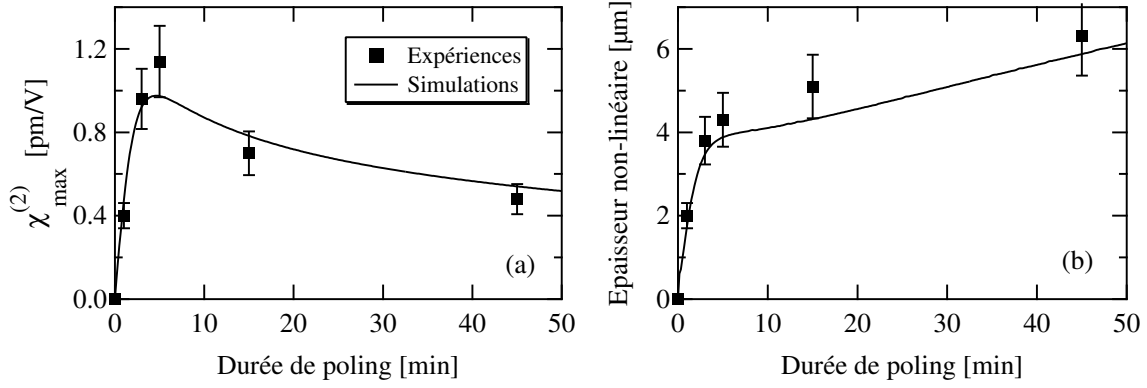


FIG. 10.12: Evolution de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ maximale (a) et de l'épaisseur non-linéaire (b) en fonction de la durée de poling. Les points représentent les data expérimentales et les courbes en traits pleins les simulations.

10.3.6 Discussion : mise en évidence du phénomène d'échange ionique

Lorsque le processus de poling débute, c'est-à-dire lorsque la tension V_{app} est appliquée (à $t = 0$), le champ électrique à travers l'échantillon est égal à V_{app}/L . Comme la vitesse de chaque espèce ionique est donnée par le produit de sa mobilité par l'amplitude du champ électrique, la vitesse des ions sodium $v_1 = \mu_1 V_{\text{app}}/L$ est largement supérieure à celle des ions injectés ($v_2 = \mu_2 V_{\text{app}}/L$), puisque $\mu_1 \gg \mu_2$. Par conséquent, c'est la couche dépeuplée en ions sodium qui est initialement créée à cause de la migration de ces derniers vers la surface cathodique. Le champ électrique E_{DC} à la surface de l'échantillon augmente de façon significative pour atteindre une valeur de l'ordre de 1.5×10^9 V/m et tend ainsi à écranter le champ électrique appliqué. Durant cette phase, les ions injectés restent localisés dans une fine couche de l'ordre de 500 nm sous la surface (voir figure 10.13(a)), et le profil spatial du champ électrique dans la région dépeuplée est alors quasiment triangulaire. Le champ électrique maximal est atteint lorsque la charge d'espace est totalement créée (après une durée égale à t_{opt}), et son profil n'est quasiment pas modifié à ce stade du processus de poling, comme le montre la figure 10.13(d). Après la création de la charge d'espace, la concentration d'ions injectés par seconde augmente rapidement pour atteindre environ $7.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (d'après la formule 10.23) lorsque le champ électrique E_{DC} est maximal. La vitesse de ces ions $v_2 = \mu_2 E_{\text{DC}}$, qui était faible au début du processus à

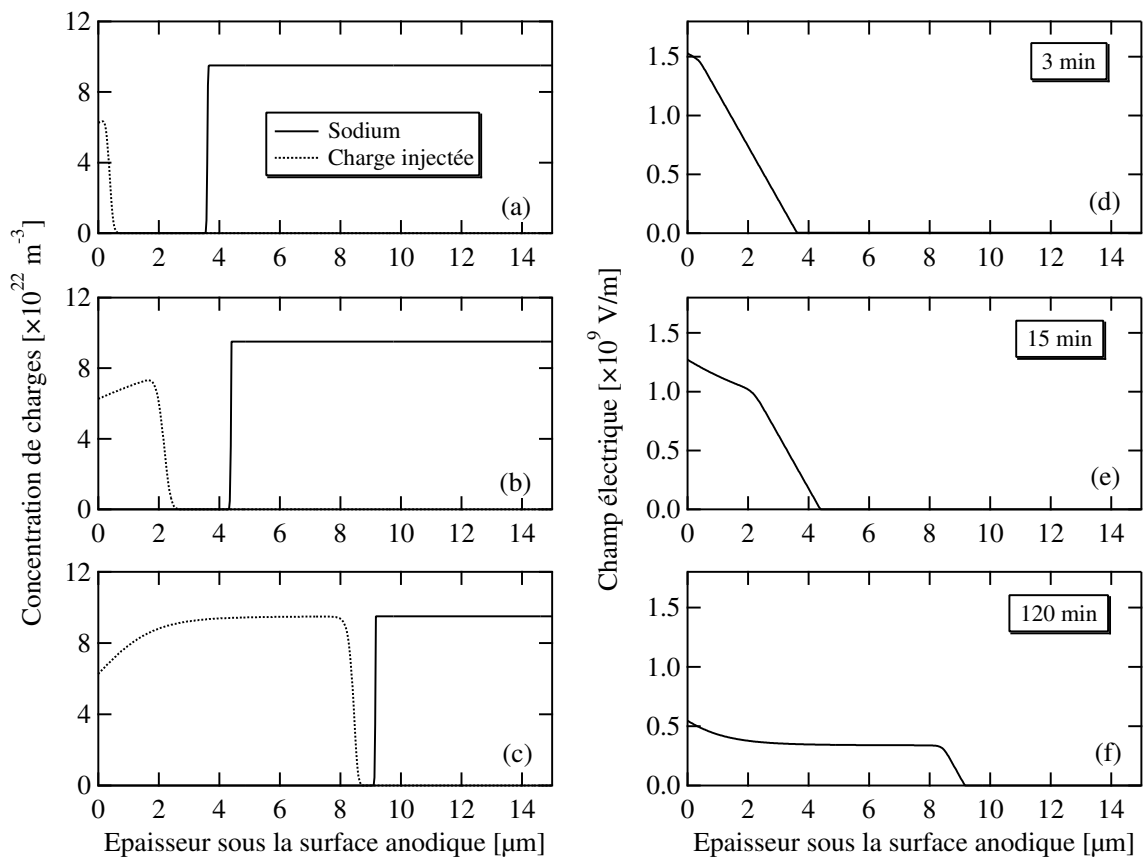


FIG. 10.13: Simulations de la distribution de charges (colonne de gauche) et du champ électrique résultant (colonne de droite) pour différentes durées de poling 3, 15 et 120 minutes. Sur la colonne de gauche, les traits pleins représentent la concentration en ions Na^+ et les traits pointillés, celle des charges injectées.

cause de la faiblesse du champ E_{DC} , devient suffisante pour leur permettre de bouger significativement.

Pour les durées de poling plus longues, de l'ordre de quelques dizaines de minutes, les ions injectés pénètrent donc de plus en plus profondément dans la région dépeuplée en ions sodium sous l'influence du champ électrique E_{DC} élevé qui règne dans cette zone. Ils tendent ainsi à se substituer aux ions sodium dans la matrice vitreuse, comme nous pouvons le voir sur la figure 10.13(b). Cette injection de charges entraîne la présence d'un champ électrique $E_{int} \neq 0$ hors de la couche dépeuplée. Même si ce champ E_{int} est faible, de l'ordre de 10^4 V/m d'après les simulations, il permet aux ions sodium de continuer à migrer vers la cathode, ce qui explique la croissance continue de l'épaisseur de la couche non-linéaire. Cependant, à ce stade du processus, la vitesse de ces ions est inférieure à celle des ions injectés, malgré leur mobilité plus importante. De ce fait, la croissance de l'épaisseur de la couche non-linéaire est plus lente que celle de l'épaisseur de la couche contenant les ions injectés. Ce phénomène est illustré sur la figure 10.13 : entre les durées de poling de 15 et 120 minutes, l'épaisseur de la couche d'ions injectés a augmenté d'environ $6.1 \mu\text{m}$, alors que celle de la couche non-linéaire n'a augmenté que de $4.8 \mu\text{m}$. La conséquence de cet effet est la modification de la distribution spatiale du champ électrique E_{DC} et la diminution de son amplitude, donc la diminution du coefficient $\chi^{(2)}$.

Pour les durées de poling de l'ordre de plusieurs heures, la région dépeuplée en ions Na^+ est en majorité remplie d'ions injectés, comme montré sur la figure 10.13(c). Le champ électrique est alors quasiment constant dans toute la couche non-linéaire, et cette dernière formée de trois régions distinctes :

- Une couche chargée négativement sous la surface de l'échantillon, s'étendant de la surface à environ $3 \mu\text{m}$;
- Une région neutre plus importante due au remplacement des ions sodium par les ions injectés. Cette zone s'étend de $3 \mu\text{m}$ à $8.7 \mu\text{m}$ sous la surface.
- Une zone chargée négativement ne contenant aucune charge positive, de $8.7 \mu\text{m}$ à $9.2 \mu\text{m}$.

10.4 Validation du modèle d'injection de charges : influence des paramètres expérimentaux

Nous avons vu précédemment que le temps optimal de poling t_{opt} correspondait approximativement au temps de création de la charge d'espace, dictée par le temps caractéristique τ . Or, d'après la relation 10.15, ce paramètre τ dépend, entre autres, de l'épaisseur d'échantillon L et de la tension appliquée lors du traitement de poling, V_{app} . Afin de valider notre modèle, ainsi que les explications que nous avons avancées dans la section précédente, nous avons donc choisi d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur la dynamique de création de la non-linéarité d'ordre deux. Pour cela, tous les paramètres du modèle déterminés précédemment (voir tableau 10.2) ont été conservés puisqu'ils doivent dépendre uniquement de la température de poling, qui est fixe dans toutes ces expériences. Le paramètre température intervenant via la mobilité μ est plus délicat à étudier, puisque les mobilités des différentes espèces doivent à nouveau être déterminées. Or, à température plus élevée, la dynamique de création de la non-linéarité est plus rapide, si bien qu'il est souvent délicat d'observer expérimentalement un profil triangulaire, nécessaire à la détermination des paramètres.

10.4.1 Influence de l'épaisseur de l'échantillon L

Les échantillons utilisés proviennent du même barreau d'InfrasilTM que les échantillons polés pour l'étude précédente, afin d'éviter les variations de concentrations chimiques et ainsi de pouvoir comparer les résultats de façon significative. Ils ont été découpés avec une épaisseur de 500 μm et ont été polés à 250°C avec une tension de 4 kV appliquée au moyen d'électrodes de silicium dopé p . Les durées de poling testées ont été choisies entre 1 et 100 minutes.

Sur la figure 10.14(a) sont représentés les profils de $\chi^{(2)}$ pour les échantillons polés durant 1, 5, 10, 30 et 100 minutes. Le profil obtenu pour l'échantillon polé durant 1 minute est approximativement triangulaire et l'amplitude du coefficient $\chi^{(2)}$ est très faible, de l'ordre de 0.025 pm/V. Les échantillons polés pendant 5 et 10 minutes présentent également une distribution spatiale quasiment triangulaire. L'amplitude maximale du coefficient $\chi^{(2)}$ et l'épaisseur de la couche non-linéaire augmentent pour les durées de poling

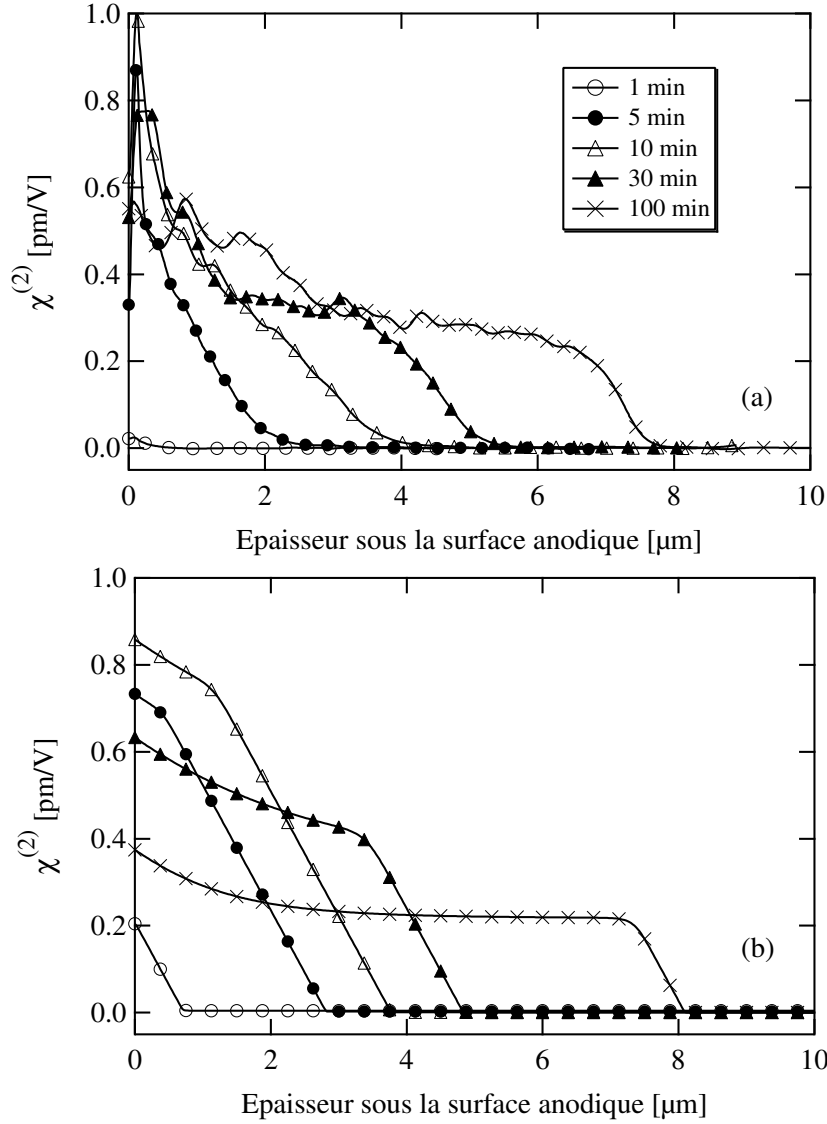


FIG. 10.14: (a) Profils de $\chi^{(2)}$ obtenus expérimentalement dans des échantillons de $500 \mu\text{m}$ pour des durées de poling de 1, 5, 10, 30 et 100 minutes, et (b) profils correspondants simulés avec le modèle à deux porteurs. Les autres paramètres sont ceux du tableau 10.2.

croissantes. Pour les durées de poling plus élevées (30 et 100 minutes), l'épaisseur sur laquelle est localisée la non-linéarité continue d'augmenter, alors que l'amplitude du $\chi^{(2)}$ diminue. Mais pour ces deux derniers échantillons, la distribution spatiale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ n'est plus triangulaire. En effet, le profil tend à s'aplatir de plus en plus pour les durées de poling croissantes.

Les profils théoriques représentés sur la figure 10.14(b) ont été déterminés pour une épaisseur d'échantillon de $500 \mu\text{m}$, tous les autres paramètres de simulation étant identiques à ceux du tableau 10.2. En effet, les expériences ayant été réalisées à la même température

de 250°C, les mobilités des différentes espèces doivent être identiques. Nous pouvons alors remarquer que les formes des profils expérimentaux et théoriques sont proches. De plus, comme le montre la figure 10.15, les évolutions de l'amplitude maximale du $\chi^{(2)}$ et l'épaisseur de la couche non-linéaire calculées par le modèle rendent relativement bien compte des résultats expérimentaux. La durée optimale de poling t_{opt} est de 9'30 s d'après les

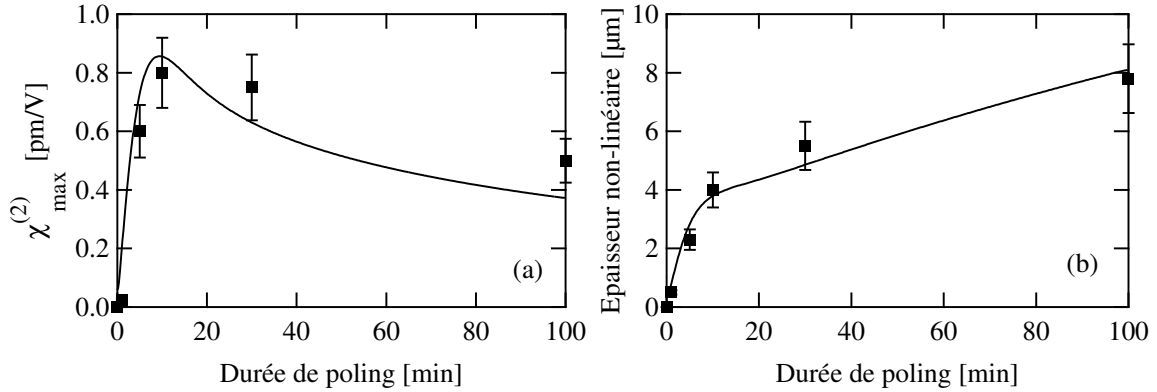


FIG. 10.15: Evolution de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ maximale (a) et de l'épaisseur non-linéaire (b) en fonction de la durée de poling pour un échantillon de 500 μm d'épaisseur. Les points représentent les data expérimentales et les courbes en traits pleins correspondent aux simulations.

simulations et de 10 minutes expérimentalement. De plus, l'épaisseur non-linéaire croît rapidement jusque t_{opt} , son augmentation est plus lente pour les durées de poling plus élevées.

10.4.2 Influence de la tension appliquée V_{app}

Afin d'étudier l'influence de la tension sur la dynamique de création de la non-linéarité, nous avons utilisé des échantillons d'InfrasilTM d'une épaisseur de 200 μm . Ils ont été polés à 250°C sous une tension de 1 kV durant 3, 10, 45 et 100 minutes. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par la méthode de reconstruction après attaque chimique. Les profils obtenus expérimentalement sont présentés sur la figure 10.16(a). Ils sont quasiment triangulaires pour les durées de poling de 3 et 10 minutes et tendent à s'aplatir pour les durées supérieures. Cependant, les épaisseurs non-linéaires (comprises entre 0.4 et 3.2 μm) et l'amplitude des coefficients $\chi^{(2)}$ (de l'ordre de 0.2 pm/V) sont plus faibles que dans les deux études précédentes.

Les simulations de ces profils sont présentées sur la figure 10.16(b). L'allure des profils

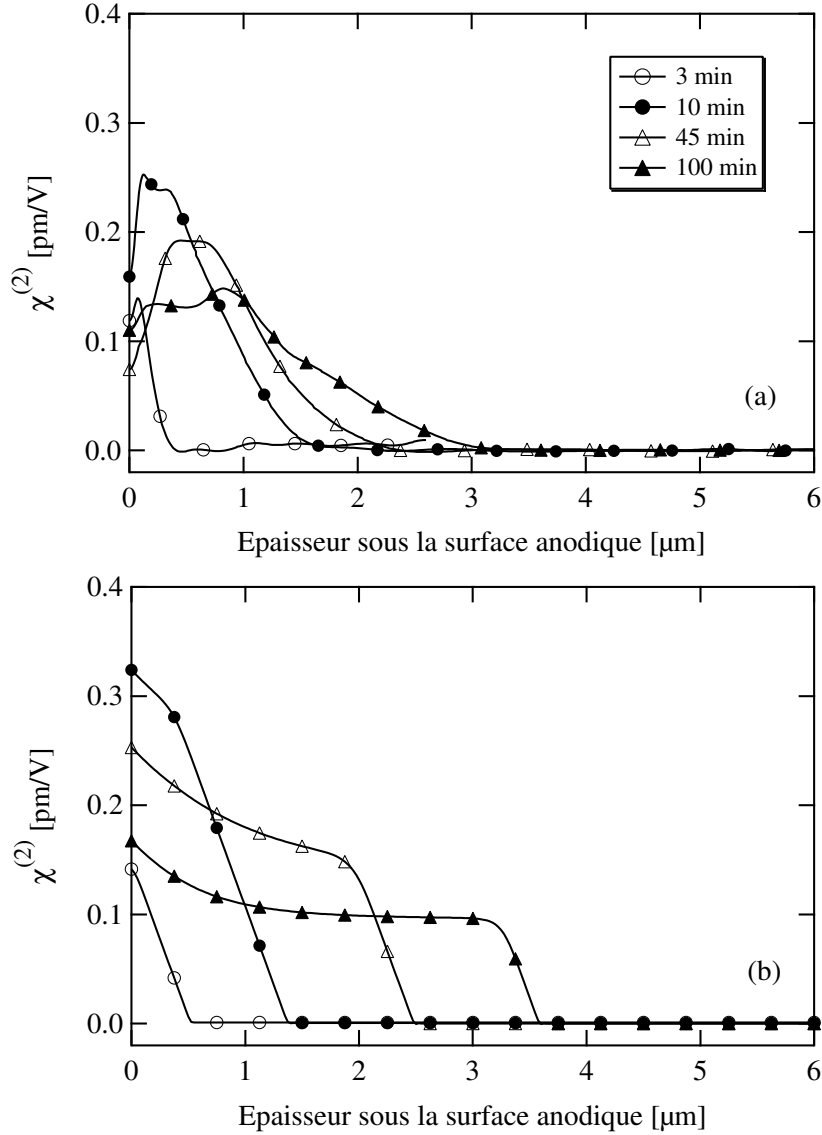


FIG. 10.16: (a) Profils de $\chi^{(2)}$ obtenus expérimentalement dans des échantillons polés à 1 kV pour des durées de poling de 3, 10, 45 et 100 minutes, et (b) profils correspondants simulés avec le modèle à deux porteurs. Les autres paramètres sont ceux du tableau 10.2.

théoriques rend compte de la forme triangulaire des durées de poling les plus courtes et de leur aplatissement pour les temps croissants. Les évolutions expérimentales et théoriques du maximum du coefficient $\chi^{(2)}$ et de l'épaisseur non-linéaire en fonction de la durée de poling sont comparées sur la figure 10.17. L'amplitude maximale de la non-linéarité mesurée expérimentalement est inférieure à celle évaluée théoriquement. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les effets de surface ne sont pas pris en compte par les simulations. De plus, la tension de 1 kV utilisée pour les expériences est très proche de la valeur de seuil évaluée autour de 900 V, sous laquelle les expériences de poling sont

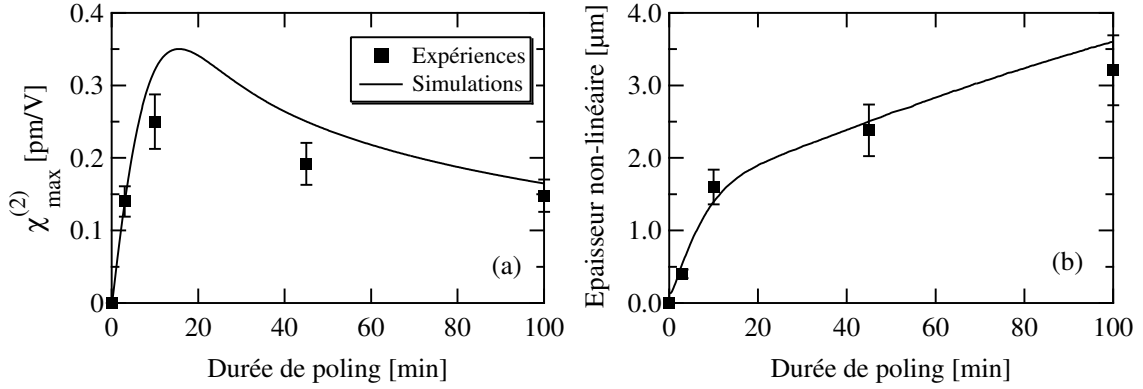


FIG. 10.17: Evolution de la susceptibilité $\chi_{\max}^{(2)}$ maximale (a) et de l'épaisseur non-linéaire (b) en fonction de la durée de poling pour un échantillon polé à 1 kV. Les points représentent les données expérimentales et les courbes en traits pleins les simulations.

théoriquement impossibles [77]. En revanche, les simulations rendent compte correctement de l'évolution de l'épaisseur non-linéaire (figure 10.17(b)). La durée optimale de poling est de 15'40 s et, comme dans les cas précédents, un changement de pente se produit pour l'évolution de l'épaisseur non-linéaire pour une durée de poling égale à t_{opt} .

Chapitre 11

Stabilité de la non-linéarité d'ordre deux

L'utilisation éventuelle de composants fabriqués par des procédés de poling dans le domaine des télécommunications optiques soulève la question de la stabilité à long terme de la non-linéarité du second ordre créée. Le temps de relaxation de cette non-linéarité a été étudié à haute température dans les verres de silice, ce qui a permis de mettre en évidence un comportement d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 1.3 eV pour ce phénomène [22]. De plus, des expériences de destruction isotherme ont été réalisées à haute température dans des verres de différentes compositions chimiques [88, 89]. Il a alors été montré que la stabilité des composants dépendait fortement de la composition chimique du verre. En particulier, elle est reliée à la mobilité des ions susceptibles de migrer durant le processus de poling. En supposant que seuls les ions Na^+ sont mis en jeu dans la stabilité de la non-linéarité dans les verres de silice, certains modèles prédisent par exemple que celle-ci devrait être stable à température ambiante durant plusieurs milliers d'années [43].

Dans la littérature, seuls le niveau du signal SH et l'épaisseur de la couche non-linéaire ont été étudiés durant les expériences de destructions thermiques. Dans ce cas, la racine carrée du signal SH est supposée être directement proportionnelle au coefficient $\chi^{(2)}$ induit. Or, le profil de la non-linéarité peut être modifié durant la phase de destruction. En effet, nous avons vu précédemment que les durées de poling courtes impliquent une distribution spatiale triangulaire et que les phénomènes d'injection de charges peuvent être négligés. En revanche, lorsque la durée de poling augmente, il est nécessaire de prendre en compte

une deuxième espèce chimique avec une mobilité plus faible pour rendre compte des résultats expérimentaux. C'est pourquoi l'étude de stabilité thermique de la non-linéarité d'ordre deux nécessite un contrôle précis des conditions initiales de poling, ainsi qu'une caractérisation complète et précise de la distribution spatiale de la susceptibilité d'ordre deux dans le verre.

Nous présentons donc dans ce chapitre des expériences de destruction thermique effectuées après différentes conditions de poling et nous montrons qu'elles peuvent être simulées à l'aide du modèle à deux porteurs de charge que nous avons présenté dans le premier chapitre de cette partie. Ces expériences ont été effectuées en collaboration avec le groupe d'Isabel Carvalho (Département de Physique de l'Université de Rio de Janeiro) et Walter Margulis (ACREO AB). Ensuite, nous étudions l'évolution du profil de la non-linéarité lorsque les échantillons polés dans les mêmes conditions ont vieilli à température ambiante.

11.1 Expériences et simulations de destruction thermique

Les échantillons utilisés proviennent du même barreau d'InfrasilTM que ceux polés lors des études précédentes. Ils mesurent 1 mm d'épaisseur. Ils ont été polés à 250°C avec une tension de 4 kV, dans l'air. Afin de déterminer les durées des processus de poling, une étude théorique a été réalisée avec le modèle présenté auparavant. Nous avons cherché à déterminer les durées pour lesquelles l'injection de charge était négligeable, et celles pour lesquelles elle était importante. Nous avons alors choisi de fixer la durée de poling à 5 minutes dans un premier temps, puis à 100 minutes dans un second temps. Le premier cas nous fournit des échantillons ayant un profil de non-linéaire triangulaire, c'est-à-dire que très peu de charges ont été injectées, alors que dans le second cas, le profil est quasiment plat, ce qui correspond à une injection de charges massive.

Le protocole expérimental permettant de procéder à la destruction thermique des échantillons polés est schématisé sur la figure 11.1. L'échantillon est placé entre les électrodes puis l'ensemble est introduit dans le four. Une fois la température T de 250°C

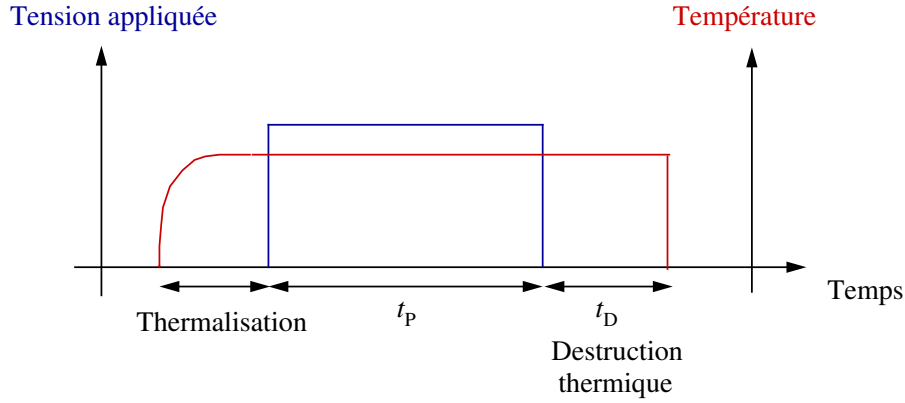


FIG. 11.1: Schéma représentant les durées d'application de la tension et de la température lors d'un processus de poling suivi d'une destruction thermique. t_P désigne la durée de poling et t_D celle de la destruction thermique.

atteinte, la tension est appliquée pendant une durée t_P , puis elle est coupée en mettant le générateur haute tension à zéro (résistance du circuit extérieur nulle). L'échantillon est alors laissé dans le four à la température T pendant la durée de destruction t_D , avant d'être refroidi rapidement jusqu'à la température ambiante en étant plongé dans un récipient contenant de l'eau distillée. Ce protocole permet de diminuer la température de 250°C à la température ambiante en seulement quelques secondes (typiquement 5 s).

11.1.1 Etude de destruction thermique pour un temps de poling court

Sur la figure 11.2(a) sont représentées les profils de $\chi^{(2)}$ pour l'échantillon polé 5 minutes non détruit (trait plein) ainsi que pour les échantillons polés 5 minutes et détruits durant 5, 15 et 30 minutes à 250°C (traits pointillés). Comme attendu d'après les simulations, le profil expérimental initial de la non-linéarité (avant destruction thermique) présente une forme quasiment triangulaire. L'épaisseur non-linéaire est d'environ 2.5 μm et l'amplitude maximale du coefficient $\chi^{(2)}$ atteinte juste sous la surface anodique est de l'ordre de 0.5 pm/V. La faiblesse de l'épaisseur non-linéaire s'explique par le fait que la durée de poling, la tension et la température sont relativement faibles comparées aux conditions typiques de poling utilisées dans la littérature. Les échantillons détruits à 250°C durant 5, 15 et 30 minutes présentent également un profil de forme générale triangulaire. L'épaisseur de la couche non-linéaire ainsi que l'amplitude de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ décroissent pour des durées de destruction thermique croissantes. L'encart de la

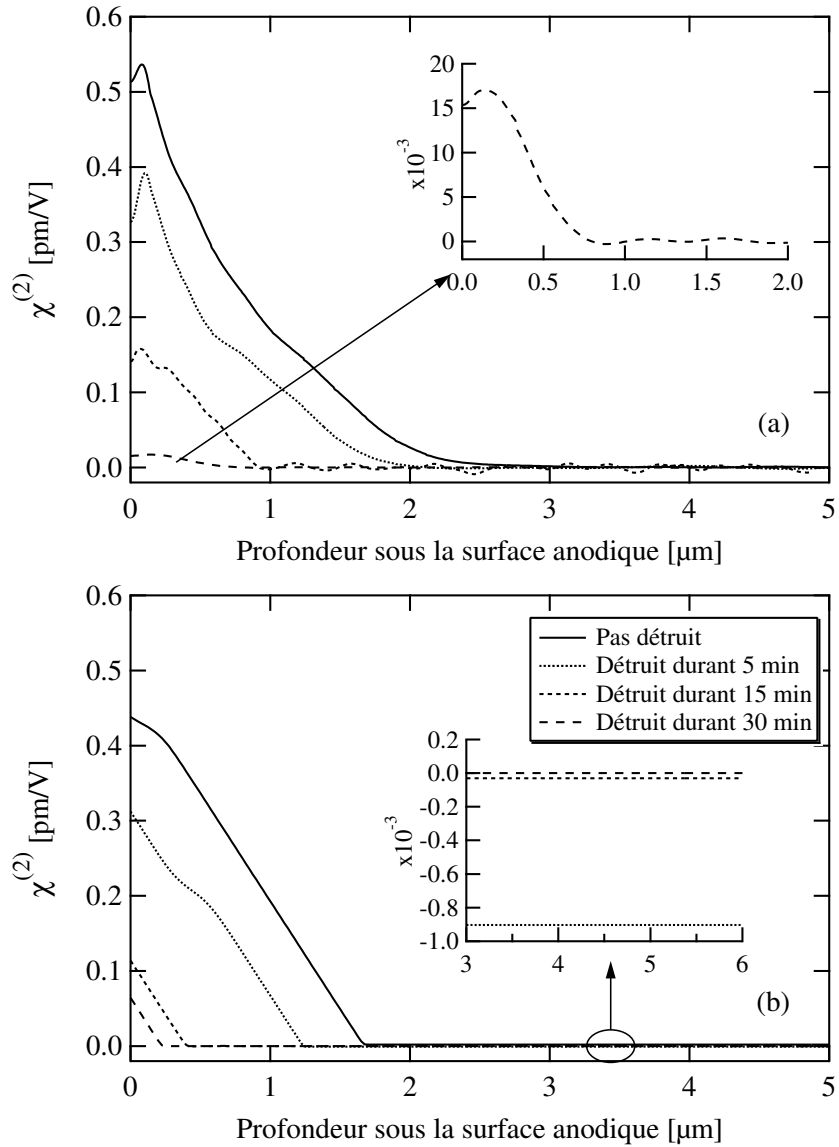


FIG. 11.2: Distributions spatiales expérimentales et théoriques pour des échantillons polés 5 minutes (traits pleins) et détruits durant 5, 15 et 30 minutes (traits pointillés).

figure 11.2(a) correspond à un agrandissement du profil obtenu expérimentalement pour l'échantillon détruit durant 30 minutes.

Sur la figure 11.2(b) sont représentés les profils de $\chi^{(2)}$ déduits des simulations effectuées à l'aide du modèle à deux porteurs de charges développé au chapitre précédent. Les valeurs des paramètres utilisés pour les simulations sont identiques aux valeurs déterminées dans l'étude précédente, puisque la température de travail et les échantillons sont identiques. La distribution de charge initiale (obtenue pour une durée de poling de 5 minutes) est calculée pour une tension appliquée de 4 kV. Pour les simulations de des-

tructions thermiques, la distribution de charges obtenue après 5 minutes de poling sert de condition initiale et la différence de potentiel entre les deux faces de l'échantillon est mise à zéro durant la durée t_D désirée. Les profils simulés sont quasiment de forme triangulaire. L'épaisseur non-linéaire et l'amplitude de la non-linéarité diminuent lorsque la durée de destruction thermique augmente. Remarquons la présence d'une composante négative de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ hors de la couche dépeuplée pour les échantillons détruits (voir encart de la figure 11.2(b)). Son amplitude décroît pour des durées de destruction croissantes. Ce phénomène sera analysé et discuté ultérieurement.

11.1.2 Etude de destruction thermique pour un temps de poling long

Les résultats expérimentaux obtenus pour la destruction d'un échantillon polé 100 minutes sont présentés sur la figure 11.3(a). Le profil mesuré pour l'échantillon non détruit est représenté en traits pleins. L'amplitude maximale de 0.4 pm/V est atteinte à environ 500 nm sous la surface puis le coefficient $\chi^{(2)}$ décroît jusqu'à environ 2 μm , pour être ensuite quasiment constant et égal à 0.2 pm/V jusqu'à 7 μm . Il s'annule finalement pour une épaisseur totale approximative de 8 μm . Les durées de destruction thermique choisies sont de 15, 30 et 100 minutes. L'épaisseur de la couche non-linéaire et l'amplitude de la non-linéarité d'ordre deux décroissent lorsque le temps de destruction augmente. Cependant, les distributions spatiales diffèrent de la forme du profil de l'échantillon non détruit. En effet, les profils de $\chi^{(2)}$ mesurés dans les échantillons détruits 15 et 30 minutes présentent un changement de pente se produisant à des épaisseurs respectives de 1 μm et de 0.8 μm . L'échantillon détruit 100 minutes présente quant à lui un profil non-linéaire de forme triangulaire.

Sur la figure 11.3(b) sont représentés les résultats simulés des profils de $\chi^{(2)}$ après destructions thermiques. La courbe en trait plein correspond à l'échantillon polé 100 minutes non détruit. Le coefficient $\chi^{(2)}$ décroît légèrement sous la surface puis il est quasiment constant et égal à environ 0.2 pm/V pour s'annuler à une épaisseur légèrement supérieure à 8 μm . La différence de forme notable entre les profils expérimentaux et théoriques dans les deux premiers microns sous la surface est attribuée à une modification de la susceptibi-

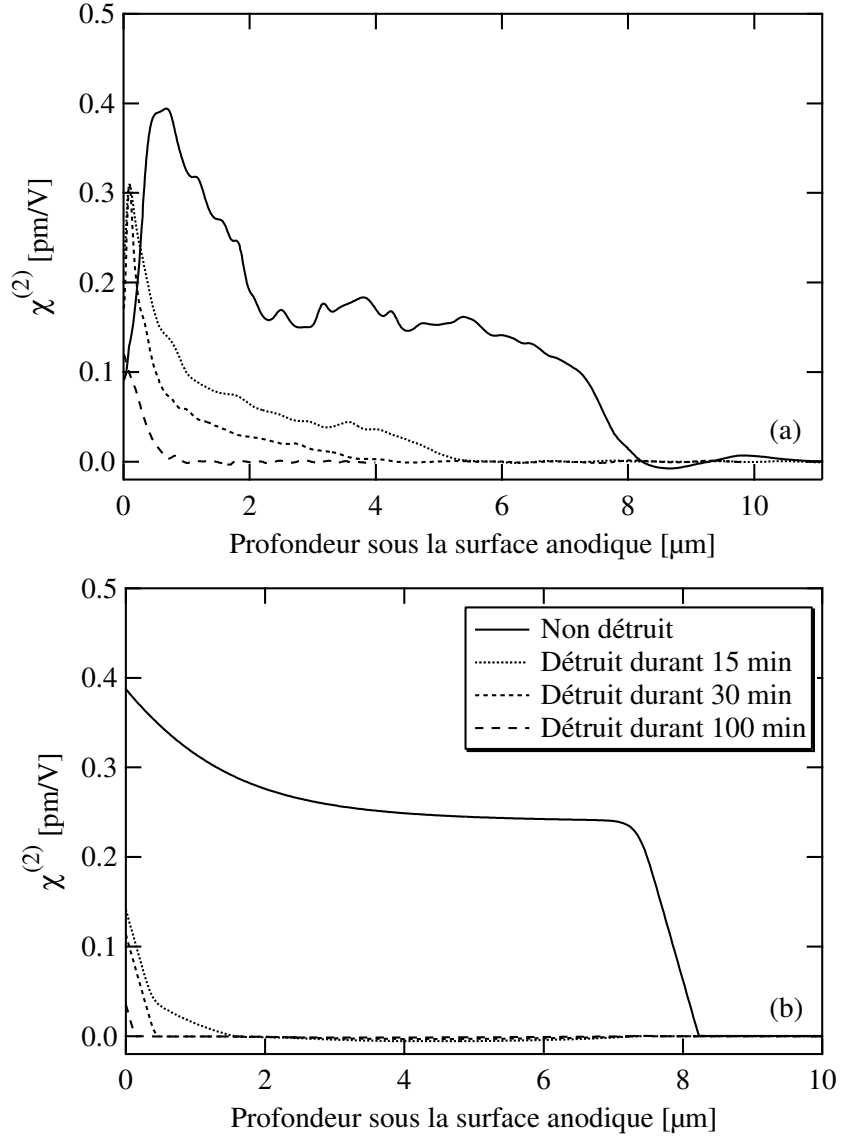


FIG. 11.3: Distributions spatiales expérimentales (a) et théoriques (b) pour des échantillons polés 100 minutes (traits pleins) et détruits durant 15, 30 et 100 minutes (traits pointillés).

lité du troisième ordre après poling [90] qui n'est pas prise en compte par les simulations. Le profil théorique obtenu pour l'échantillon détruit pendant 15 minutes présentent une forme différente. Le coefficient $\chi^{(2)}$ décroît rapidement sous la surface, puis un changement de pente se produit dans la décroissance après environ 500 nm. Il s'annule à une profondeur de l'ordre de 1.5 μm sous la surface. Enfin, les simulations effectuées pour des destructions de 30 et 100 minutes nous fournissent un profil triangulaire avec un maximum à respectivement 0.12 et 0.04 pm/V et des épaisseurs non-linéaires respectives de 500 et 150 nm.

11.1.3 Discussion

Comme nous l'avons vu précédemment, les profils de $\chi^{(2)}$ mesurés dans les échantillons polés pendant 5 minutes (détruits ou non) sont de forme triangulaire. De tels profils sont dus à une concentration de charges négatives homogène dans la région dépeuplée [37, 84]. Ces observations corroborent le fait qu'un seul porteur de charge est mis en jeu dans la création et la destruction de la non-linéarité d'ordre deux, c'est-à-dire que les phénomènes d'injection de charges sont négligeables [84]. Remarquons également que le temps nécessaire pour créer la charge d'espace (de l'ordre de 5 minutes) est environ un ordre de grandeur inférieur à celui qui est nécessaire pour détruire la non-linéarité, puisque celle-ci n'est pas encore totalement effacée après 30 minutes de traitement thermique.

Comme nous l'avons vu précédemment, la distribution de charges obtenue pour un poling de 5 minutes joue le rôle de condition initiale pour la simulation des expériences de destructions thermiques. La tension aux bornes de l'échantillon est alors mise à zéro et un champ électrique négatif apparaît donc hors de la couche dépeuplée, à cause de la condition 10.7. Ce phénomène est schématisé sur la figure 11.4. Cette figure nous montre que le champ électrique créé hors de la couche dépeuplée (région II) est nul à la fin du processus de poling, puisque le champ électrique appliqué est écranté. En revanche, lorsque la tension est mise à zéro, un champ volumique vient compenser le champ existant dans la couche dépeuplée, tout en respectant la condition 10.7. La composante négative du champ électrique permet alors aux charges positives qui ont migré durant le traitement de poling de revenir vers la surface anodique. Dans cette situation, ces ions se recombinent avec les sites négatifs (typiquement SiO^-) existant dans la couche dépeuplée, de façon à neutraliser petit à petit cette région. La conséquence de ce mécanisme est la diminution de l'amplitude du champ électrique et de l'épaisseur de la couche dépeuplée (figure 11.4(c)). De ce fait, l'amplitude du champ volumique diminue elle aussi lorsque la durée de destruction augmente et donc, la vitesse des ions positifs étant égale au produit de la mobilité par le champ volumique, la destruction de la non-linéarité est de plus en plus lente. Ce modèle permet donc d'expliquer de façon simple pourquoi la destruction de la non-linéarité est plus lente que sa création, dans le cas d'un temps de poling court.

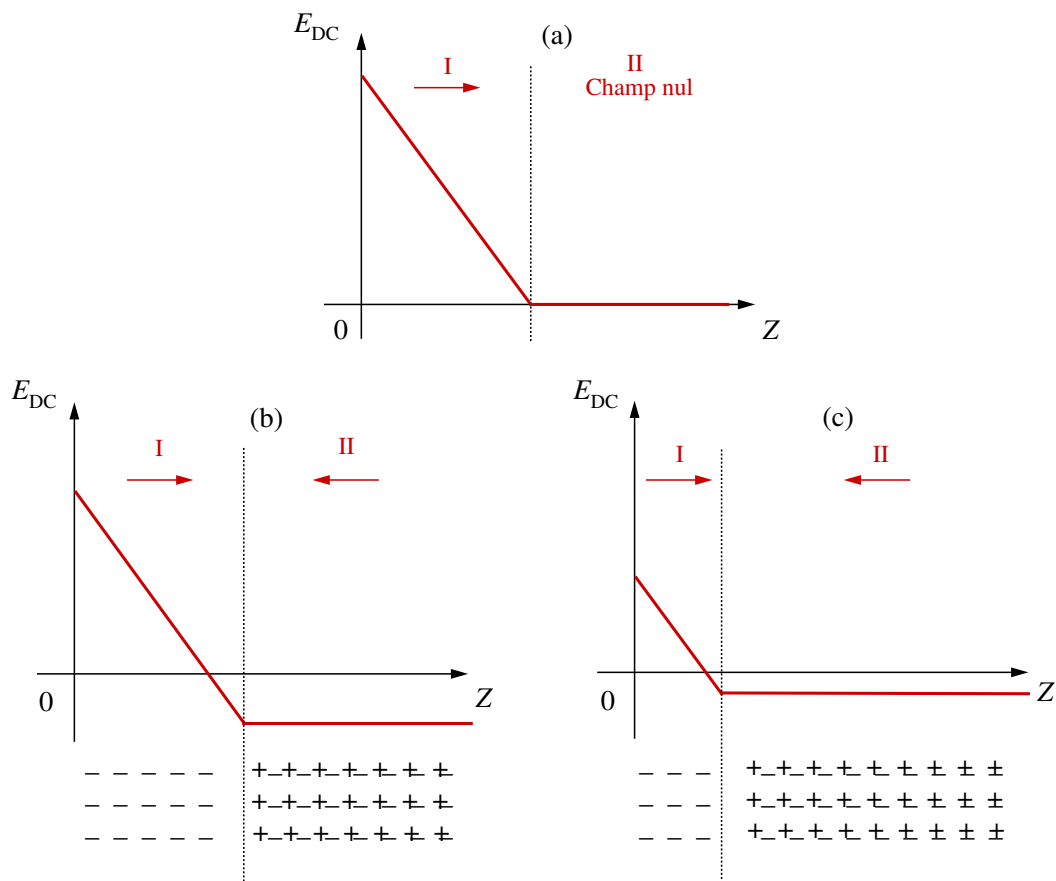


FIG. 11.4: Schéma représentant la distribution spatiale du champ électrique dans l'échantillon (a) à la fin du processus de poling, (b) au début du traitement thermique de destruction et (c) durant la destruction. Les flèches rouges indiquent la direction du champ électrique dans chaque région I et II, désignant respectivement la couche dépeuplée et le reste de l'échantillon.

Le mécanisme de destruction de la non-linéarité créée pour un temps de poling long est le même : c'est le champ créé en volume qui permet aux ions ayant migré de revenir vers l'anode du système. Remarquons que la forme des profils simulés est proche de celle des profils expérimentaux. En effet, pour les temps de destruction les plus courts, le profil est composé de deux pentes différentes, alors qu'il devient triangulaire lorsque la durée de destruction thermique augmente. Cependant, la dynamique de destruction de la non-linéarité prévue par le modèle semble plus rapide que celle observée expérimentalement. Ce phénomène n'est pour l'instant pas compris et suggère le fait qu'un mécanisme supplémentaire devrait être pris en compte pour les simulations, afin de rendre compte le mieux possible des résultats expérimentaux.

11.2 Vieillissement des composants à température ambiante

11.2.1 Conditions expérimentales

Afin de tester la stabilité de la non-linéarité d'ordre deux dans des conditions réelles de vieillissement, nous avons choisi d'étudier sa distribution spatiale après différentes périodes de vieillissement à température ambiante. Pour cela, six échantillons d'Infrasil™ (nommés E1 à E6) de 0.5 mm d'épaisseur provenant du même barreau de verre ont été polés. Les traitements de poling ont été effectués à 290°C, durant 10 minutes, sous une tension de 4 kV appliquée au moyen d'électrodes de silicium dopé *p*, dans une atmosphère d'air. Une fois les échantillons polés, ils ont été caractérisés à l'aide de deux méthodes différentes qui sont :

- La méthode des franges de Maker assistée de lentilles hémisphériques. Cette technique, à défaut de conduire à la détermination totale de la non-linéarité, permet la comparaison des profils non-linéaires créés dans différents échantillons. En effet, deux distributions non-linéaires identiques produisent deux allures de franges de Maker identiques.
- La méthode de reconstruction du profil non-linéaire après attaque chimique. Cette technique permet une détermination précise de la distribution spatiale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$.

Dans le tableau 11.1 sont résumées les durées de vieillissement de chaque échantillon avant qu'il ait été caractérisé par la méthode d'attaque chimique. Durant la période de vieillissement, les échantillons polés sont conservés à température ambiante dans l'air et dans l'obscurité.

11.2.2 Résultats expérimentaux

Immédiatement après le traitement de poling

Tous les échantillons ont été caractérisés par la méthode des franges de Maker quelques minutes après le processus de poling. Sur la figure 11.5 sont représentées les allures des franges de Maker obtenues pour les échantillons E1, E5 et E6. La forme des courbes

Échantillon	Vieillessement
E1	Aucun
E2	4 jours
E3	15 jours
E4	23 jours
E5	6 mois
E6	14 mois

TAB. 11.1: Durées de vieillissement à température ambiante des différents échantillons polés.

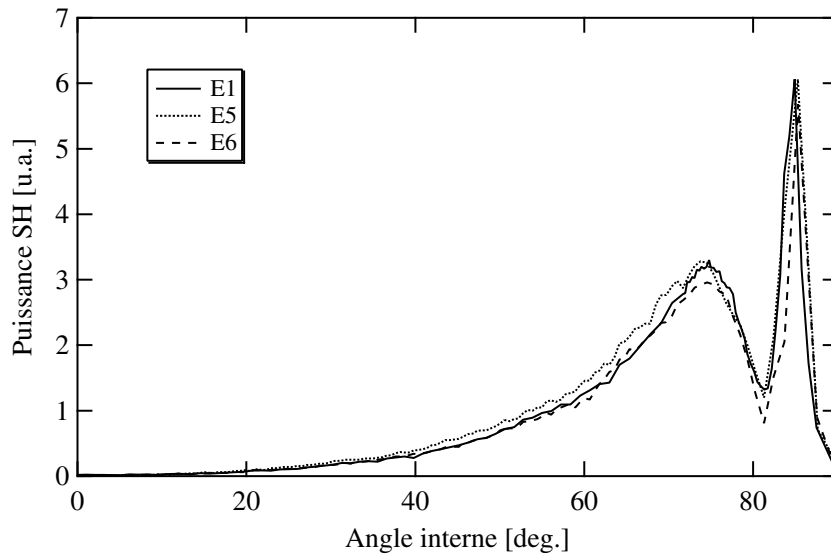


FIG. 11.5: Franges de Maker mesurées expérimentalement pour les échantillons E1, E5 et E6, quelques minutes après le traitement de poling.

et l'amplitude du signal SH sont quasiment identiques pour ces trois échantillons, aux erreurs expérimentales près. La puissance SH atteint un premier maximum pour un angle de propagation interne de l'ordre de 75° . Ensuite, elle décroît jusqu'à un angle de 81° , qui correspond au premier minimum. Les allures des franges de Maker enregistrées pour les trois autres échantillons sont identiques mais ne sont pas représentées sur la figure 11.5 par souci de clarté. Le fait que les courbes de franges de Maker soient similaires pour les six échantillons signifie que la distribution spatiale de la non-linéarité d'ordre deux est la même pour chaque échantillon juste après poling, donc que l'expérience de poling est reproductible. En particulier, le fait que les maxima et minima de l'intensité harmonique

soient localisés aux mêmes angles confirme le fait que l'épaisseur non-linéaire est identique pour tous les échantillons après poling.

Sur la figure 11.6 est représenté le profil non-linéaire obtenu pour l'échantillon E1 par la méthode d'attaque chimique juste après le traitement de poling. Après un changement

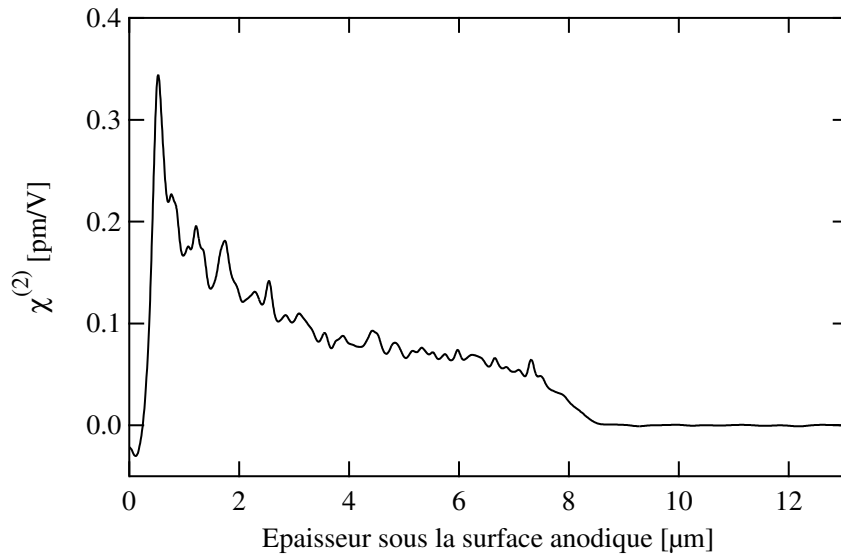


FIG. 11.6: Profil de $\chi^{(2)}$ mesuré expérimentalement dans l'échantillon E1 juste après poling.

de signe se produisant juste sous la surface anodique, la valeur maximale de 0.35 pm/V est atteinte à une profondeur de 500 nm dans l'échantillon. La susceptibilité $\chi^{(2)}$ décroît ensuite jusque 7.5 μm , avant de s'annuler pour une épaisseur totale de 8.6 μm .

Après une période de vieillissement de quelques jours

Les échantillons E2, E3 et E4 ont été caractérisés par les deux méthodes après des périodes de vieillissement respectives de 5, 14 et 23 jours. Dans chacun de ces trois cas, l'allure des franges de Maker était identique à celle enregistrée juste après poling. De plus, le profil de $\chi^{(2)}$ obtenu était semblable à celui de la figure 11.6 mesuré juste après le traitement de poling, en termes d'épaisseur de la couche non-linéaire, d'amplitude de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ et de forme de sa distribution spatiale.

Après une période de vieillissement de plusieurs mois

Sur la figure 11.7 sont représentés les résultats des expériences de franges de Maker réalisées sur les échantillons E5 et E6 six mois après qu'ils aient été polés (respectivement en traits pointillés et traits pointillés espacés). L'allure des courbes mesurées six mois après

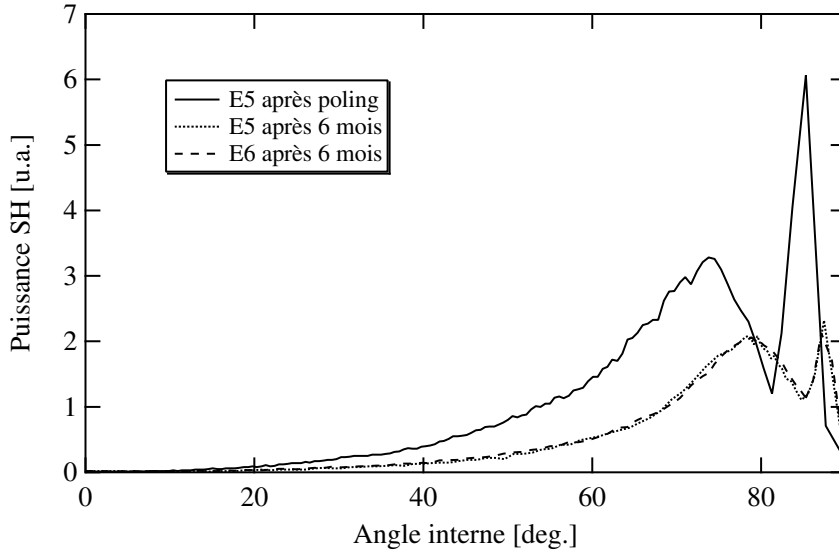


FIG. 11.7: Franges de Maker mesurées expérimentalement pour l'échantillons E5 juste après poling (traits pleins) et six mois plus tard (traits pointillés) ainsi que pour l'échantillon E6 six mois après le traitement de poling (traits pointillés espacés).

poling est identique pour les deux échantillons E5 et E6, ce qui signifie que les profils de $\chi^{(2)}$ sont semblables, donc que les échantillons ont vieilli de la même façon. Mais cette allure est très différente de celle enregistrée juste après poling, comme le montre la courbe en traits pleins de la figure 11.7, correspondant à l'échantillon E5 caractérisé juste après poling. En effet, le premier minimum de la puissance SH s'est décalé de 81° (après poling) à 85° (six mois plus tard). Ce résultat est synonyme d'une diminution de l'épaisseur non-linéaire totale, comme nous l'avons vu dans la seconde partie de ce mémoire. De plus, la puissance SH maximale de la première frange est approximativement 60% plus faible pour l'échantillon ayant vieilli six mois que sur la courbe enregistrée juste après le processus de poling.

Afin de confirmer la différence entre les profils non-linéaires mesurés juste après poling et six mois plus tard, l'échantillon E5 a été caractérisé par la méthode d'attaque HF six mois après qu'il ait été polé. Le profil déduit des mesures expérimentales est représenté en

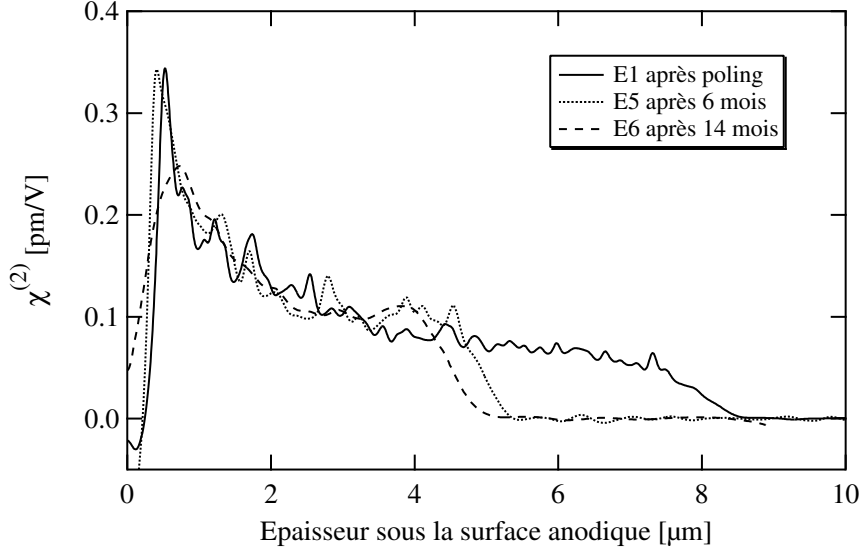


FIG. 11.8: Profil de $\chi^{(2)}$ mesuré expérimentalement dans les échantillons E1 juste après poling (traits pleins), E5 six mois après poling (traits pointillés serrés) et E6 quatorze mois après poling (traits pointillés espacés).

traits pointillés serrés sur la figure 11.8. L'amplitude de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ et la forme générale du profil obtenu sont comparables à celles de l'échantillon E1 (dont le profil est représenté en trait plein), mais l'épaisseur non-linéaire totale est significativement plus faible. En effet, le coefficient $\chi^{(2)}$ s'annule à une profondeur de $5.4 \mu\text{m}$ pour l'échantillon E5 ayant vieilli six mois, contre $8.6 \mu\text{m}$ dans le cas où l'échantillon (E1) est caractérisé immédiatement après le traitement de poling. Cette diminution de l'épaisseur non-linéaire de $3.2 \mu\text{m}$ correspond à une variation non négligeable de 37%.

Finalement, l'échantillon restant, E6, a été caractérisé par attaque chimique quatorze mois après avoir été polé. La distribution non-linéaire obtenue est représentée par la courbe en traits pointillés espacés de la figure 11.8. La forme du profil et l'amplitude du $\chi^{(2)}$ sont, là encore, comparables à celles de l'échantillon ayant vieilli six mois, bien que l'épaisseur non-linéaire totale ait encore diminué pour atteindre environ $5 \mu\text{m}$.

11.2.3 Discussion

Tout d'abord, examinons le cas des échantillons E2, E3 et E4 ayant vieilli à température ambiante durant respectivement 4, 15 et 23 jours. Les distributions non-linéaires déduites des mesures expérimentales sont similaires à celle de l'échantillon E1 caractérisé immédiatement après poling. Nous pouvons alors en déduire que la non-linéarité est stable

durant au moins 23 jours à température ambiante.

En ce qui concerne les échantillons E5 et E6, ayant subi des périodes de vieillissement respectives de 6 et 14 mois, les résultats expérimentaux indiquent que la décroissance de l'épaisseur non-linéaire tend à se stabiliser pour des périodes de vieillissement croissantes. Cette observation signifie que le phénomène physique à l'origine de la diminution de la couche active sature probablement après une période suffisamment importante, de l'ordre de plusieurs mois, voire plusieurs dizaines de mois.

Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans la première partie, la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est reliée au champ électrique par la relation suivante :

$$\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{DC} \quad (11.1)$$

Or, comme nous pouvons le voir sur la figure 11.8, l'amplitude du coefficient $\chi^{(2)}$ est approximativement constante entre $3.5 \mu\text{m}$ et $7.5 \mu\text{m}$ sous la surface anodique. En supposant que la susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$ est constante dans cette région (ce qui est généralement vérifié, comme nous le verrons dans la quatrième partie), nous pouvons en déduire d'après la relation 11.1 que le champ électrique E_{DC} est lui aussi constant dans cette zone de $4 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Par conséquent, cette région de l'échantillon est électriquement neutre. Cela signifie que les charges responsables de la présence du champ électrique sont localisées à la frontière intérieure de la couche non-linéaire (entre $7.5 \mu\text{m}$ et $8.6 \mu\text{m}$ sous la surface) et à la surface de l'échantillon [72]. Le signe de ces charges ainsi que leur localisation sont représentés sur le schéma de la figure 11.9 illustrant la distribution du champ électrique. L'amplitude du champ E_{DC} dépend de la concentration de charges dans ces deux régions. Or, comme l'amplitude de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ n'est pas modifiée après 14 mois, celle du champ E_{DC} ne l'est pas non plus, et donc cela signifie que la concentration de charges est constante durant cette période. La seule différence significative existant entre les trois profils de la figure 11.8 concerne l'épaisseur de la non-linéarité, qui décroît pour les durées de vieillissement croissantes. Ces résultats expérimentaux montrent que c'est la couche chargée négativement localisée à la frontière intérieure de la zone dépeuplée qui s'est déplacée vers la surface anodique sans recombinaison (voir figure 11.9) puisque la concentration dans cette couche est constante. Ce déplacement apparent de charges né-

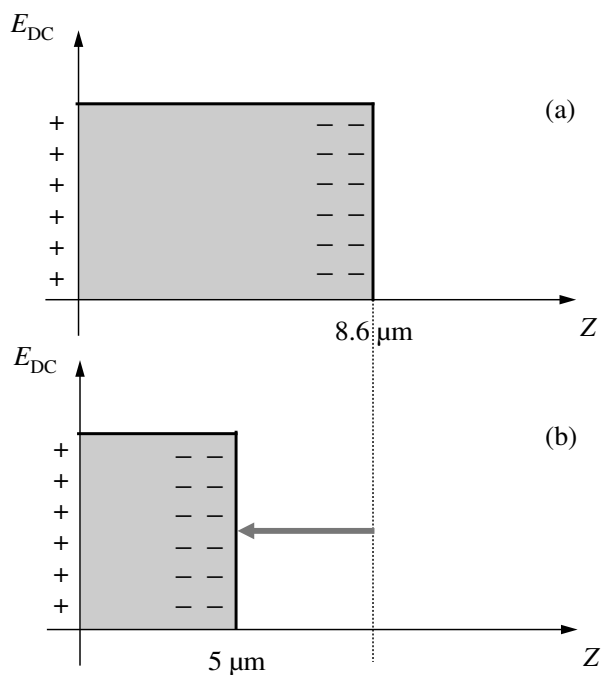


FIG. 11.9: Schéma représentant la distribution de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ (a) juste après poling et (b) quatorze mois plus tard.

gatives résulte probablement de la présence du champ électrique important (de l'ordre de 4×10^8 V/m) dans la couche dépeuplée. Il peut être attribué soit à un mouvement réel de charges négatives vers l'anode, comme montré par Carlson *et al.* [39], ou à une migration vers la cathode des charges positives injectées par la surface anodique durant le traitement de poling. Remarquons que le fait que la concentration de charges soit constante durant le vieillissement à température ambiante est en bon accord avec le fait que les porteurs de charges positives ayant migré durant le poling soient immobiles à cette température. En effet, un mouvement de ces charges positives entraînerait des processus de recombinaison avec les sites négatifs, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la concentration de charges négatives.

La stabilité à température ambiante de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est en contradiction avec les résultats obtenus par des expériences de destruction thermique (effectuées à haute température). En effet, dans ce cas, les ions qui ont migré durant le processus de poling pour créer la charge d'espace sont activés thermiquement et sont donc mobiles. Ils peuvent alors se recombiner avec les charges négatives de la couche dépeuplée, comme cela a été montré par Godbout *et al.* [91], et provoquer ainsi une diminution de la concentration de

charges négatives et donc de l'amplitude de la susceptibilité $\chi^{(2)}$. L'énergie d'activation de ce mécanisme correspond approximativement à celle des ions Na^+ [89], ce qui signifie que ces ions jouent un rôle prépondérant dans la destruction thermique des verres de silice polés. A haute température, ce mouvement de charges positives peut masquer un mouvement éventuel plus lent de charges négatives.

En conclusion, la stabilité à long terme de la non-linéarité d'ordre deux semble donc difficile à prédire à l'aide d'expériences de vieillissement thermique. La diminution de l'épaisseur non-linéaire observée à température ambiante devrait jouer un rôle important dans la stabilité à long terme de composants actifs basés sur l'utilisation de guides d'ondes polés.

Conclusion de la troisième partie

Dans cette partie, nous avons rappelé le modèle de migration de charge à un porteur permettant d'expliquer la présence d'un champ électrique intense localisé sur une épaisseur de l'ordre de quelques microns dans le verre. L'étude expérimentale de l'évolution temporelle du profil de la non-linéarité d'ordre deux nous a permis de vérifier l'existence d'une durée de poling optimale pour le coefficient $\chi^{(2)}$. Nous avons vu que le modèle à un porteur de charge permettait de décrire correctement l'évolution de la non-linéarité jusqu'à la durée optimale de poling (de l'ordre de quelques minutes), et qu'il était insuffisant pour rendre compte correctement du comportement du coefficient $\chi^{(2)}$ pour les durées de poling supérieures. En effet, le profil de la non-linéarité est triangulaire pour les durées de poling inférieures à la durée optimale, et il s'aplatit de plus en plus pour des temps de poling croissants. Nous avons également pu déterminer la concentration initiale ainsi que la mobilité des ions sodium mis en jeu dans le mécanisme de migration de charges. Nous avons alors développé un modèle de migration de charges à deux porteurs, prenant en compte l'injection de charges dans l'échantillon en fonction du champ électrique existant à sa surface. Ce modèle s'est avéré être suffisamment précis pour décrire correctement le comportement de la non-linéarité observé expérimentalement. Afin de confirmer la validité de ce modèle, nous avons étudié l'influence des paramètres tension appliquée et épaisseur d'échantillon, à la fois par les expériences et la modélisation. Dans les deux cas, le modèle permet de simuler correctement l'évolution temporelle de la non-linéarité d'ordre deux observée expérimentalement.

Enfin, nous avons étudié la stabilité de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ à haute température et à température ambiante. Des expériences de destruction thermique ont été réalisées et simulées à l'aide du modèle à deux porteurs de charges. Il a ainsi été montré que les charges positives ayant migré vers la cathode durant le processus de poling revenaient vers l'anode durant la phase de destruction thermique, provoquant une diminution de l'amplitude de

la non-linéarité ainsi que de l'épaisseur de la couche sur laquelle elle est localisée. D'autre part, les expériences de vieillissement à température ambiante ont montré une diminution de 42% de l'épaisseur non-linéaire après quatorze mois, bien que l'amplitude du coefficient $\chi^{(2)}$ reste constante durant cette période. Contrairement aux conclusions tirées des expériences de destruction thermique, nous avons montré qu'un phénomène de mouvement apparent de charges négatives vers l'anode pouvait expliquer ces observations expérimentales.

Quatrième partie

Phénomènes annexes se produisant
durant et après le traitement de poling

Nous avons vu dans la troisième partie du mémoire qu'un modèle de migration cationique à deux porteurs de charge permettait de simuler la forme de la non-linéarité d'ordre deux créée sous la surface anodique. Cependant, ce modèle peut s'avérer incomplet pour décrire l'ensemble des phénomènes observés expérimentalement lors des expériences de poling. En effet, comme le modèle ne prend pas en compte l'interaction entre l'échantillon et les électrodes, les expériences de poling utilisées pour la comparaison ont été effectuées exclusivement avec des électrodes de silicium dopé p pressées. Quelle est l'influence d'un changement d'électrodes sur la distribution spatiale du coefficient $\chi^{(2)}$? De plus, le modèle ne nous permet de déterminer le profil de la non-linéarité qu'en présence de la tension appliquée, mais comment celui-ci réagit-il lorsque la tension est coupée et que les électrodes sont enlevées? Enfin, nous avons supposé dans la troisième partie que la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois était constante dans la couche dépeuplée. Ainsi, nous avons déterminé le profil de $\chi^{(2)}$ en multipliant l'amplitude champ électrique modélisé par la quantité $3\chi^{(3)}$, en accord avec la relation 4.10. Mais cette approximation est-elle réellement justifiée?

Dans le premier chapitre de cette partie, nous étudions la distribution spatiale de la non-linéarité d'ordre deux créée avec différents types d'électrodes (déposées, pressées) de différentes compositions chimiques. L'influence du dopage d'électrodes de silicium est également étudiée. Dans le chapitre suivant, nous montrons que la condition de chute de potentiel nulle entre les deux faces de l'échantillon est bien vérifiée après poling. Pour cela, nous mettons en évidence la présence d'un champ électrique négatif, donc d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ de même signe, hors de la couche dépeuplée. Enfin, dans le dernier chapitre de cette partie, nous étudions à l'aide d'une méthode originale la distribution spatiale de la susceptibilité d'ordre trois dans la couche non-linéaire après un traitement de poling.

Chapitre 12

Influence des électrodes sur la distribution spatiale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$

Dans la littérature, plusieurs types d'électrodes sont généralement utilisés pour appliquer la haute tension à l'échantillon. Nous avons donc choisi de fixer tous les autres paramètres expérimentaux afin d'observer l'influence de la nature des électrodes sur la non-linéarité créée. Nous avons pour cela utilisé des électrodes d'aluminium et d'or déposées par évaporation, ainsi que des électrodes de silicium de différentes résistivités fabriquées avec différents dopants.

12.1 Electrodes déposées par évaporation

12.1.1 Conditions expérimentales

Les échantillons d'une épaisseur de 0.5 mm proviennent d'un même barreau d'Infrasil™. Une haute tension de 4 kV a été appliquée durant 10 minutes à une température de 290°C. Les électrodes sont constituées de disques d'or ou d'aluminium de 8 mm diamètre déposés par évaporation sur chacune des faces des échantillons. Une lame de référence a également été traitée avec des électrodes de silicium dopé *p* afin de permettre une comparaison.

12.1.2 Résultats

Sur la figure 12.1 est représentée la distribution spatiale de $\chi^{(2)}$ obtenue dans chacun des trois cas précédents. Pour chaque profil de $\chi^{(2)}$, le maximum de 0.3 pm/V est atteint juste sous la surface anodique. Le coefficient $\chi^{(2)}$ décroît ensuite jusque 2 μm , puis il est environ constant (de l'ordre de 0.1 pm/V) et s'annule pour une épaisseur totale de

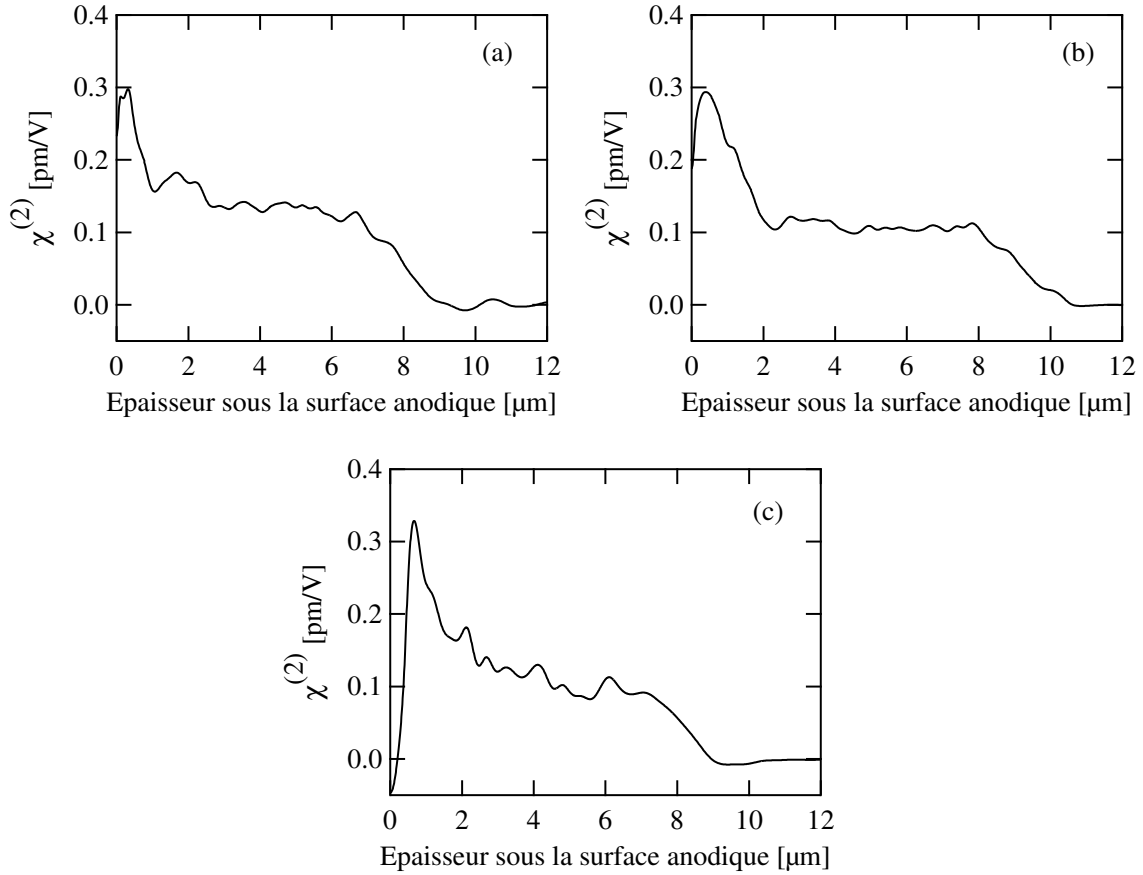


FIG. 12.1: Distribution de $\chi^{(2)}$ obtenue avec (a) des électrodes d'or déposées, (b) des électrodes d'aluminium déposées et (c) des électrodes de silicium dopé *p* pressées.

8.8 μm dans la cas (a) (Au), 10.8 μm dans le cas (b) (Al) et 9 μm dans le cas (c) (Si). Nous pouvons donc remarquer que, même si l'épaisseur non-linéaire varie d'environ 20%, la forme du profil et l'amplitude de la non-linéarité sont proches. Il existe cependant une légère différence entre les profils obtenus avec des électrodes déposées (courbes (a) et (b)) et pressées (courbe (c)). En effet, dans ce dernier cas, un changement de signe du coefficient $\chi^{(2)}$ se produit dans les premiers 300 nm sous la surface. Un tel comportement n'est pas observable sur les deux autres courbes. Les raisons à l'origine de ce phénomène peuvent être multiples :

- Diffusion d'atomes de l'électrode vers l'échantillon, causant une accumulation de charges positives en surface. Ce phénomène a déjà été observé avec des électrodes d'argent après poling de guides d'ondes [92].
- Présence d'une couche hydratée sur quelques centaines de nanomètres en surface de l'échantillon vierge [26,28]. Il s'agirait d'un effet de surface variant d'un échantillon

à l'autre, causé par le polissage, le maniement des lames ou l'injection d'ions positifs provenant de l'atmosphère en surface de l'échantillon. Dans cette dernière situation, comme le contact de l'échantillon avec les électrodes déposées est meilleur qu'avec les électrodes pressées, l'injection de charges serait favorisée.

12.2 Influence du dopage d'électrodes pressées

Nous avons donc vu précédemment que les électrodes déposées par évaporation conduisaient à des résultats proches de ceux obtenus avec des électrodes de silicium dopé p pressées. Le but de cette section est maintenant d'étudier l'influence du dopage du silicium, et en particulier de tester, pour chaque dopant, différentes résistivités du matériau, donc différentes concentrations de dopant.

12.2.1 Expériences

Des échantillons d'Infrasil™ (lames A à G) ont pour cela été traités dans les mêmes conditions que précédemment (290°C, 10 minutes, 4 kV). Les électrodes utilisées mesurent 5 mm × 5 mm et sont taillées dans des galettes de silicium intrinsèque (pur) ou dopé n (phosphore) ou p (bore).

De façon générale, le dopage n consiste à substituer un certain nombre d'atomes de silicium par des atomes donneurs pentavalents, c'est-à-dire possédant 5 électrons sur leur couche périphérique. Ce type d'atome (phosphore, arsenic, antimoine, etc...) appartient à la colonne V de la classification périodique des éléments. Le dopage p consiste quant à lui à remplacer des atomes de silicium par des atomes accepteurs trivalents tels que le bore, l'indium ou le gallium.

Pour chaque type de dopage, nous avons utilisé des électrodes ayant des résistivités différentes. Un changement de résistivité ρ de l'électrode est équivalent à modifier la concentration N du dopant, comme le montre la formule 12.1 :

$$\rho = \frac{1}{N\mu q} \quad (12.1)$$

où μ et q désignent la mobilité et la charge des trous dans le cas du silicium p et des électrons dans le cas d'un dopage n . La mobilité μ est donnée par une relation du type

12.2 :

$$\log \mu = c_1 - c_2 \log \left(\frac{T}{300} \right) \quad (12.2)$$

c_1 et c_2 désignant des constantes dépendant du dopage du silicium, et T étant la température exprimée en degrés Kelvin. Les caractéristiques des électrodes déterminées à l'aide de ces formules sont résumées dans le tableau 12.1.

Electrodes			
Noms des échantillons	Type de Dopage	Résistivité ρ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Concentration N de dopant (cm^{-3})
<i>A</i>	<i>n</i>	0.01	4.38×10^{18}
<i>B</i>	<i>n</i>	0.1	7.77×10^{16}
<i>C</i>	<i>n</i>	10	4.41×10^{14}
<i>D</i>	<i>p</i>	0.01	7.98×10^{18}
<i>E</i>	<i>p</i>	0.1	2.40×10^{17}
<i>F</i>	<i>p</i>	10	1.32×10^{15}
<i>G</i>	Aucun	N.C.	N.C.

TAB. 12.1: Caractéristiques des électrodes de silicium utilisées pour poler les échantillons *A* à *G*.

12.2.2 Résultats

Chaque échantillon polé a tout d'abord été caractérisé au moyen de l'expérience des franges de Maker. Le niveau de puissance harmonique enregistré est sensiblement le même pour tous les échantillons. Sur la figure 12.2 sont représentées les courbes de franges de Maker obtenues pour les échantillons *A* et *D*, polés respectivement au moyen d'électrodes dopées *n* et *p*. La puissance harmonique maximale mesurée pour un angle externe de 60° est de l'ordre de $0.1 \mu\text{W}$. Une caractérisation plus fine a alors été réalisée à l'aide de la méthode d'attaque chimique, afin de connaître précisément la distribution spatiale de la non-linéarité d'ordre deux.

Sur la figure 12.3(a) sont tracés les profils de $\chi^{(2)}$ déterminés à l'aide de cette méthode pour les échantillons *A*, *B* et *C* polés à l'aide d'électrodes dopées *n* contenant différentes

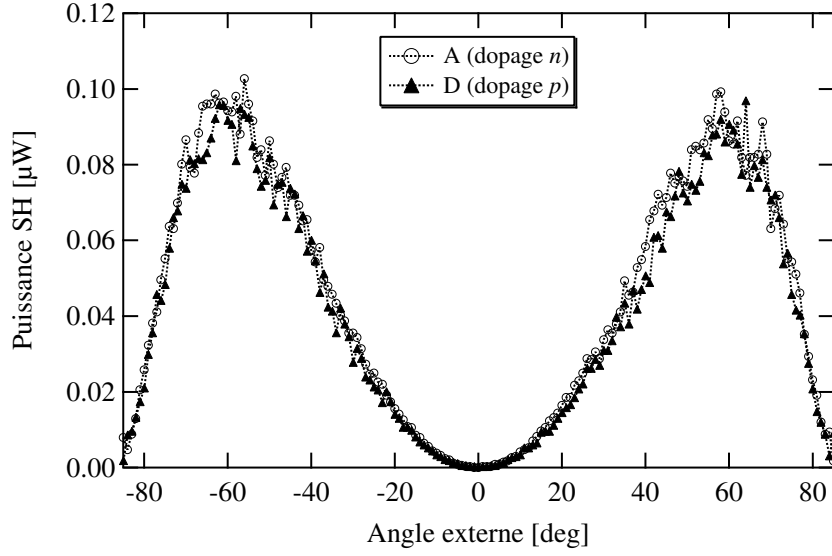


FIG. 12.2: Franges de Maker obtenues avec les échantillons *A* et *D*, polés respectivement à l'aide d'électrodes dopées *n* et *p*. La puissance moyenne de l'onde fondamentale est de 272 mW et la durée à mi-hauteur des impulsions est de 248 ns.

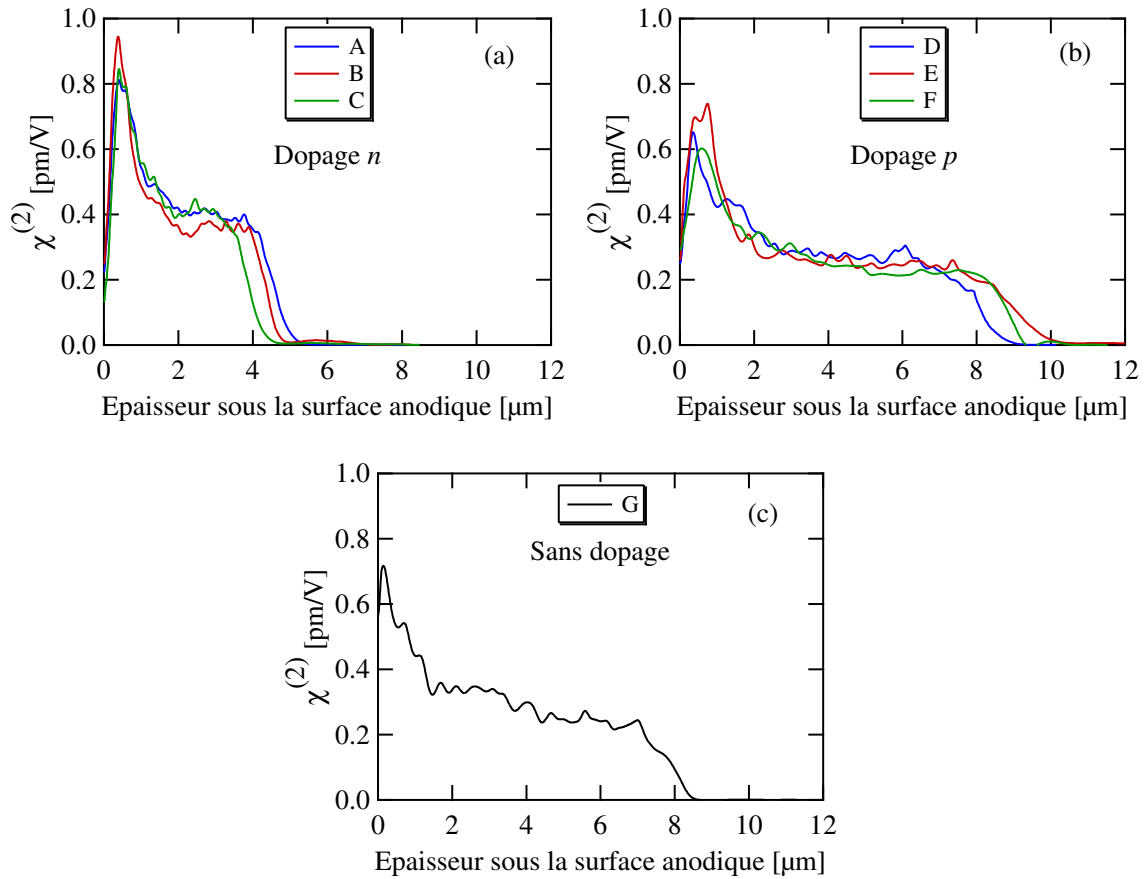


FIG. 12.3: Distribution spatiale de $\chi^{(2)}$ obtenue avec des électrodes de silicium dopé *n* (a), dopé *p* (b) et intrinsèque (c), avec des résistivités de 0.01, 0.1 et 10 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (respectivement courbes bleues, rouges et vertes).

concentrations de phosphore. Les formes des profils sont proches pour les trois concentrations de dopants de 4.38×10^{18} , 7.77×10^{16} et $4.41 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. L'amplitude maximale du coefficient $\chi^{(2)}$ est de l'ordre de 0.9 pm/V et l'épaisseur de la couche non-linéaire est d'environ 5 μm . Ces résultats sont récapitulés dans le tableau 12.2.

Les profils obtenus pour les échantillons *D*, *E* et *F* polés avec des électrodes de silicium dopées *p* sont représentés sur la figure 12.3(b). Une fois encore, les formes des profils sont proches pour les trois concentrations de dopants étudiées (voir tableau 12.1). Le coefficient $\chi^{(2)}$ est maximal juste sous la surface anodique et égal à environ 0.7 pm/V, et l'épaisseur de la couche active est de l'ordre de 9.5 μm (voir tableau 12.2). De plus, le profil obtenu avec des électrodes de silicium intrinsèque (figure 12.3(c)) est quasiment semblable aux profils de la figure 12.3(b).

Nom de l'échantillon	$\chi^{(2)}$ maximal (pm/V)	Epaisseur non-linéaire (μm)
<i>A</i>	0.81	5.15
<i>B</i>	0.94	4.78
<i>C</i>	0.85	4.52
<i>D</i>	0.65	9.04
<i>E</i>	0.74	10.22
<i>F</i>	0.60	9.33
<i>G</i>	0.72	8.57

TAB. 12.2: Récapitulatif des résultats expérimentaux obtenus avec des électrodes de silicium dopées différemment.

12.2.3 Discussion

Remarquons d'abord que l'amplitude des coefficients $\chi^{(2)}$ montrés sur la figure 12.3(b) est environ deux fois supérieure à celle du profil de la figure 12.1(c), alors que tous ces échantillons ont été polés dans les mêmes conditions, avec des électrodes dopées *p*. Nous expliquons ce phénomène par le fait que les échantillons utilisés pour les deux études (électrodes déposées et électrodes pressées) proviennent de deux barreaux d'Infrasil™ différents (respectivement barreaux 1 et 2). Les concentrations d'impuretés peuvent alors

varier assez significativement d'un barreau à l'autre, ce qui explique les résultats différents obtenus. Ce phénomène a été observé de nombreuses fois : tous les échantillons découpés dans le barreau 1 conduisent à une non-linéarité dont l'ordre de grandeur est environ deux fois plus faible que celle obtenue après poling des échantillons du barreau 2. Ce phénomène peut aussi être à l'origine d'épaisseurs non-linéaires différentes. C'est pour cette raison que nous avons décidé par la suite de n'utiliser que des échantillons provenant d'un même barreau pour les études comparatives d'un même paramètre.

Par ailleurs, nous pouvons observer de légères différences entre les épaisseurs non-linéaires des échantillons A , B et C , d'une part, et D , E et F , d'autre part, polés avec des électrodes contenant différentes concentrations de dopants (figure 12.3(a) et (b) et tableau 12.2). Elles sont en effet respectivement comprises entre 4.52 et 5.15 μm (échantillons A , B et C) et 9.04 et 10.22 μm (échantillons D , E et F). Ces différences ne sont pas assez significatives pour être attribuées aux variations de concentration de chaque dopant. Cependant, il est clair que l'utilisation d'électrodes dopées p entraîne la création d'une couche non-linéaire en moyenne deux fois plus étendue que lorsque des électrodes dopées n sont utilisées.

Les différences importantes existant entre les profils de $\chi^{(2)}$ obtenus avec des électrodes dopées n et p ne sont pour l'instant pas parfaitement comprises. Elles peuvent en effet être dues à plusieurs facteurs. En particulier, nous avons vu dans la troisième partie de ce mémoire que l'injection de charges positives jouait un rôle important dans la création de la non-linéarité d'ordre deux, et qu'elle était à l'origine de la décroissance de coefficient $\chi^{(2)}$ et de l'augmentation de l'épaisseur de la couche active pour les longs temps de poling [25,27]. Les résultats présentés sur la figure 12.3 suggèrent ainsi que l'injection de charges est moins importante avec des électrodes dopées n qu'avec les électrodes dopées p , puisque l'amplitude du coefficient $\chi^{(2)}$ est plus importante et que l'épaisseur de la couche non-linéaire est plus faible dans le premier cas. D'autre part, il n'est pas exclu que certaines charges injectées dans la couche dépeuplée proviennent de l'électrode elle-même, comme cela a été montré dans la littérature par Arentoft *et al.* [92]. En effet, les électrodes dopées

p contiennent une majorité de charges positives, contrairement aux électrodes dopées n , ce qui pourrait expliquer l'injection plus importante dans le premier cas.

En conclusion, ces résultats nous montrent que lorsque des électrodes de silicium pressées sont utilisées lors de processus de poling thermique, la nature du dopage du silicium peut avoir une influence très importante sur la distribution spatiale de la non-linéarité créée. La comparaison des résultats expérimentaux publiés dans la littérature doit donc se faire en étant très attentif à ce paramètre.

Chapitre 13

Mise en évidence de la présence d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ sur toute l'épaisseur de l'échantillon

Afin d'expliquer le fait que la susceptibilité $\chi^{(2)}$ soit localisée principalement dans une fine couche d'épaisseur w de l'ordre de $10 \mu\text{m}$, il est généralement admis qu'après avoir enlevé les électrodes à la fin du processus de poling, des ions positifs s'accumulent sur les deux faces de l'échantillon de façon à minimiser la différence de potentiel ΔV entre les surfaces anodique et cathodique et d'assurer ainsi sa neutralité dans l'air. Cette condition $\Delta V = 0$ correspond en fait à une minimisation de l'énergie potentielle emmagasinée entre les deux faces de l'échantillon, traduisant la tendance naturelle d'un système physique à s'équilibrer [21, 77].

Dans cette situation, après le processus de poling, la distribution du champ électrique est supposée suivre la condition 13.1, dictée par l'équation $\Delta V = 0$:

$$\int_0^L E_{\text{DC}}(Z) \, dZ = 0 \quad (13.1)$$

où L désigne l'épaisseur totale de l'échantillon, et Z la position variable à travers la lame dans la direction du champ électrique.

La relation $\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{\text{DC}}$ ainsi que l'équation 13.1 impliquent que, même si les porteurs de charges à l'origine du champ électrique E_{DC} sont localisés dans une couche dépeuplée d'épaisseur w faible (de l'ordre de la dizaine de microns), un champ électrique, donc une susceptibilité $\chi^{(2)}$, doivent être induits hors de cette couche, à cause d'un phénomène d'attraction électrostatique (chargement par influence). La figure 13.1(b) montre

une schématisation de la distribution du champ électrique dans l'échantillon après le traitement de poling. Il est déduit du champ électrique obtenu pendant le processus de poling (voir figure 13.1(a)), par une translation le long de l'axe des ordonnées de telle façon que les aires des deux zones grisées de la figure 13.1(b) soient égales. E_A correspond alors au champ électrique induit dans la couche dépeuplée d'épaisseur w sous la surface anodique, alors que E_0 désigne le champ électrique négatif présent dans le volume restant de l'échantillon (d'épaisseur $L - w$). Le champ électrique est représenté comme étant constant dans la couche dépeuplée. Nous avons vu dans la troisième partie que cette approximation pouvait être justifiée lorsque l'injection de charges positives dans cette région existait. Dans cette situation, les charges négatives (typiquement SiO^-) sont localisées près de la limite intérieure de la couche dépeuplée, comme illustré sur la figure 13.1.

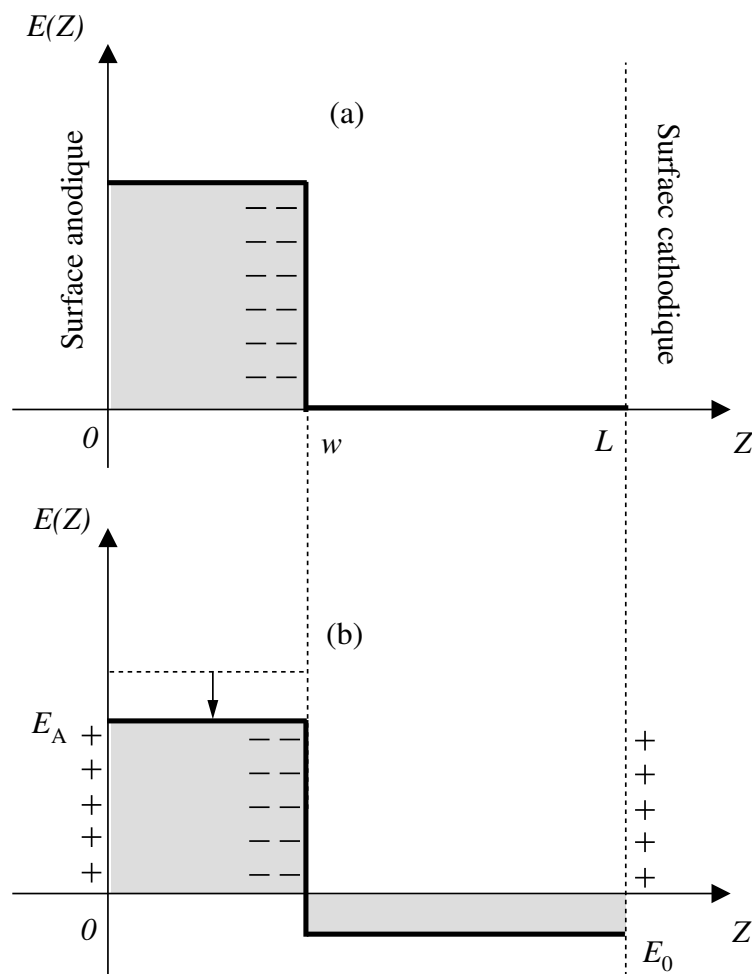


FIG. 13.1: Schématisation de la distribution du champ électrique dans l'échantillon (a) durant le processus de poling et (b) après le traitement, lorsque les électrodes sont enlevées. L'épaisseur de la couche dépeuplée est w et L désigne l'épaisseur totale d'échantillon. Les aires des zones grisées de la figure (b) sont égales.

Dans la littérature, le champ négatif constant E_0 est habituellement négligé du fait que l'épaisseur totale de l'échantillon, L , est supérieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle de la couche dépeuplée w . De ce fait, l'amplitude du champ E_0 dans le volume de l'échantillon est négligeable devant celle du champ E_A dans la région de déplétion. Cependant, comme nous le verrons ultérieurement, la contribution du champ négatif E_0 ne peut plus être négligée dans le cas d'échantillons minces, tels que les guides plans ou les fibres optiques (voir section 13.5). En effet, l'équation 13.1 implique que le champ E_A doit diminuer lorsque l'épaisseur de l'échantillon L décroît, conduisant à des expériences de poling inefficaces pour des valeurs de L de quelques micromètres (correspondant à la séparation typiques des électrodes lors du poling de fibres optiques à structure évidée).

Le but de cette section est de tester expérimentalement la condition $\Delta V = 0$ après poling, donc de prouver la présence (ou éventuellement l'absence) du champ électrique négatif E_0 hors de la couche dépeuplée.

13.1 Conditions expérimentales et résultats

Afin de vérifier la validité du modèle précédent, plusieurs échantillons d'Infrasil™ ont été polés, le paramètre de l'étude étant l'épaisseur L des lames. Tous les échantillons proviennent du même barreau afin de minimiser les variations de concentration en impuretés, et d'améliorer ainsi la reproductibilité des expériences. Trois épaisseurs d'échantillons ont été étudiées : 100 μm (lot A), 500 μm (lot B) et 1000 μm (lot C). Pour chaque lot, deux échantillons ont été polés à une température de 290°C, sous une tension de 4 kV, durant 10 minutes.

Après le processus de poling, la face anodique d'un échantillon et la face cathodique de la seconde lame du même lot ont été attaquées par une solution d'acide fluorhydrique pendant que la puissance de l'onde de second harmonique générée était enregistrée. Pour cela, nous avons utilisé le dispositif expérimental présenté au chapitre 8 de la partie II. Il ne s'agit pas ici de déterminer le profil de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ par la méthode de reconstruction, mais uniquement d'examiner l'évolution des signaux SH durant les attaques des deux surfaces des échantillons.

Sur les figures 13.2 et 13.3 sont représentés les signaux SH enregistrés en fonction de l'épaisseur de silice enlevée respectivement sous les surfaces anodiques et cathodiques. Sur ces deux figures, les courbes (a), (b) et (c) correspondent respectivement aux échantillons des lots A, B et C, d'épaisseurs respectives de $100\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$ et $1000\ \mu\text{m}$.

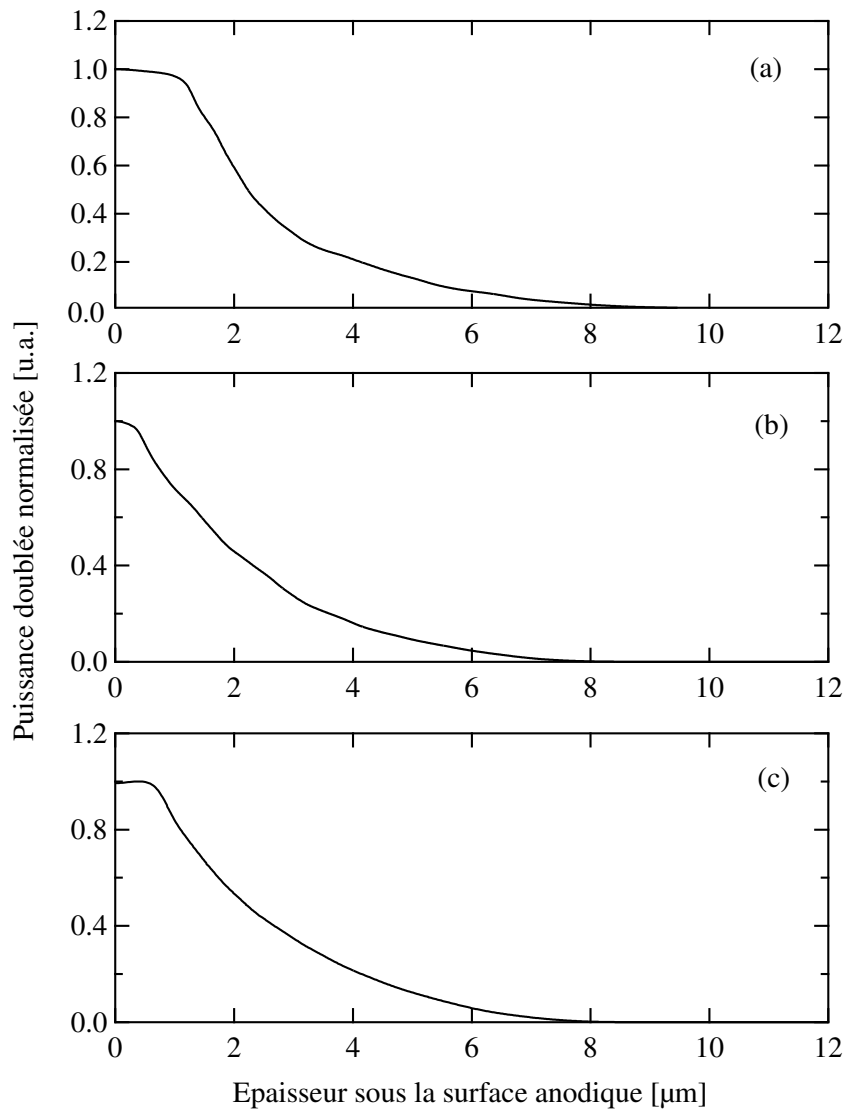


FIG. 13.2: Evolution des signaux SH en fonction de l'épaisseur de verre enlevée sous la surface anodique, pour des épaisseurs d'échantillon de (a) $100\ \mu\text{m}$, (b) $500\ \mu\text{m}$ et (c) $1\ \text{mm}$.

Examinons tout d'abord l'évolution de la puissance SH lorsque la surface anodique est attaquée chimiquement (figure 13.2). Comme nous pouvons le voir sur cette figure, la puissance harmonique décroît de façon monotone pour chacun des échantillons (a), (b) et (c), d'épaisseurs respectives de $100\ \mu\text{m}$, $500\ \mu\text{m}$ et $1000\ \mu\text{m}$. Elle atteint le seuil de

détection (égal à environ $6 \times 10^{-6} \mu\text{W}$) après qu'une épaisseur d'environ $10 \mu\text{m}$ dans le cas (a) et de $9 \mu\text{m}$ dans les cas (b) et (c) ait été enlevée sous la surface anodique.

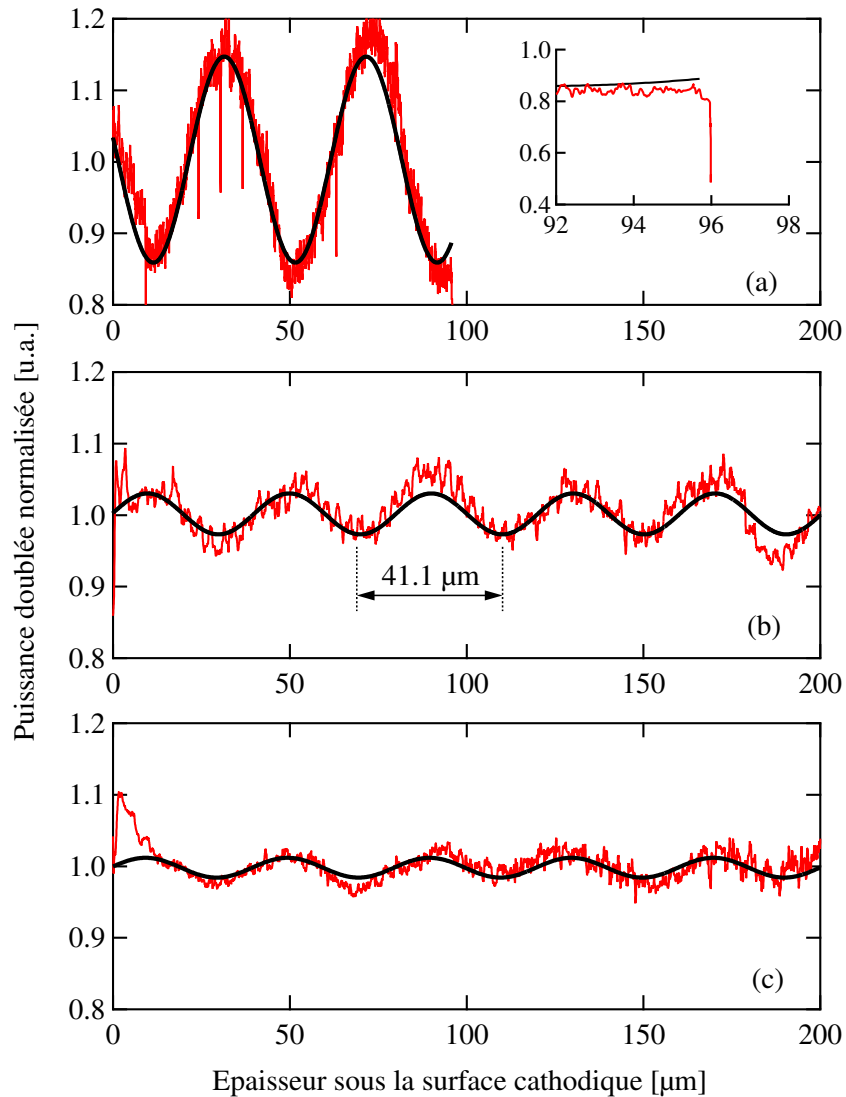


FIG. 13.3: Evolution des signaux SH en fonction de l'épaisseur de verre enlevée sous la surface cathodique, pour des épaisseurs d'échantillon de (a) $100 \mu\text{m}$, (b) $500 \mu\text{m}$ et (c) 1 mm . L'encart de la figure (a) représente un agrandissement du signal SH à la fin de l'attaque. Les courbes en traits rouges correspondent aux données expérimentales et les courbes en traits noirs correspondent aux simulations.

Étudions maintenant l'évolution des signaux SH enregistrés lors des attaques des faces cathodiques des échantillons polés. Il s'agit ici d'échantillons différents de ceux attaqués par la face anodique, mais polés dans les mêmes conditions, et provenant des mêmes lots. Comme présenté sur la figure 13.3, la puissance harmonique oscille sinusoïdalement en fonction de l'épaisseur enlevée sous la face cathodique, quelle que soit l'épaisseur totale de l'échantillon. Les puissances harmoniques sont ici normalisées afin de faciliter la lecture

des courbes, et elles sont comparables à celles enregistrées au début des attaques des faces anodiques. La période d'oscillation est d'environ $41.1 \mu\text{m}$ dans chacun des trois cas (a), (b) et (c). De plus, l'amplitude des oscillations décroît linéairement pour des épaisseurs initiales d'échantillons croissantes. Dans la cas (a), correspondant à une lame d'épaisseur de $100 \mu\text{m}$, la puissance harmonique décroît brusquement après avoir enlevé une épaisseur de $95.7 \mu\text{m}$, comme montré dans l'encart de la figure 13.3(a). Cette brusque décroissance correspond à l'attaque de la fin de la couche dépeuplée par l'intérieur de l'échantillon. L'expérience a malheureusement due être stoppée après avoir enlevé une épaisseur additionnelle de 300 nm , à cause d'une fuite d'acide fluorhydrique, causée par l'épaisseur trop faible de verre restant (environ $10 \mu\text{m}$, l'épaisseur totale exacte de l'échantillon ayant été estimée à $105 \mu\text{m}$ à l'aide d'un Palmer).

Par ailleurs, la distribution spatiale du champ électrique créé à l'intérieur de la couche dépeuplée peut être déterminée d'après la connaissance du taux d'attaque (épaisseur enlevée par unité de temps) de l'acide fluorhydrique sur l'échantillon polé [64]. En effet, le taux d'attaque normalisé à celui de la silice vierge, ρ , est relié au champ électrique E_{DC} par la relation 13.2 suivante [64] :

$$\rho(E_{\text{DC}}) = 2x \frac{e^x}{e^x - e^{-x}} \quad (13.2)$$

où x est proportionnel au champ électrique via $x = \alpha \cdot E_{\text{DC}}$. Le coefficient α est estimé être égal à $(1.26 \pm 0.05) \times 10^{-9} \text{ m/V}$ dans les verres de silice [64]. Sur la figure 13.4 sont représentées les distributions du champ électrique créé dans la couche dépeuplée en fonction de l'épaisseur sous la surface anodique, pour les échantillons issus des lots A , B et C (respectivement sur les figures 13.4(a), 13.4(b) et 13.4(c)). Le champ électrique est quasiment constant sur toute l'épaisseur de la couche dépeuplée, et s'étend ainsi approximativement de $0.5 \mu\text{m}$ à $9 \mu\text{m}$ sous la surface anodique, excepté pour l'échantillon issu du lot A. L'approximation faite sur la figure 13.1, consistant à considérer le champ électrique comme constant dans toute la couche dépeuplée, est ainsi justifiée. Remarquons que la région dans laquelle le champ électrique est constant correspond à une zone neutre. Ce résultat peut être expliqué par l'injection de protons dans la couche dépeuplée [25, 78]. En effet, nous avons vu plus en détail dans la troisième partie de ce mémoire que les ions

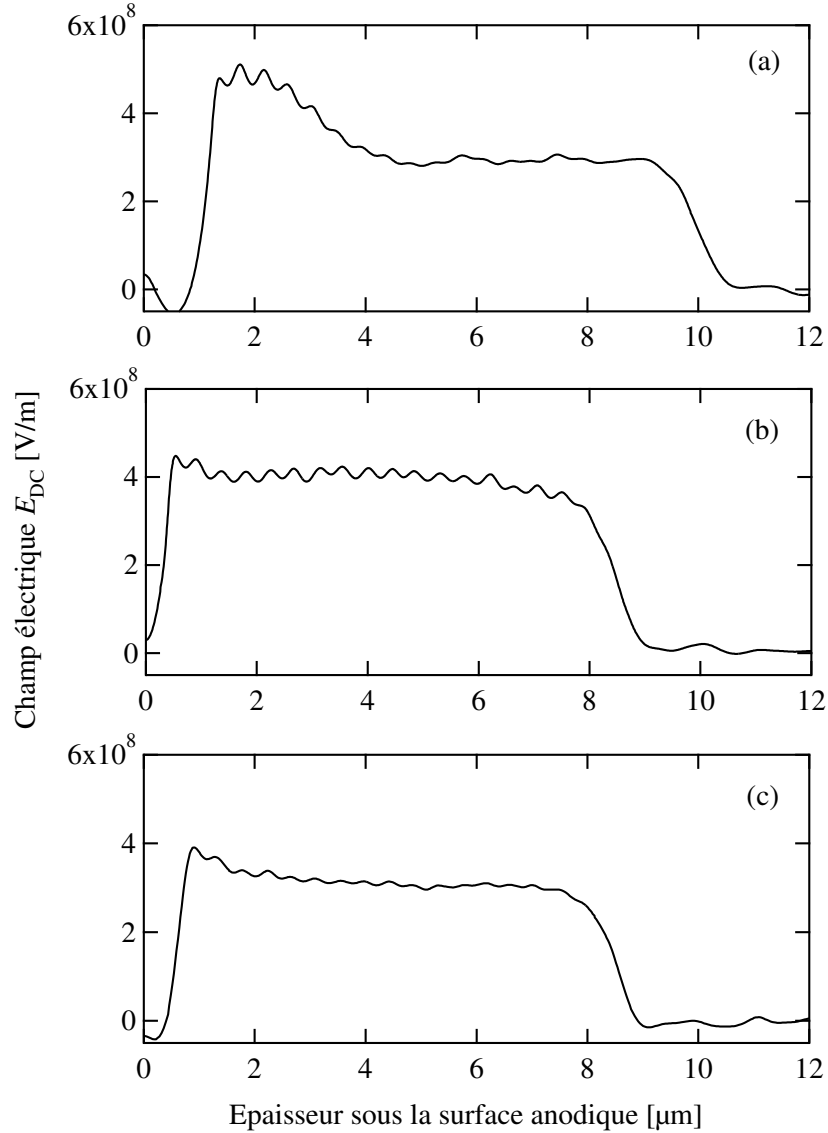


FIG. 13.4: Distribution du champ électrique E_{DC} créé dans la couche dépeuplée, pour des épaisseurs d'échantillons de $100 \mu\text{m}$ (a), $500 \mu\text{m}$ (b) et 1 mm (c).

injectés dans la couche dépeuplée se substituaient aux cations qui ont migré durant la première phase du processus de poling [78].

13.2 Interprétation : mise en évidence de la présence d'un champ électrique négatif hors de la région dépeuplée

D'après les résultats de la figure 13.2, les signaux de second harmonique atteignent le seuil de détection après avoir enlevé une épaisseur sous la surface anodique d'environ $9 \mu\text{m}$ pour les échantillons issus des lots B et C, et de $10 \mu\text{m}$ pour celui du lot A.

Ces observations signifient que la couche non-linéaire active est localisée sans ambiguïté juste sous cette surface de l'échantillon et donc qu'aucune susceptibilité $\chi^{(2)}$ mesurable n'existe dans l'échantillon polé après avoir attaqué la totalité de la couche dépeuplée. En effet, la présence d'une non-linéarité d'ordre deux dans l'échantillon restant entraînerait l'observation d'un signal SH détectable.

En revanche, lors de l'attaque chimique des faces cathodiques, la puissance harmonique oscille de façon sinusoïdale en fonction de l'épaisseur de silice enlevée, comme présenté sur la figure 13.3. Cette observation est la preuve de la présence d'une non-linéarité d'ordre deux sur toute l'épaisseur enlevée. En effet, la puissance harmonique générée par un profil de $\chi^{(2)}$ constant le long de la direction Z est proportionnelle au carré d'une fonction sinusoïdale, comme le montre la formule 13.3 :

$$P_{2\omega}(Z) \propto \sin^2\left(\frac{\pi Z}{2L_c \cos\theta_i}\right) \quad (13.3)$$

où L_c est la longueur de cohérence définie dans la première partie, qui est environ égale à $24 \mu\text{m}$ dans nos expériences, et θ_i est l'angle de propagation interne du faisceau dans l'échantillon. D'après la formule 13.3, la période des oscillations doit être égale à la quantité $2L_c \cos\theta_i$, soit $40.2 \mu\text{m}$, l'angle externe étant fixé à 52.8° dans nos expériences. La période théorique des oscillations est donc en bon accord avec la période du signal de second harmonique enregistré expérimentalement (estimée à environ $41 \mu\text{m}$). Par ailleurs, signalons que l'absence d'une non-linéarité d'ordre deux sur toute l'épaisseur enlevée aurait entraîné un signal de second harmonique parfaitement constant, jusqu'à ce que la couche dépeuplée située sous la face anodique soit atteinte.

Les résultats obtenus lors des attaques des faces anodiques et cathodiques semblent donc *a priori* contradictoires puisque dans le premier cas, nous avons montré qu'aucun $\chi^{(2)}$ n'existait dans le volume de l'échantillon, alors que dans le second cas, nous avons montré le contraire. Ce paradoxe apparent ne peut s'expliquer qu'en supposant que c'est le champ électrique présent dans la couche dépeuplée qui induit un champ électrique, donc une susceptibilité $\chi^{(2)}$ hors de cette couche, c'est-à-dire dans le volume entier de l'échantillon. En effet, les modèles de migration de charges qui ont été développés pour rendre compte de

la présence d'une non-linéarité d'ordre deux dans les verres de silice prédisent qu'une fine couche chargée négativement est créée durant le processus de poling [21, 25, 77, 78, 93–95]. Lorsque l'injection de charges positives dans l'échantillon est prise en compte, cette couche négative est localisée à la frontière intérieure de la couche dépeuplée [25, 78], comme schématisé sur la figure 13.1. Si l'on suppose que les ions positifs qui ont migré durant le traitement de poling sont partiellement neutralisés par l'apport d'électrons du générateur haute tension à la cathode du système [21], le matériau devient chargé et un champ électrique est créé hors de l'échantillon. De ce fait, des charges positives provenant de l'atmosphère environnante s'accumulent sur les deux surfaces de l'échantillon de façon à annuler la différence de potentiel ΔV entre ces deux surfaces à la fin du processus de poling, lorsque les électrodes sont enlevées. La conséquence de la condition $\Delta V = 0$ est l'apparition d'un champ électrique négatif hors de la couche dépeuplée, comme illustré sur la figure 13.1(b).

Ainsi, lorsque la couche dépeuplée localisée sous la surface anodique de l'échantillon polé est attaquée, les charges négatives sont enlevées petit à petit, au fur et à mesure de l'attaque HF. De ce fait, l'amplitude E_0 du champ électrique en volume diminue. Finalement, lorsque la totalité de la couche dépeuplée a été attaquée, aucune charge négative ne subsiste dans l'échantillon, si bien que le champ électrique E_0 devient nul. C'est pour cette raison, qu'aucune susceptibilité $\chi^{(2)}$ n'est présente, et donc que le signal SH devient égal à zéro. En revanche, lors de l'attaque de la surface cathodique, les charges négatives contenues dans la région dépeuplée demeurent présentes dans l'échantillon, puisqu'elles sont localisées sous la surface anodique. De ce fait, le champ électrique volumique E_0 dû au chargement par influence est non nul, et il est donc à l'origine d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$. C'est pour cette raison, que le signal SH présente une évolution sinusoïdale, caractéristique d'une non-linéarité d'ordre deux constante.

13.3 Modélisation des résultats expérimentaux

Afin de vérifier si l'équation 13.1 est correcte pour décrire la distribution du champ électrique après le processus de poling, et de confirmer l'interprétation proposée précédemment, l'évolution des signaux de second harmonique théoriques a été déterminée en

fonction de l'épaisseur enlevée, dans le cas des attaques chimiques des surfaces cathodiques des échantillons. Pour cela, nous avons considéré que la distribution totale de la non-linéarité d'ordre deux était constituée de deux couches adjacentes dans lesquelles la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est constante. Nous négligeons ainsi toute modification de la susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$, et nous considérons que la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est directement proportionnelle au champ électrique schématisé sur la figure 13.1(b). Dans cette situation, la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ est donnée par l'équation 13.4 :

$$\chi^{(2)}(Z) = \begin{cases} \chi_A^{(2)} & \text{pour } 0 \leq Z \leq w \\ \chi_0^{(2)} & \text{pour } w < Z \leq L \end{cases} \quad (13.4)$$

Le coefficient non-linéaire $\chi^{(2)}$ est donc supposé être positif à l'intérieur de la couche dépeuplée ($\chi_A^{(2)} > 0$), et négatif hors de cette couche ($\chi_0^{(2)} < 0$). L'équation 13.1 ainsi que la relation $\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{DC}$ nous permettent alors d'écrire $\chi_A^{(2)}$ et $\chi_0^{(2)}$ sous la forme suivante :

$$\chi_A^{(2)} = 3\chi^{(3)} \frac{V_{app}}{L} \left(\frac{L}{w} - 1 \right) \quad (13.5)$$

$$\chi_0^{(2)} = -3\chi^{(3)} \frac{V_{app}}{L} \quad (13.6)$$

où V_{app} désigne la tension appliquée lors du processus de poling. L'équation 13.1 peut ainsi être réécrite en termes de coefficients non-linéaires $\chi_0^{(2)}$ et $\chi_A^{(2)}$ de la façon suivante :

$$\boxed{\frac{\chi_A^{(2)}}{\chi_0^{(2)}} = 1 - \frac{L}{w}} \quad (13.7)$$

Nous pouvons alors remarquer que l'amplitude de la non-linéarité créée hors de la couche dépeuplée après poling (dans le volume restant de l'échantillon) dépend du rapport de l'épaisseur d'échantillon L par celle de la couche non-linéaire w .

L'amplitude du signal de second harmonique généré par l'échantillon d'épaisseur L est reliée au coefficient non-linéaire $\chi^{(2)}(Z)$ par la relation 13.8, comme montré dans la seconde partie :

$$A^{2\omega_0} = \sqrt{K(\theta_i)} \int_0^L \chi^{(2)}(Z) e^{j \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos \theta_i}} dZ \quad (13.8)$$

où $K(\theta_i)$ est donné par l'équation 8.5.

En introduisant l'expression de la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ donnée par l'équation 13.4 dans la

relation 13.8, nous obtenons l'équation 13.9 pour l'amplitude du signal SH :

$$\frac{A^{2\omega_0}}{\sqrt{K(\theta_i)}} = \chi_0^{(2)} \int_0^{L-w} e^{j \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos \theta_i}} dZ + \chi_A^{(2)} \int_{L-w}^L e^{j \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos \theta_i}} dZ \quad (13.9)$$

L'évolution théorique de la puissance de l'onde harmonique $P^{2\omega_0}$ est alors déduite de la relation 13.9, via l'équation $P^{2\omega_0} = A^{2\omega_0} \cdot A^{2\omega_0*}$.

Les puissances de second harmonique théoriques sont ainsi calculées pour les différentes configurations suivantes, dans le cas de l'échantillon de 100 μm d'épaisseur :

- (i) Les amplitudes de $\chi_0^{(2)}$ et de $\chi_A^{(2)}$ varient continûment de façon à vérifier l'équation 13.7 (intégrale du champ électrique nulle sur toute l'épaisseur d'échantillon) au cours de l'expérience (traits pointillés espacés sur la figure 13.5) ;
- (ii) L'amplitude de $\chi_A^{(2)}$ est supposée être constante durant l'attaque, mais celle de $\chi_0^{(2)}$ augmente continûment de façon à vérifier l'équation 13.7 au cours de l'expérience (traits pointillés serrés sur la figure 13.5) ;
- (iii) Les amplitudes de $\chi_0^{(2)}$ et $\chi_A^{(2)}$ sont constantes durant l'attaque chimique, c'est-à-dire que l'équation 13.7 est vérifiée juste après le traitement de poling mais pas pendant l'attaque chimique.

L'épaisseur initiale de l'échantillon L a été mesurée avec un Palmer micrométrique, et a été évaluée à 105 μm avant l'attaque chimique. Les évolutions théoriques des signaux SH ainsi calculées dans les trois cas précédents sont représentées sur la figure 13.5 en fonction de l'épaisseur de verre enlevée sous la face cathodique, pour un échantillon de 100 μm d'épaisseur. La courbe expérimentale de la figure 13.3(a) est également représentée afin de faciliter la comparaison. Son évolution est en très bon accord avec celle obtenue dans le cas (iii), dans lequel les coefficients $\chi_A^{(2)}$ et $\chi_0^{(2)}$ sont considérés comme étant constants durant l'attaque chimique. Les cas (i) et (ii) ne correspondent donc pas à la situation de nos expériences sinon l'allure de ces courbes aurait du être observée expérimentalement sans aucune ambiguïté dans le cas d'une épaisseur d'échantillon de 100 μm . Nous pouvons alors conclure que le profil de la non-linéarité $\chi_0^{(2)}$ hors de la région dépeuplée est constant lors de l'attaque chimique de la surface cathodique, et donc que les amplitudes de $\chi_0^{(2)}$ et $\chi_A^{(2)}$ ne sont pas modifiées au cours de cette expérience. La conséquence de ces résultats est que l'intégrale du champ électrique sur l'épaisseur de l'échantillon n'est pas égale à zéro

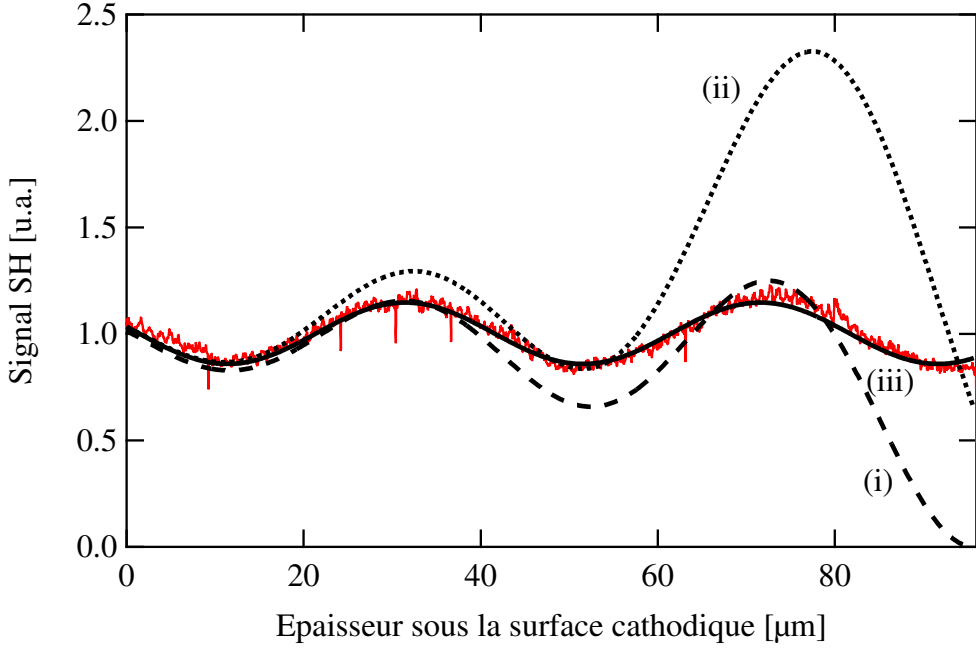


FIG. 13.5: Evolution théorique de la puissance SH calculée pour un échantillon de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur attaqué par la face cathodique dans les trois cas suivants : (i) $\chi_A^{(2)}$ et $\chi_0^{(2)}$ suivent l'équation 13.7 durant l'attaque chimique (traits pointillés espacés), (ii) $\chi_A^{(2)}$ est constant et $\chi_0^{(2)}$ est modifié durant l'attaque de façon à toujours vérifier l'équation 13.7 (traits pointillés serrés), (iii) $\chi_A^{(2)}$ et $\chi_0^{(2)}$ sont constants durant l'attaque (trait plein noir). En rouge est aussi représentée l'évolution expérimentale du signal SH.

pendant l'attaque chimique de la face cathodique (l'équation 13.7 n'est alors pas vérifiée), bien qu'elle le soit juste après le processus de poling, avant le début de l'attaque HF.

Afin de vérifier si l'explication avancée dans le cas d'un échantillon de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur est correcte, des simulations ont également été effectuées pour des épaisseurs d'échantillon de $500 \mu\text{m}$ et 1 mm . Nous nous plaçons alors dans le cas (iii), qui suppose que la relation 13.7 soit vérifiée après poling, mais pas pendant l'attaque chimique de la surface cathodique, puisque l'amplitude des coefficients $\chi_0^{(2)}$ et $\chi_A^{(2)}$, représentant la fonction $\chi^{(2)}(Z)$ respectivement à l'intérieur et hors de la couche dépeuplée, est constante lors de cette expérience. Les résultats de ces simulations sont représentés en traits noirs sur la figure 13.3. Comme nous pouvons le remarquer sur cette figure, les résultats théoriques et expérimentaux sont en très bon accord, en termes de contraste et de période des signaux harmoniques, pour les trois épaisseurs d'échantillon de notre étude. Comme le contraste des courbes dépend directement du rapport $\chi_A^{(2)}/\chi_0^{(2)}$, ces résultats confirment le fait que

l'équation 13.7, et donc la relation 13.1 sont correctes pour décrire la distribution de la non-linéarité d'ordre deux et du champ électrique total après le traitement de poling.

13.4 Modification de la susceptibilité volumique $\chi_0^{(2)}$ dans l'atmosphère environnante

Les expériences précédentes permettent clairement d'établir que (i) la condition de chute de potentiel nulle entre les deux faces de l'échantillon (équation 13.1) est vérifiée après poling, et que (ii) la distribution non-linéaire totale n'est pas modifiée durant l'attaque chimique. Cependant, qu'en est-il de la distribution non-linéaire lorsque l'épaisseur totale d'échantillon est modifiée après poling, par attaque chimique ou polissage par exemple? Pour clarifier ce point, la face cathodique d'un échantillon de 500 μm d'épaisseur polé dans les mêmes conditions que précédemment a été attaquée, de façon à enlever une épaisseur de verre d'environ 230 μm . Suite à ce traitement, l'échantillon a été nettoyé avec de l'eau distillée puis laissé à l'air libre pendant plusieurs minutes. Enfin, l'évolution du signal harmonique a été enregistrée durant l'attaque chimique de la face cathodique des 270 μm restants de l'échantillon. Le signal de second harmonique expérimental est tracé en rouge sur la figure 13.6. Sur cette figure, la courbe théorique obtenue dans le cas d'un échantillon d'une épaisseur initiale de 500 μm est également représentée (en traits pointillés). Comme nous pouvons le remarquer, l'amplitude des oscillations enregistrées expérimentalement a augmenté par rapport à l'amplitude obtenue pour l'échantillon de 500 μm . Cette observation signifie que la valeur du rapport $\chi_A^{(2)}/\chi_0^{(2)}$ a diminué après avoir enlevé une épaisseur de 230 μm , donc que l'amplitude de la non-linéarité $\chi_0^{(2)}$ créée dans le volume de l'échantillon a augmenté. La courbe en trait plein représente la signal harmonique théorique calculé en supposant que l'épaisseur initiale de l'échantillon L est de 270 μm ($= 500 \mu\text{m} - 230 \mu\text{m}$), et que la rapport $\chi_A^{(2)}/\chi_0^{(2)}$ donné par l'équation 13.7 est environ égal à -25 ($L=270 \mu\text{m}$, et $w=10.4 \mu\text{m}$). Le contraste de cette dernière courbe est en bon accord avec celui de la courbe expérimentale. Par conséquent, l'équation 13.1 est vérifiée après poling quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon.

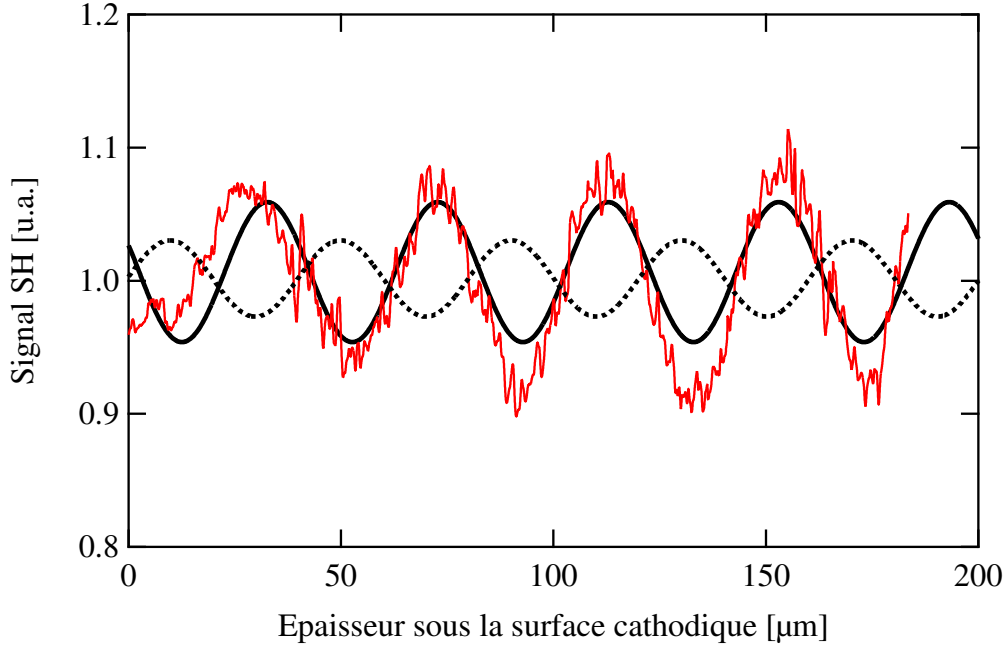


FIG. 13.6: Signal SH enregistré expérimentalement lors de l’attaque de la face cathodique d’un échantillon de $270\ \mu\text{m}$ (l’épaisseur initiale de la lame était de $500\ \mu\text{m}$, et $230\ \mu\text{m}$ ont été enlevés avant la caractérisation). En noir sont représentées les courbes théoriques calculées pour des épaisseurs de $270\ \mu\text{m}$ (trait plein) et de $500\ \mu\text{m}$ (traits pointillés).

13.5 Application aux échantillons minces

Comme le montre l’équation 13.6, l’amplitude du coefficient $\chi_0^{(2)}$ créé hors de la couche dépeuplée est inversement proportionnelle à l’épaisseur de l’échantillon. Lorsque celle-ci devient faible, de l’ordre de quelques dizaines de microns, la contribution volumique de la non-linéarité d’ordre deux n’est plus négligeable. Nous examinons dans cette section l’influence de la présence d’une susceptibilité volumique $\chi_0^{(2)}$ sur le poling d’échantillons minces, tels que les fibres optiques ou les guides plans.

Des fibres optiques à structure évidée ont souvent été utilisées pour y induire une non-linéarité du second ordre [74, 96–98]. Deux trous séparés typiquement par $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ sont prévus de part et d’autre du cœur de la fibre, ce qui permet l’insertion de fines électrodes, après un polissage longitudinal de la gaine optique [74] ou l’ascension d’un métal en fusion sous pression [98]. Le cœur est généralement plus près de l’électrode polarisée positivement, puisque la non-linéarité d’ordre deux se situe sous cette électrode [98], comme dans le cas d’un poling réalisé sur un échantillon massif. Une haute tension

est ensuite appliquée entre les électrodes, ce qui permet de créer un champ électrique permanent E_{DC} (donc une non-linéarité du second ordre) dans le cœur de la fibre, là où la lumière est guidée. Le mécanisme de création du champ statique E_{DC} est le même que dans le cas des verres massifs : une charge d'espace est créée par la migration de cations activés thermiquement vers la cathode [99]. Généralement la distance inter-électrodes L_i est choisie la plus faible possible, de façon à ce que le champ électrique appliqué soit le plus important possible. Or, les équations 13.5 et 13.6 permettant de déterminer les coefficients $\chi_A^{(2)}$ et $\chi_0^{(2)}$ créés respectivement dans la couche dépeuplée et dans le volume de l'échantillon nous montrent que l'amplitude du coefficient $\chi_A^{(2)}$ est inférieure à celle de $\chi_0^{(2)}$ lorsque le rapport $r = L_i/w$ est inférieur à 2. Cette situation est illustrée sur les figures

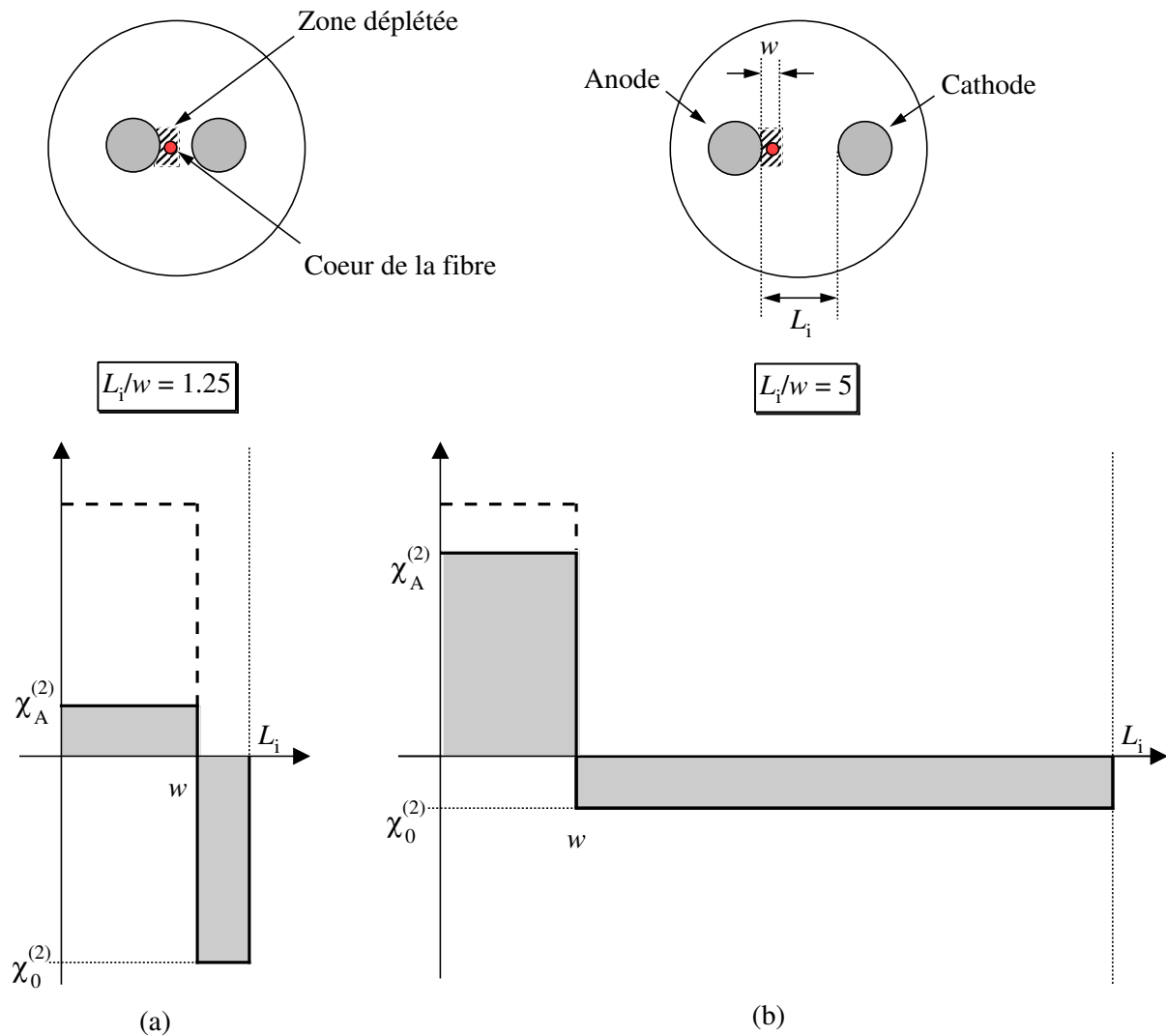


FIG. 13.7: Distribution de la non-linéarité d'ordre deux après poling, pour des valeurs du rapport $r = L_i/w$ de 1.25 (a) et 5 (b). Les traits pointillés représentent la valeur de $\chi^{(2)}$ juste à la fin du processus de poling.

13.7(a) et 13.7(b). Nous pouvons remarquer sur la figure 13.7(a) que lorsque le rapport r vaut 1.25, alors l'amplitude de la non-linéarité $\chi_0^{(2)}$ créée dans le volume de l'échantillon est 4 fois plus importante que celle créée dans la couche dépeuplée, $\chi_A^{(2)}$, où est localisé le cœur de la fibre optique. En revanche, lorsque r est égal à 5, alors $\chi_A^{(2)} = -4\chi_0^{(2)}$. Les traits pointillés représentent la distribution de la non-linéarité $\chi_A^{(2)}$ lorsque la contribution de $\chi_0^{(2)}$ peut être négligée (cas des échantillons massifs). Dans ce cas, $\chi_A^{(2)} = V_{\text{app}}/w$. Plus généralement, ces résultats nous montrent que l'amplitude de la non-linéarité $\chi_A^{(2)}$ se rapproche d'autant plus de celle qui est attendue dans les verres massifs que le rapport r augmente. Dans le cas contraire, c'est $\chi_0^{(2)}$ qui devient prépondérant.

L'épaisseur w de la couche dépeuplée créée lors du poling de fibres optiques est typiquement de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ [95, 98, 100]. Il est donc délicat expérimentalement de jouer sur ce paramètre en vue d'augmenter la valeur du rapport r . Cela signifie que c'est la distance inter-électrodes L_i qu'il faut optimiser afin de rendre le rapport r le plus élevé possible. Sur la figure 13.8 sont représentées les évolutions des coefficients $\chi_A^{(2)}$ et $\chi_0^{(2)}$ en fonction de la distance entre les deux électrodes (égales à la distance séparant les deux trous présents dans la gaine). Pour ce calcul, l'épaisseur de la couche dépeuplée w a été

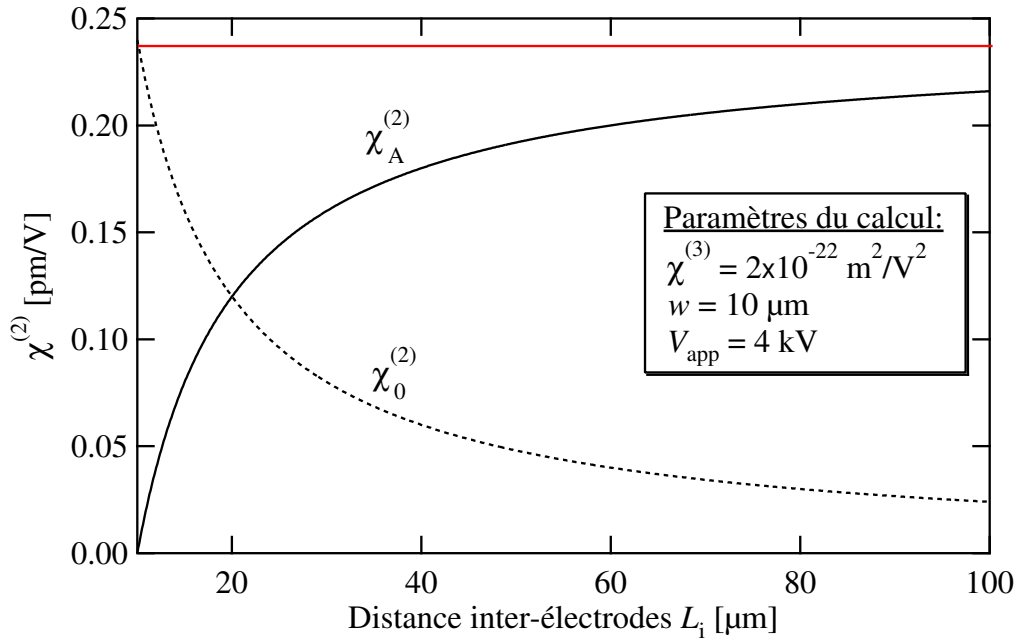


FIG. 13.8: Evolution des coefficients $\chi_A^{(2)}$ et $\chi_0^{(2)}$ en fonction de la distance inter-électrode L_i . L'épaisseur de la couche dépeuplée w a été fixée à $10 \mu\text{m}$. La droite rouge représente la valeur de la non-linéarité juste à la fin du processus de poling.

fixée à $10\ \mu\text{m}$, la tension appliquée V_{app} à $4\ \text{kV}$ et la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ à $2 \times 10^{-22}\ \text{m}^2/\text{V}^2$. L'évolution de $\chi_A^{(2)}$ est représentée en trait plein et celle de $\chi_0^{(2)}$ en traits pointillés. Nous pouvons alors remarquer que $\chi_A^{(2)} < \chi_0^{(2)}$ lorsque la distance inter-électrodes est inférieure à $20\ \mu\text{m}$. D'autre part, Lorsque L_i augmente $\chi_0^{(2)}$ diminue, alors que $\chi_A^{(2)}$ augmente pour s'approcher de plus en plus de la valeur de $0.24\ \text{pm}/\text{V}$ attendue dans les verres massifs (en négligeant la contribution volumique), représentée par la droite rouge. Ces résultats nous indiquent donc clairement que la distance inter-électrodes L_i doit être la plus importante possible afin d'augmenter l'efficacité du poling des fibres optiques [101]. Une autre alternative à cette solution consisterait à minimiser L_i et simultanément à inverser les polarités des électrodes. Ainsi, la non-linéarité volumique $\chi_0^{(2)}$ recouvrirait le cœur de la fibre optique, et la lumière qui y est guidée rencontrerait une non-linéarité élevée, puisque L_i est faible.

Signalons enfin que la présence du champ électrique négatif hors de la couche dépeuplée a été récemment observée expérimentalement par N. Myrén *et al.* lors du poling de fibres optiques à structure évidée [102]. Ces auteurs ont en effet montré qu'il existait un champ électrique négatif (opposé au champ électrique appliqué) dans le cœur de la fibre lorsque la zone dépeuplée ne recouvrait pas le cœur, pour les durées de poling courtes. Il ont également montré que le signe du champ électrique changeait lorsque la non-linéarité d'ordre deux s'étendait au delà du cœur de la fibre polée, pour des durées de poling plus élevées. De plus, comme attendu d'après la géométrie de la fibre utilisée, l'amplitude du champ électrique mesuré après un long temps de poling était comparable à celle du champ électrique négatif maximal mesuré pour des courts temps de poling.

La conclusion de cette étude est que le champ électrique présent dans le cœur de la fibre optique peut être soit négatif, soit positif si la zone dépeuplée s'étend ou ne s'étend pas dans le cœur, et donc qu'il existe bien un champ électrique négatif hors de la couche dépeuplée. Ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des fibres polées dont le cœur est à la fois recouvert par une non-linéarité d'ordre deux et situé loin de l'anode, évitant ainsi les problèmes de pertes dues à l'interaction entre le champ optique évanescant s'étendant hors du cœur, et le métal des électrodes.

Chapitre 14

Mise en évidence de la modification de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre, $\chi^{(3)}$, dans la couche dépeuplée

Nous avons supposé jusqu'à présent que la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre n'était pas modifiée après le traitement de poling dans la couche dépeuplée. Il est en effet délicat de la caractériser puisque l'épaisseur de cette couche est de l'ordre de la dizaine de microns. L'amplitude de la susceptibilité $\chi^{(3)}$ varie d'un verre à l'autre, et elle est typiquement de $2 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ dans les verres de silice [44, 45]. Cependant, certaines équipes ont observé une modification du $\chi^{(3)}$ après un traitement de poling à l'intérieur de la couche dans laquelle est créée la non-linéarité d'ordre deux [97, 99, 103–106]. Cette observation n'a été faite que dans les guides plans ou les fibres optiques, du fait des techniques de mesures employées dans ces configurations (interféromètres de Mach-Zehnder).

Si nous supposons que la susceptibilité du second ordre est créée principalement par un mécanisme de migration cationique, elle provient d'un couplage entre le champ électrique dû à la séparation de charge et la susceptibilité du troisième ordre du matériau, $\chi^{(3)}$, selon la formule $\chi^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{\text{DC}}$. Nous avons vu dans la deuxième partie du mémoire qu'il était possible de déterminer la distribution spatiale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ avec une résolution de l'ordre de 50 nm, à l'aide d'une attaque chimique de l'échantillon suivie d'une reconstruction du profil de $\chi^{(2)}$. Il a aussi été montré que la distribution du champ électrique E_{DC} pouvait être déterminée à partir de la mesure du taux d'attaque de l'acide sur l'échantillon [64], ce qui peut être fait durant les expériences précédemment décrites.

Le champ électrique est ainsi déterminé avec la même résolution que la susceptibilité $\chi^{(2)}$. Il est donc maintenant possible de déterminer la distribution spatiale de la susceptibilité $\chi^{(3)}$ dans la couche dépeuplée, à l'aide de la formule :

$$\chi^{(3)}(Z) = \frac{\chi^{(2)}(Z)}{3E_{\text{DC}}(Z)} \quad (14.1)$$

L'évolution de la non-linéarité d'ordre trois peut ainsi être déterminée avec la même résolution spatiale que la susceptibilité $\chi^{(2)}$ et le champ électrique E_{DC} , à savoir une cinquantaine de nanomètres [90]. Cette mesure est très importante puisque le $\chi^{(3)}$ du matériau peut être la clef permettant d'augmenter la valeur du $\chi^{(2)}$ induit par poling, le champ électrique E_{DC} étant limité par le champ de rupture diélectrique du verre. Le but de ce chapitre est donc de déterminer expérimentalement la distribution spatiale de la susceptibilité du troisième ordre à l'intérieur de la couche présentant une non-linéarité d'ordre deux induite par poling thermique. Ces travaux ont été effectués en collaboration avec Isabel Carvalho (Département de Physique de l'Université de Rio de Janeiro) et Walter Margulis (ACREO AB).

14.1 Expériences et résultats

Un traitement de poling thermique a été réalisé sur un échantillon d'Infrasil™ de 500 μm d'épaisseur. Une tension de 4 kV a été appliquée au moyen d'électrodes de silicium (dopé p) pendant 10 minutes à la lame chauffée au préalable à 290°. Il s'agit du même échantillon que celui présenté au chapitre 8 pour illustrer la méthode de reconstruction. Le profil de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ déterminé par cette méthode est représenté sur la figure 14.1(a). Le coefficient non-linéaire est maximal et égal à 0.6 pm/V à environ 600 nm sous la surface anodique puis décroît jusqu'à une épaisseur d'environ 5 μm sous la surface. Il est ensuite constant et égal à 0.2 pm/V sur environ 3 μm puis il s'annule pour une épaisseur totale de 9.35 μm . Sur la figure 14.1(b) est représentée la distribution spatiale du champ électrique E_{DC} , déduite de la mesure du taux d'attaque normalisé d'après la formule 13.2. Le champ électrique diminue légèrement dans les quatre premiers microns sous la surface, puis se stabilise à une valeur de 3.3×10^8 V/m, pour finalement s'annuler après une épaisseur de 9.4 μm . Notons que la susceptibilité $\chi^{(2)}$ et le champ E_{DC} décroissent juste sous la surface anodique. Ce phénomène a souvent été observé dans les verres de

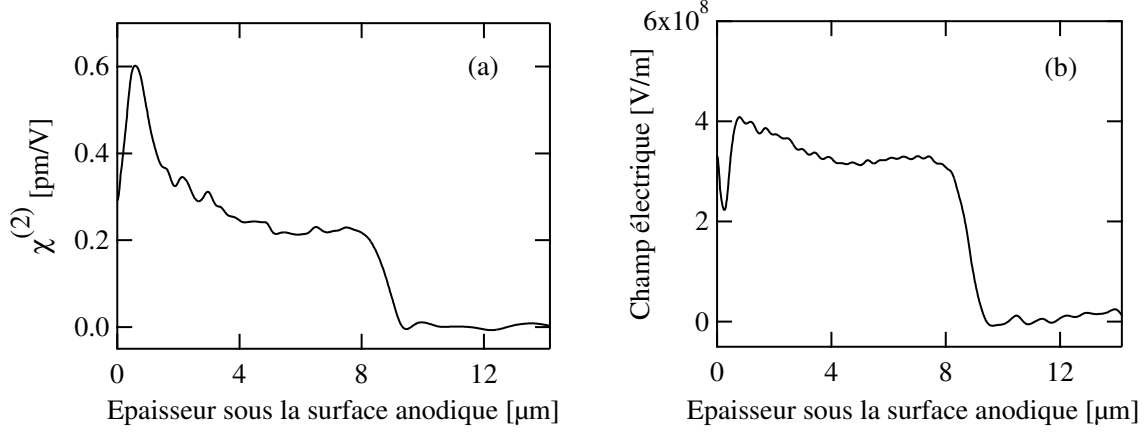


FIG. 14.1: (a) Evolution du coefficient non-linéaire $\chi^{(2)}$ reconstruit en fonction de l'épaisseur sous la face anodique et (b) distribution du champ électrique E_{DC} déduite de la mesure du taux d'attaque de l'acide HF sur l'échantillon.

silice polés [28, 86] et il peut être attribué à des effets de surface dus par exemple à la présence d'une couche hydratée en surface de l'échantillon vierge [28].

L'évolution de la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$ dans la couche non-linéaire a été déterminée en utilisant l'équation 14.1, ainsi que les distributions du coefficient $\chi^{(2)}$ et du champ électrique obtenues expérimentalement. Elle est tracée en fonction de l'épaisseur sous la surface anodique sur la figure 14.2. La partie de la courbe correspondant à une épaisseur enlevée supérieure à $9 \mu\text{m}$ n'est pas représentée, puisqu'elle correspond à une région dans laquelle à la fois le champ électrique et la susceptibilité $\chi^{(2)}$ sont nuls. La détermination de la susceptibilité d'ordre trois est donc impossible dans cette région (hors de la couche non-linéaire). Comme nous pouvons l'observer sur la figure 14.2, le coefficient $\chi^{(3)}$ est maximal juste sous la surface anodique ($\chi^{(3)} = 7 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$), puis il décroît jusqu'à une profondeur approximative de $5 \mu\text{m}$. Il est ensuite constant et égal à environ $2.2 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ jusqu'à la fin de la couche non-linéaire ($\approx 9 \mu\text{m}$). Un tel comportement de la susceptibilité du troisième ordre a été observée dans d'autres échantillons d'InfrasilTM polés sous différentes conditions [90]. Dans chaque cas, le coefficient $\chi^{(3)}$ est maximal sous la surface, puis décroît lorsque la profondeur augmente. Remarquons par ailleurs, sur la figure 14.2, qu'entre 5 et $9 \mu\text{m}$, l'amplitude de la susceptibilité d'ordre trois est en très bon accord avec la valeur de l'ordre de $\approx 2 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ attendue dans un verre de silice vierge [44, 45].

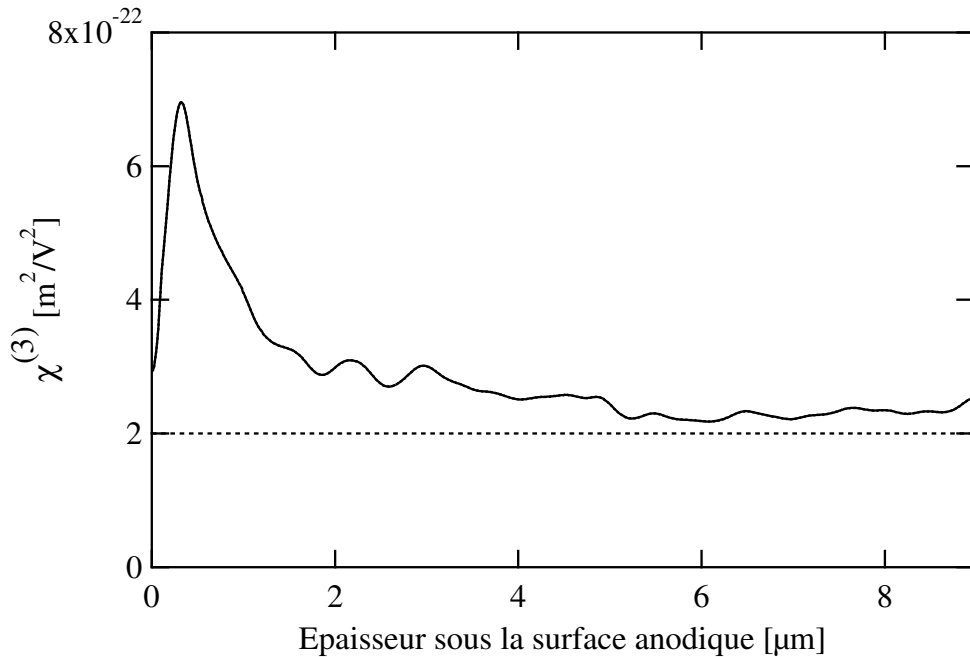


FIG. 14.2: Evolution du coefficient non-linéaire $\chi^{(3)}$ en fonction de l'épaisseur sous la face anodique dans la région dépeuplée. La droite en traits pointillés représente la valeur de $\chi^{(3)} = 2 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ admise généralement pour un verre de silice vierge.

14.2 Discussion

Notons tout d'abord que l'épaisseur de la couche dans laquelle est localisée la non-linéarité d'ordre deux et celle de la zone dans laquelle est induit le champ électrique sont identiques à 0.5% près. Cette observation nous permet dans ce cas de trancher en faveur d'un modèle de migration cationique pour expliquer la présence de la non-linéarité $\chi^{(2)}$. D'autre part, le champ électrique étant, de façon générale, quasiment constant dans la couche non-linéaire [28, 48, 90], la contribution du mécanisme d'orientation dipolaire à la non-linéarité d'ordre deux devrait être approximativement la même dans toute la couche non-linéaire, puisque l'orientation d'entités hyperpolarisables dépend du champ électrique via les fonctions de Langevin (voir la référence [49] pour le détail des calculs). Dans ces conditions, la différence entre les distributions spatiales du champ électrique et de la non-linéarité d'ordre deux ne peuvent être attribuées qu'à une modification de la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois.

L'augmentation du coefficient $\chi^{(3)}$ sous la surface anodique d'échantillons polés n'est pour le moment pas parfaitement comprise. Elle peut être attribuée à une modification structurale du verre dans la région polée. En effet, le champ électrique E_{DC} présent dans cette zone est de l'ordre de 4×10^8 V/m [28, 48], comme montré sur la figure 14.1(b). Ce champ élevé, proche du champ de rupture diélectrique de la silice fondue, peut entraîner des phénomènes d'ionisation dans la couche non-linéaire ou un réarrangement atomique partiel des molécules SiO_2 dans cette région [41, 107]. Plusieurs groupes ont d'ailleurs mis en évidence une modification de l'angle O – Si – O de chaque tétraèdre constituant la silice, ainsi qu'une modification des liaisons Si – O et Si – Si après un traitement de poling thermique [29, 108–110]. D'autre part, il a été rapporté récemment que la susceptibilité $\chi^{(3)}$ était augmentée d'un facteur 2 dans un guide d'onde en silice polé thermiquement [104, 106], et que cette accroissement pouvait être attribué à une modification des nuages électroniques sous l'influence du champ local [105].

Les résultats publiés concernant l'évolution de la susceptibilité $\chi^{(3)}$ pendant le traitement de poling diffèrent d'un groupe à l'autre. En effet, aucune modification du $\chi^{(3)}$ n'a été observée dans les expériences de poling de fibres optiques des références [49, 111], alors qu'une augmentation d'un facteur 2 a été mesurée dans les fibres ou guides d'onde polés [97, 99, 103, 104, 106]. Cette contradiction peut s'expliquer de la façon suivante : la valeur de la susceptibilité $\chi^{(3)}$ est toujours mesurée par des méthodes interférométriques dans ces expériences. Dans cette situation, la valeur effective du $\chi^{(3)}$ mesurée correspond à l'intégrale de recouvrement entre la distribution de $\chi^{(3)}$ et le mode se propageant dans le cœur du guide. Or, nos résultats montrent que ce recouvrement dépend de la localisation du cœur du guide d'onde dans la couche non-linéaire. Cette explication est illustrée sur la figure 14.3. Nous y avons représenté une schématisation de la couche non-linéaire créée par poling thermique dans une fibre optique à structure évidée, telle que celle mentionnée au chapitre précédent. Nous avons vu précédemment que l'augmentation significative du coefficient $\chi^{(3)}$ se produisait juste sous la face anodique (typiquement sur quelques microns). Le cas (a) de la figure 14.3 représente la situation dans laquelle le cœur de la fibre (ou du guide d'onde) se situe dans cette région. Le mode guidé se propage alors dans la zone dans laquelle la susceptibilité $\chi^{(3)}$ est modifiée. Dans le cas (b), la situation

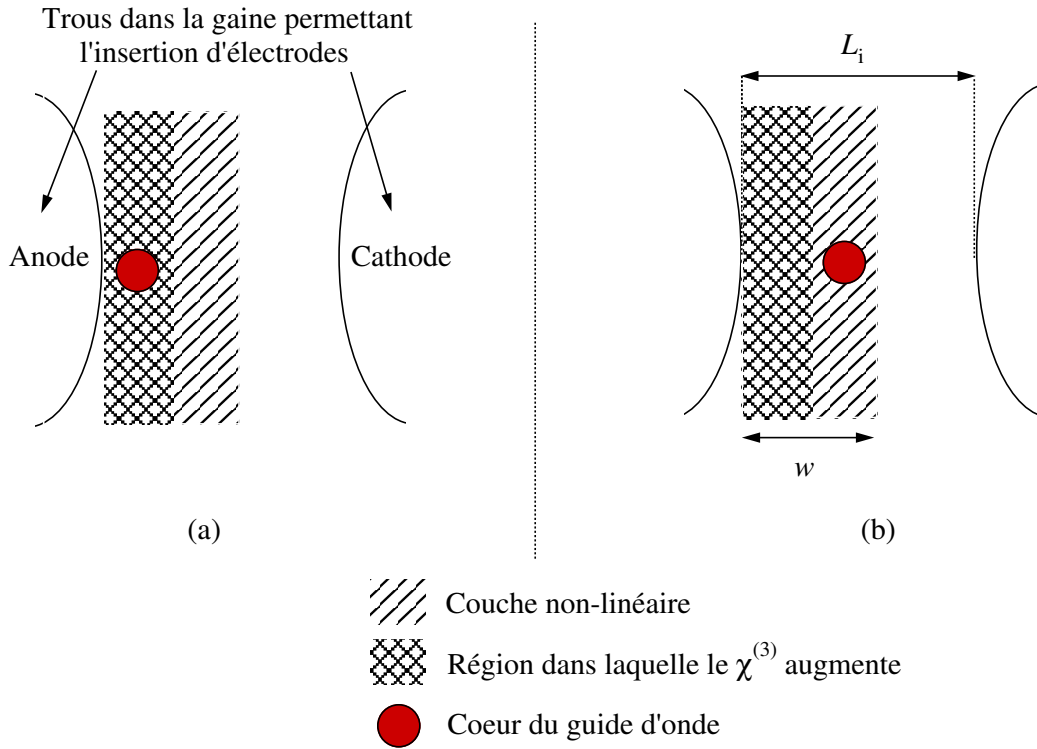


FIG. 14.3: Schéma représentant les différentes localisations possibles du cœur d'une fibre optique dans la zone polée.

est différente : le cœur est situé dans la couche non-linéaire, mais dans la partie dans laquelle la susceptibilité du troisième ordre n'est pas modifiée. Dans cette situation, la modification du $\chi^{(3)}$ ne peut être observée puisqu'elle n'a aucune influence sur le mode guidé. Les résultats contradictoires publiés dans la littérature peuvent donc s'expliquer par les différences entre les caractéristiques géométriques des guides et les conditions de poling régissant la distribution spatiale de la non-linéarité d'ordre deux.

Notons enfin qu'une telle augmentation de la susceptibilité $\chi^{(3)}$ sous la surface anodique après un traitement de poling thermique a été observée dans la totalité des échantillons d'Infrasil™ que nous avons testés. Dans chaque cas, l'augmentation du $\chi^{(3)}$ se produit sur une épaisseur de quelques micromètres sous la face qui était en contact avec l'anode. Le même comportement a également été observé dans des échantillons d'Herasil™ polés.

Conclusion de la quatrième partie

Dans cette quatrième et dernière partie, nous avons étudié l'influence des phénomènes non pris en compte dans le modèle présenté dans la troisième partie. Ainsi, nous avons montré que les électrodes jouaient un rôle important dans la distribution spatiale de la non-linéarité d'ordre deux. En effet, l'utilisation d'électrodes de silicium dopé p entraîne la création d'une couche non-linéaire environ deux fois plus large que l'utilisation d'électrodes dopées n .

D'autre part, nous avons montré qu'un champ électrique négatif compensait le champ électrique présent dans la couche dépeuplée, afin que la différence de potentiel entre les deux faces de l'échantillon soit nulle après le traitement de poling. Nous avons également discuté de l'influence de ce résultat sur le poling de fibres optiques. En effet, lorsque la distance entre les électrodes est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche dépeuplée, les amplitudes des champs électriques créés à l'intérieur et hors de la couche dépeuplée deviennent comparables.

Enfin, en comparant les distributions spatiales du champ électrique et de la non-linéarité d'ordre deux dans un même échantillon polé, nous avons montré que la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois était augmentée d'un facteur trois sur une épaisseur de quelques micromètres sous la surface anodique.

Conclusion générale

Le travail effectué durant cette thèse a porté principalement sur l'étude des mécanismes à l'origine de la présence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre de silice ayant subi un traitement de poling thermique. Nous avons ainsi traité à la fois les aspects expérimentaux et les aspects théoriques. Pour cela, nous avons développé une nouvelle méthode de caractérisation de la non-linéarité d'ordre deux ainsi qu'un modèle de simulation expliquant de façon microscopique la génération et l'évolution de cette non-linéarité au sein du verre.

Après avoir rappelé dans un premier temps les notions d'optique non-linéaire utilisées dans la suite du manuscrit, nous nous sommes attachés à montrer comment pouvait être interprétée la présence d'une non-linéarité d'ordre deux dans un verre de silice, à la fois d'un point de vue macroscopique et microscopique. Nous avons ainsi montré d'une part que la présence d'un champ électrique figé E_{DC} couplé au tenseur d'ordre trois du matériau pouvait expliquer l'apparition d'une susceptibilité d'ordre deux. La présence du champ E_{DC} peut être interprétée en supposant que des impuretés chargées positivement peuvent migrer dans le verre sous l'action simultanée d'un chauffage et d'une tension appliquée entre les deux faces de l'échantillon. D'autre part, nous avons également vu qu'un mécanisme basé sur l'orientation d'entités hyperpolarisables dans la direction du champ électrique appliqué pouvait permettre de rendre compte de l'apparition de la susceptibilité $\chi^{(2)}$.

Dans la seconde partie du manuscrit, nous avons présenté les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour caractériser la susceptibilité $\chi^{(2)}$. Ainsi, nous nous sommes tout d'abord penchés sur la méthode des franges de Maker qui consiste à mesurer la puissance de l'onde de second harmonique générée au sein du verre polé en fonction de

l'angle d'incidence du faisceau de pompe sur l'échantillon. Nous avons déterminé théoriquement l'expression de la puissance harmonique dans le cas où le profil de la non-linéarité était quelconque. Nous avons ensuite montré les limitations de cette méthode en termes de résolution spatiale. Pour pallier à ces inconvénients, nous avons imaginé et mis au point une méthode de caractérisation originale, consistant à mesurer l'évolution de la puissance harmonique en fonction de la profondeur dans l'échantillon [73]. Pour cela, l'échantillon est attaqué chimiquement pendant que la mesure la puissance doublée est effectuée. La mesure d'épaisseur enlevée se fait à l'aide d'un interféromètre. Un algorithme itératif est ensuite utilisé afin de reconstruire la distribution spatiale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ avec une résolution de l'ordre de la centaine de nanomètres. Nous avons également vu que cette expérience permettait la mesure de la susceptibilité du troisième ordre dans la région polée, avec la même résolution spatiale [90].

Nous avons consacré la troisième partie du mémoire à l'étude dynamique de formation et de destruction de la non-linéarité d'ordre deux. Nous avons tout d'abord rappelé le modèle simple de migration de charges prenant en compte un unique porteur de charge [37], avant de proposer un modèle amélioré dans lequel l'injection de charges dans l'échantillon dépend du champ électrique existant à la surface anodique [78]. Nous avons ensuite testé la validité de ce modèle en comparant les résultats expérimentaux obtenus sous différentes conditions de poling avec les simulations. Le bon accord entre les expériences et la théorie nous permet de valider le modèle et ainsi de privilégier le mécanisme de migration de charges par rapport à celui d'orientation dipolaire. Nous avons ainsi vu que la première phase du processus de poling correspond à la création de la charge d'espace (typiquement quelques minutes). Durant cette période, un seul porteur de charge est principalement mis en jeu, si bien que la forme du profil non-linéaire est triangulaire [84]. Une fois la charge d'espace créée, le champ électrique important régnant dans la couche dépeuplée favorise l'injection de charges positives à travers la surface anodique de l'échantillon. La conséquence de ce phénomène est la diminution locale du champ E_{DC} , et donc de la susceptibilité $\chi^{(2)}$. Après une durée de poling typique de l'ordre de quelques heures, les ions injectés ont remplacé majoritairement les ions qui ont migré au sein de la matrice vitreuse et le champ électrique est donc constant dans la quasi-totalité de la couche non-linéaire.

Des expériences de destruction thermique de la non-linéarité d'ordre deux ont également été réalisées. Le modèle que nous avons développé permet de rendre compte correctement des résultats expérimentaux et nous montre que les ions positifs ayant migré vers la cathode durant le processus de poling reviennent vers l'anode durant la phase de destruction thermique.

Enfin, nous avons étudié le vieillissement à température ambiante de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ créée. Nous avons ainsi mis en évidence une diminution de l'ordre de 40% de l'épaisseur non-linéaire, après une période de vieillissement de 14 mois, bien que l'amplitude maximale du coefficient $\chi^{(2)}$ soit inchangée. Les résultats expérimentaux indiquent qu'un mouvement de charge lent se produit dans la couche dépeuplée à température ambiante [112].

Dans la quatrième partie du mémoire, et plus précisément dans le chapitre 12, nous avons montré que la nature du dopage des électrodes de silicium utilisées lors du processus de poling jouait un rôle prépondérant sur le profil spatial de la non-linéarité d'ordre deux. Plus précisément, l'utilisation d'électrodes dopées n entraîne la formation d'une couche non-linéaire environ deux fois moins profonde et d'un coefficient $\chi^{(2)}$ 30% plus élevé que dans le cas d'électrodes dopées p .

D'autre part, en attaquant la surface cathodique d'échantillons polés, nous avons pu prouver qu'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ était créée hors de la couche dépeuplée, et que son amplitude dépendait de l'épaisseur de la couche dépeuplée ainsi que de l'épaisseur de l'échantillon [72]. Ce phénomène a été attribué à un mécanisme d'attraction électrostatique se produisant après le processus de poling afin de vérifier la condition de potentiel nul entre les deux faces de l'échantillon. Nous avons également montré que ce résultat était particulièrement important pour la détermination des paramètres géométriques des fibres optiques à structure évidées utilisées pour les expériences de poling. En effet, il implique que la distance inter-électrodes (de part et d'autre du cœur de la fibre) doit être la plus importante possible afin d'obtenir la meilleure efficacité de poling.

Enfin, en comparant les distributions spatiales du champ électrique et de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre, nous avons pu montrer expérimentalement qu'une augmentation du coefficient $\chi^{(3)}$ se produisait sur une épaisseur de quelques micromètres sous la surface anodique d'échantillons polés [90].

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude des mécanismes à l'origine de la non-linéarité d'ordre deux, plutôt que la recherche de l'optimisation du coefficient $\chi^{(2)}$. Nous avons cependant également mis au point une méthode permettant une amélioration significative de l'efficacité du poling thermique sur le verre de Suprasil™. Elle consiste à substituer la tension continue appliquée lors du processus de poling par une tension alternative de forme temporelle carrée [113]. Le coefficient $\chi^{(2)}$ induit est alors de l'ordre de 0.3 pm/V, à comparer avec la valeur de 0.03 pm/V obtenue avec la méthode de poling "classique", dans le verre de Suprasil™. La compréhension approfondie des mécanismes engendrant cette augmentation pourrait permettre d'améliorer l'amplitude des non-linéarités créées dans d'autres verres de silice, comme l'Infrasil™ ou l'Herasil™ par exemple, qui sont *a priori* plus intéressants car la non-linéarité obtenue avec la méthode classique est supérieure d'un ordre de grandeur à celle obtenue de la même façon dans le Suprasil™.

Par ailleurs, il est possible de créer des non-linéarités d'ordre deux supérieures à 1 pm/V en utilisant des verres possédant un coefficient $\chi^{(3)}$ élevé, comme les verres de chalcogénures ou de borophosphates par exemple. Un coefficient de $\chi^{(2)}$ de 4.4 pm/V a récemment été créé dans un verre chalcogénure de composition $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ [114], et une valeur de 5 pm/V a été mesurée dans un verre borophosphate de composition $\text{Na}_{10}\text{P}_{8.5}\text{B}_{1.5}\text{Nb}_{15}\text{O}_{65}$ [115], ce qui laisse entrevoir la possibilité de fabriquer des composants actifs fibrés. Des expériences sont en cours au laboratoire sur des verres chalcogénures de composition différente afin d'augmenter le coefficient $\chi^{(2)}$ et la stabilité des effets induits.

Annexes

Annexe A : Méthode de résolution numérique du modèle de migration et de diffusion ionique

Principe de la simulation

Comme nous l'avons vu dans la partie III de ce mémoire, la répartition des porteurs de charges ainsi que la distribution du champ électrique résultant dans le verre sont régies par un système d'équations différentielles partielles couplées faisant intervenir la conduction et la diffusion des différentes espèces ioniques. La résolution analytique d'un tel système n'est pas aisée, si bien que nous avons utilisé un algorithme basé sur la méthode des différences finies dans l'espace et dans le temps pour le résoudre. Cette méthode de résolution numérique consiste à établir un maillage de l'espace, puis à évaluer une approximation de la solution sur les nœuds du maillage. Il n'est pas nécessaire d'utiliser une discrétisation régulière de l'espace, c'est-à-dire qu'il est tout à fait envisageable de spécifier en certaines régions intéressantes de l'espace ou du temps une résolution plus importante. Dans notre cas précis, l'échantillon a été discrétisé en mailles d'épaisseur $Z_j - Z_{j-1}$ variable. La densité de charges et le champ électrique présents dans chaque maille peuvent ainsi être déterminés à un instant t en fonction des grandeurs calculées à l'instant $t - \Delta t$ précédent. Sur la figure 14.4 est représenté un schéma de l'échantillon virtuellement discrétisé à un instant t , ainsi que les notations utilisées. Sur ce schéma, E_j désigne l'amplitude du champ électrique à l'abscisse Z_j de l'échantillon, et p_j est la concentration de charges présentes dans la maille d'épaisseur $Z_{j+1} - Z_j$. La première étape du calcul consiste alors à déterminer la valeur E_j prise par le champ électrique à chaque abscisse Z_j , en fonction de la densité de charges p_j .

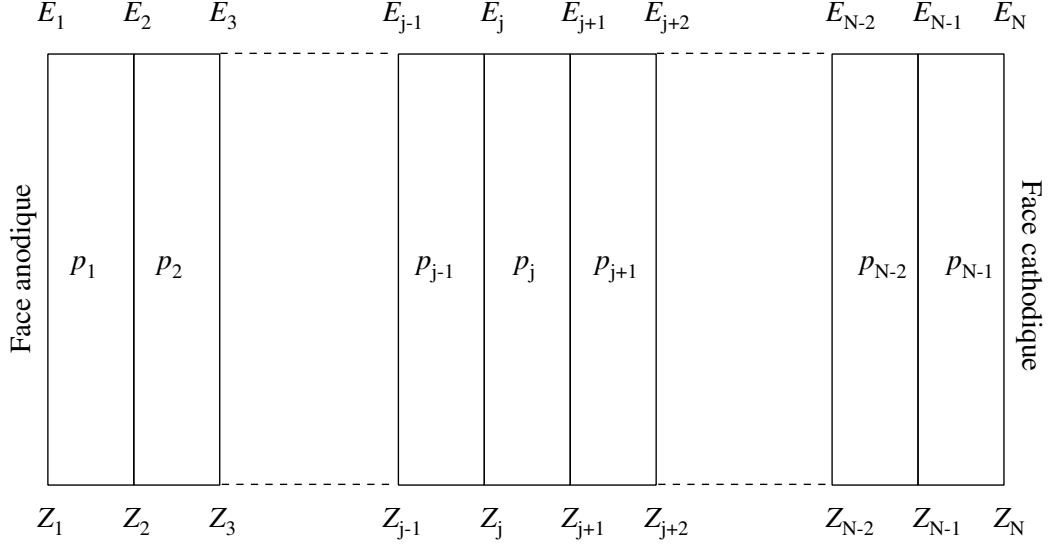


FIG. 14.4: Représentation de l'échantillon discrétisé pour les simulations, ainsi que des notations utilisées pour le développement du modèle de migrations de charges.

Calcul de l'amplitude du champ électrique présent dans la couche dépeuplée de l'échantillon

De façon générale, l'équation de Maxwell-Gauss permet de déterminer le champ électrique \vec{E} créé par une densité de charges. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (\text{A.1})$$

où ρ désigne la densité de charges, ε_0 la permittivité diélectrique du vide et ε_r celle du matériau. Comme la taille des électrodes (typiquement $5\text{mm} \times 5\text{mm}$) est grande devant l'épaisseur des échantillons utilisés (typiquement 0.5mm), le problème peut être traité dans un cas unidimensionnel. L'équation A.1 devient alors :

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = \frac{e(p - c_0)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (\text{A.2})$$

où e est la charge électronique ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ C), c_0 est la concentration totale initiale de porteurs et p est la concentration de porteurs positivement chargés. La méthode des différences finies consiste alors à écrire la dérivée du champ électrique E par rapport à la position Z comme étant égale à la variation de E dans une maille d'épaisseur $Z_{j+1} - Z_j$. L'équation A.2 peut alors s'exprimer sous la forme suivante :

$$\frac{E_j - E_{j-1}}{Z_j - Z_{j-1}} = \frac{e(p_{j-1} - c_0)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (\text{A.3})$$

Dans cette expression, E_j désigne le champ électrique à l'abscisse Z_j et p_{j-1} la concentration de charges dans la maille $Z_j - Z_{j-1}$ (voir notations sur la figure 14.4). L'équation A.3 montre que l'amplitude du champ électrique E_j présent à l'abscisse Z_j , s'exprime en fonction de sa valeur à l'abscisse précédente Z_{j-1} . Il est ainsi possible d'exprimer E_j en fonction de la valeur E_1 du champ électrique à la surface de l'échantillon en contact avec l'anode. Nous obtenons alors l'équation A.4 suivante :

$$E_j = E_1 + \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_{i=2}^j (p_{i-1} - c_0) (Z_i - Z_{i-1}) \quad (\text{A.4})$$

Afin de déterminer la valeur champ électrique E_j à chaque abscisse Z_j de l'échantillon, il est alors nécessaire de déterminer l'amplitude E_1 prise par le champ électrique à l'abscisse Z_1 de l'échantillon, à un instant t .

Calcul de l'amplitude du champ électrique E_1 à l'interface anode-échantillon

Dans notre cas unidimensionnel, le champ électrique E et le potentiel V en un point de l'échantillon sont localement liés par la relation suivante :

$$E = -\frac{\partial V}{\partial Z} \quad (\text{A.5})$$

En supposant que la différence de potentiel appliquée à l'échantillon est V_{app} et que le potentiel de la cathode est nul (cathode reliée à la masse), l'intégration de cette équation sur l'épaisseur L de l'échantillon se traduit par la relation suivante :

$$\int_0^L E \, dZ = V_{\text{app}} \quad (\text{A.6})$$

En supposant que chaque maille de l'échantillon a une épaisseur suffisamment faible, il est possible d'exprimer l'intégrale du membre de gauche de l'équation A.6 sous la forme d'une intégrale de Riemann. Nous supposons alors qu'entre deux abscisses successives Z_{j-1} et Z_j , le champ électrique est constant et prend la valeur $\frac{E_{j-1} + E_j}{2}$. L'équation A.6 peut donc s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{2} \sum_{j=2}^N (E_{j-1} + E_j) (Z_j - Z_{j-1}) = V_{\text{app}} \quad (\text{A.7})$$

Or, d'après la relation A.3 :

$$E_j + E_{j-1} = 2.E_{j-1} + \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (p_{j-1} - c_0) (Z_j - Z_{j-1}) \quad (\text{A.8})$$

En remplaçant la quantité $E_j + E_{j+1}$ par son expression de l'équation A.8, nous pouvons donc écrire l'expression A.7 sous la forme suivante :

$$\sum_{j=2}^N E_{j-1} (Z_j - Z_{j-1}) + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^N \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} (p_{j-1} - c_0) (Z_j - Z_{j-1})^2 = V_{\text{app}} \quad (\text{A.9})$$

Afin de simplifier le calcul, nous posons la quantité S comme étant égale à $S = \sum_{j=2}^N E_{j-1} (Z_j - Z_{j-1})$ dans l'équation A.9. S peut encore s'écrire :

$$S = E_1 (Z_2 - Z_1) + \sum_{j=3}^N E_{j-1} (Z_j - Z_{j-1}) \quad (\text{A.10})$$

Nous pouvons alors remplacer E_{j-1} dans le membre de droite de l'expression A.10 par son expression donnée par l'équation A.4. Nous obtenons donc la relation A.11 :

$$S = E_1 (Z_2 - Z_1) + \sum_{j=3}^N \left[E_1 + \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_{i=2}^j (p_{i-1} - c_0) (Z_i - Z_{i-1}) \right] (Z_j - Z_{j-1}) \quad (\text{A.11})$$

Cette dernière expression pour S peut aussi se mettre sous la forme :

$$S = E_1 (Z_2 - Z_1) + \sum_{j=3}^N E_1 (Z_j - Z_{j-1}) + \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_{j=3}^N \left[\sum_{i=2}^j (p_{i-1} - c_0) (Z_i - Z_{i-1}) \right] (Z_j - Z_{j-1}) \quad (\text{A.12})$$

Nous obtenons finalement l'équation A.13 pour la détermination de la somme S :

$$S = E_1 (Z_N - Z_1) + \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_{j=3}^N \left[\sum_{i=2}^j (p_{i-1} - c_0) (Z_i - Z_{i-1}) \right] (Z_j - Z_{j-1}) \quad (\text{A.13})$$

où $Z_N - Z_1 = L$, L étant l'épaisseur totale de l'échantillon (voir figure 14.4).

L'injection de la relation A.13 dans l'équation A.9 nous conduit à l'expression A.14 :

$$V_{\text{app}} = E_1 L + \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_{j=3}^N \left[\sum_{i=2}^j (p_{i-1} - c_0) (Z_i - Z_{i-1}) \right] (Z_j - Z_{j-1}) + \frac{e}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_{j=2}^N (p_{j-1} - c_0) (Z_j - Z_{j-1})^2 \quad (\text{A.14})$$

Nous pouvons finalement déduire de cette dernière relation l'expression du champ électrique E_1 à l'interface anode-échantillon à l'instant t :

$$E_1 = \frac{V_{\text{app}}}{L} - \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r L} \sum_{j=3}^N \left[\sum_{i=2}^j (p_{i-1} - c_0) (Z_i - Z_{i-1}) \right] (Z_j - Z_{j-1}) + \frac{e}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r L} \sum_{j=2}^N (p_{j-1} - c_0) (Z_j - Z_{j-1})^2 \quad (\text{A.15})$$

Détermination de la répartition du champ électrique total dans la couche dépeuplée de l'échantillon à chaque instant du processus de poling

En combinant les équations A.4 et A.15, nous pouvons calculer l'amplitude E_j du champ électrique à l'abscisse Z_j de l'échantillon, à un instant t . E_j est donné par l'équation suivante :

$$E_j = \frac{V_{\text{app}}}{L} - \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r L} \sum_{j=3}^N \left[\sum_{i=2}^j (p_{i-1} - c_0) (Z_i - Z_{i-1}) \right] (Z_j - Z_{j-1}) + \frac{e}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r L} \sum_{j=2}^N (p_{j-1} - c_0) (Z_j - Z_{j-1})^2 + \frac{e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_{i=2}^j (p_{i-1} - c_0) (Z_i - Z_{i-1}) \quad (\text{A.16})$$

A l'aide de la relation A.16, nous pouvons vérifier qu'à l'instant $t = 0$ du processus de poling, $E_j = \frac{V_{\text{app}}}{L} = E_{\text{app}}$, car $p_j = c_0$, quel que soit $1 \leq j \leq N$.

Cependant, la détermination de la valeur E_j prise par le champ électrique à l'instant t nécessite la connaissance de la distribution de charges p_j . En effet, sous l'influence du champ électrique, les charges contenues dans une maille du matériau sont susceptibles de migrer dans une des deux mailles voisines, selon l'orientation du champ électrique. Il faut alors déterminer la variation du nombre de charges ΔP_j dans la $j^{\text{ème}}$ maille entre les instants $t - \Delta t$ et t . Deux phénomènes peuvent être à l'origine du mouvement des entités chargées dans le verre : ce sont la conduction et la diffusion. Nous allons dans un premier temps nous focaliser sur le phénomène de conduction, pour ensuite étudier celui de diffusion.

Bilan de la variation du nombre de charges ΔP_j dans la $j^{\text{ème}}$ maille

La variation du nombre de charges ΔP_j dans la couche d'épaisseur $Z_j - Z_{j-1}$ pendant l'intervalle de temps Δt correspond à la somme du nombre de charges reçues par la maille et des charges cédées par la maille à une des deux couches voisines :

$$\Delta P_j = P_j^{\text{reçues}} + P_j^{\text{cédées}} \quad (\text{A.17})$$

En introduisant la concentration de charges p_j , nous pouvons écrire que :

$$\Delta P_j = v \Delta t S p_j \quad (\text{A.18})$$

où v désigne la vitesse des porteurs de charges, et S est une surface arbitraire.

Influence du phénomène de conduction sur la répartition des charges dans l'échantillon

La vitesse de conduction \vec{v}_c étant égale au produit de la mobilité de l'espèce μ par le champ électrique \vec{E} , la relation A.18 peut se réécrire sous la forme :

$$\Delta P_j = \mu E_{\text{moy}} \Delta t S p_j \quad (\text{A.19})$$

où, dans cette expression, $E_{\text{moy}} = \frac{E_j + E_{j+1}}{2}$ désigne le champ moyen régnant dans la $j^{\text{ème}}$ maille. Cependant, d'après la relation $\vec{v} = \mu \cdot \vec{E}$ donnant la vitesse des porteurs en fonction du champ électrique, les particules se déplacent dans le même sens que le champ électrique. Les quantités de charges reçues et cédées par la $j^{\text{ème}}$ maille $P_j^{\text{reçues}}$ et $P_j^{\text{cédées}}$ vont donc dépendre du sens du champ électrique dans cette maille, ainsi que dans les $(j-1)^{\text{ème}}$ et $(j+1)^{\text{ème}}$ mailles. Plus précisément :

- Si $E_j + E_{j-1} > 0$: la $j^{\text{ème}}$ maille va **recevoir** une quantité de charges égale à $\mu \frac{E_j + E_{j-1}}{2} \Delta t S p_{j-1}$ de la $(j-1)^{\text{ème}}$ maille.
- Si $E_j + E_{j+1} > 0$: la $j^{\text{ème}}$ maille va **céder** une quantité de charges égale à $\mu \frac{E_j + E_{j+1}}{2} \Delta t S p_j$ à la $(j+1)^{\text{ème}}$ maille.
- Si $E_j + E_{j+1} < 0$: la $j^{\text{ème}}$ maille va **céder** une quantité de charges égale à $\mu \frac{|E_j + E_{j+1}|}{2} \Delta t S p_j$ à la $(j-1)^{\text{ème}}$ maille.

- Si $E_{j+1} + E_{j+2} < 0$: la $j^{\text{ème}}$ maille va **recevoir** une quantité de charges égale à $\mu \frac{|E_{j+1}+E_{j+2}|}{2} \Delta t Sp_{j+1}$ de la $(j+1)^{\text{ème}}$ maille.

Notons que si $E_j + E_{j-1} < 0$ ou $E_{j+1} + E_{j+2} > 0$, la quantité de porteurs contenus dans la $j^{\text{ème}}$ maille n'est pas affectée.

Il est ainsi possible de déterminer la répartition de charges dans chaque couche de l'échantillon, en fonction du champ électrique présent localement dans le matériau. Il nous reste cependant à déterminer l'évolution de la quantité de charges dans les mailles limites de l'échantillon (les $1^{\text{ère}}$ et $(N-1)^{\text{ème}}$ mailles).

Conditions aux limites du matériau

Nous pouvons effectuer le bilan des charges pour les $1^{\text{ère}}$ et $(N-1)^{\text{ème}}$ mailles, en effectuant le même raisonnement que précédemment. Nous obtenons alors les conditions suivantes pour la $1^{\text{ère}}$ maille :

- Si $E_1 + E_2 > 0$: la $1^{\text{ère}}$ maille va **céder** une quantité de charges égale à $\mu \frac{E_1+E_2}{2} \Delta t Sp_1$ à la $2^{\text{ème}}$ maille.
- Si $E_2 + E_3 < 0$: la $1^{\text{ère}}$ maille va **recevoir** une quantité de charges égale à $\mu \frac{|E_2+E_3|}{2} \Delta t Sp_2$ de la $2^{\text{ème}}$ maille.

De même, les conditions aux limites pour la $(N-1)^{\text{ème}}$ maille s'écrivent :

- Si $E_N + E_{N-1} < 0$: la $(N-1)^{\text{ème}}$ maille va **céder** une quantité de charges égale à $\mu \frac{|E_N+E_{N-1}|}{2} \Delta t Sp_{N-1}$ à la $(j-1)^{\text{ème}}$ maille.
- Si $E_{N-2} + E_{N-1} > 0$: la $(N-1)^{\text{ème}}$ maille va **recevoir** une quantité de charges égale à $\mu \frac{|E_{N-2}+E_{N-1}|}{2} \Delta t Sp_{N-2}$ de la $(N-2)^{\text{ème}}$ maille.

Nous avons ainsi déterminé la nouvelle répartition des charges dans la totalité de l'échantillon à l'instant t , en fonction de la répartition à l'instant $t - \Delta t$ précédent, dans le cas du phénomène de conduction. Il est alors maintenant nécessaire d'effectuer un calcul équivalent pour le phénomène de diffusion.

Influence du phénomène de diffusion sur la répartition des charges dans l'échantillon

De la même façon que pour la conduction, nous pouvons déterminer le nombre de charges reçues et cédées par chaque maille, à l'aide de la relation A.18. La vitesse de diffusion des charges dans le matériau vaut :

$$v_d = -\frac{D}{p} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (\text{A.20})$$

où D est le facteur de diffusion qui est relié à la mobilité par la relation de Nernst-Einstein :

$$\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{e} \quad (\text{A.21})$$

dans la relation A.21, k_B est la constante de Boltzman, et T désigne la température exprimée en degrés Kelvins. D'après la méthode des différences finies, l'équation A.20 peut se réécrire sous la forme :

$$v_d = -\frac{D}{p_j} \left(\frac{p_{j+1} - p_j}{Z_{j+1} - Z_j} \right) \quad (\text{A.22})$$

La relation A.18 nous permet alors de déterminer la quantité de charges ΔP_j qui peut changer de maille :

$$\Delta P_j = -\frac{D}{p_j} \left(\frac{p_{j+1} - p_j}{Z_{j+1} - Z_j} \right) \Delta t S p_j \quad (\text{A.23})$$

Il faut alors maintenant examiner le signe de la quantité v_d , afin de déterminer si la quantité de charges ΔP_j est gagnée ou cédée par la maille $Z_{j+1} - Z_j$:

- Si $-(p_j - p_{j-1}) > 0$: la $j^{\text{ème}}$ maille va **recevoir** une quantité de charges égale à $-\frac{D}{p_{j-1}} \left(\frac{p_j - p_{j-1}}{Z_j - Z_{j-1}} \right) \Delta t S p_{j-1}$ de la $(j-1)^{\text{ème}}$ maille.
- Si $-(p_{j+1} - p_j) > 0$: la $j^{\text{ème}}$ maille va **céder** une quantité de charges égale à $-\frac{D}{p_j} \left(\frac{p_{j+1} - p_j}{Z_{j+1} - Z_j} \right) \Delta t S p_j$ à la $(j+1)^{\text{ème}}$ maille.
- Si $-(p_j - p_{j-1}) < 0$: la $j^{\text{ème}}$ maille va **céder** une quantité de charges égale à $-\frac{D}{p_j} \left(\frac{p_j - p_{j-1}}{Z_j - Z_{j-1}} \right) \Delta t S p_j$ à la $(j-1)^{\text{ème}}$ maille.
- Si $-(p_{j+1} - p_j) < 0$: la $j^{\text{ème}}$ maille va **recevoir** une quantité de charges égale à $-\frac{D}{p_{j+1}} \left(\frac{p_{j+1} - p_j}{Z_{j+1} - Z_j} \right) \Delta t S p_{j+1}$ de la $(j+1)^{\text{ème}}$ maille.

Notons que, contrairement au cas de la conduction, ce n'est pas le champ électrique présent dans le matériau qui fait bouger les charges d'une maille dans la maille voisine.

Finalement, il est possible d'établir le bilan total de la quantité de charges qui va changer de maille pendant le temps Δt :

$$\Delta P_j = -D \left(\frac{p_j - p_{j-1}}{Z_j - Z_{j-1}} \right) \Delta t S + D \left(\frac{p_{j+1} - p_j}{Z_{j+1} - Z_j} \right) \Delta t S \quad (\text{A.24})$$

Comme dans le cas de la conduction, il nous reste à déterminer les conditions de diffusion aux surfaces de l'échantillon.

Conditions aux limites du matériau

Il nous faut alors déterminer la quantité de charges qui va diffuser dans les mailles $Z_2 - Z_1$ et $Z_N - Z_{N-1}$, en suivant le même raisonnement que précédemment :

- Si $-(p_2 - p_1) > 0$: la 1^{ère} maille va **recevoir** une quantité de charges égale à $-\frac{D}{p_1} \left(\frac{p_2 - p_1}{Z_2 - Z_1} \right) \Delta t S p_1$ de la 2^{ème} maille.
- Si $-(p_2 - p_1) < 0$: la 1^{ère} maille va **céder** une quantité de charges égale à $-\frac{D}{p_1} \left(\frac{p_2 - p_1}{Z_2 - Z_1} \right) \Delta t S p_1$ à la 2^{ème} maille.
- Si $-(p_{N-1} - p_{N-2}) > 0$: la $(N - 1)$ ^{ème} maille va **recevoir** une quantité de charges égale à $-\frac{D}{p_{N-2}} \left(\frac{p_{N-1} - p_{N-2}}{Z_{N-1} - Z_{N-2}} \right) \Delta t S p_{N-2}$ de la $(N - 2)$ ^{ème} maille.
- Si $-(p_{N-1} - p_{N-2}) < 0$: la $(N - 1)$ ^{ème} maille va **céder** une quantité de charges égale à $-\frac{D}{p_{N-1}} \left(\frac{p_{N-1} - p_{N-2}}{Z_{N-1} - Z_{N-2}} \right) \Delta t S p_{N-1}$ à la $(N - 2)$ ^{ème} maille.

Annexe B : Modèle analytique de création d'une charge d'espace dans le cadre de l'approximation de Von Hippel

Ce modèle a été proposé par Von Hippel *et al.* en 1953. Nous nous plaçons donc dans le cadre de l'approximation faite dans ce travail, qui consiste à négliger tout phénomène de diffusion. De plus, nous nous intéressons ici uniquement à la création de la charge d'espace, si bien que nous négligeons la présence de l'accumulation de charges positives à la cathode. Dans cette situation, l'échantillon peut être divisé en deux régions, comme montré sur la figure 14.5. La région I correspond à la zone de déplétion en ions positifs et

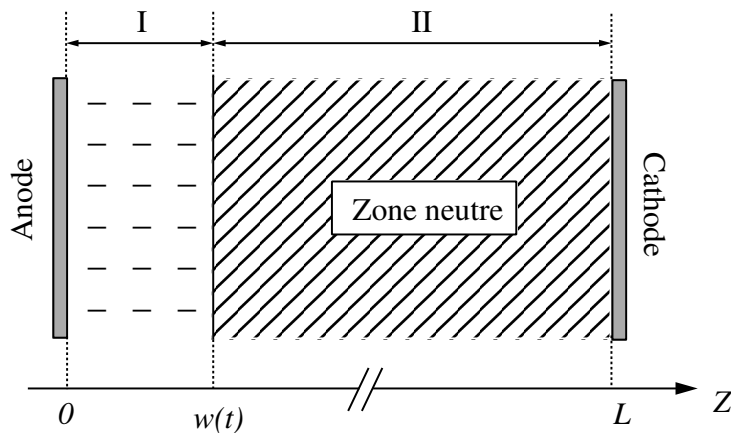


FIG. 14.5: Schématisation de la localisation de la charge d'espace d'épaisseur $w(t)$ (région I). La région II correspond au reste de l'échantillon et elle est donc neutre.

son épaisseur est notée $w(t)$. La région II désigne le reste de l'échantillon, son épaisseur est donc $L - w(t)$.

Dans ces conditions, l'équation 10.5 déterminée dans la troisième partie peut se ré-écrire sous la forme :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\mu \frac{\partial (pE)}{\partial Z} \quad (\text{B.1})$$

avec les conditions aux limites suivantes :

– à $t = 0$:

$$p(Z) = c_0 \quad \text{pour } 0 \leq Z \leq L \quad (\text{B.2})$$

$$E(Z) = \frac{V_{\text{app}}}{L} \quad \text{pour } 0 \leq Z \leq L \quad (\text{B.3})$$

– à $t > 0$:

$$p(Z = 0) = 0 \quad (\text{B.4})$$

$$\int_0^L E(Z) dZ = V_{\text{app}} \quad (\text{B.5})$$

Notons $E_{\text{I}}(Z)$ et $E_{\text{II}}(Z)$ les champs électriques régnant respectivement dans les régions I (couche dépeuplée) et II (région neutre) définies sur la figure 10.3.

Dans la zone dépeuplée en ions Na^+ s'étendant de $Z = 0$ à $Z = w(t)$, le champ électrique $E_{\text{I}}(Z)$ et la concentration de charges p s'écrivent :

$$E_{\text{I}}(Z, t) = -\frac{e c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} Z + A(t) \quad (\text{B.6})$$

$$p = 0 \quad (\text{B.7})$$

où $A(t)$ est un paramètre dépendant du temps.

Dans la région II s'étendant de $Z = w(t)$ à $Z = L$, ces deux grandeurs prennent la forme :

$$E_{\text{II}}(t) = B(t) \quad (\text{B.8})$$

$$p = c_0 \quad (\text{B.9})$$

$B(t)$ désigne donc le champ électrique subsistant dans le volume de l'échantillon lorsque le champ appliqué n'est pas totalement écranté par la couche dépeuplée. Il est donc indépendant de la position Z dans la région II, mais dépend du temps. A la limite entre les régions I et II (en $Z = w(t)$), la continuité du champ électrique impose que $E_{\text{I}} = E_{\text{II}}$, soit :

$$\boxed{-\frac{e c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} w(t) + A(t) = B(t)} \quad (\text{B.10})$$

D'autre part, le condition B.5 valide pour $t > 0$ peut se reformuler de la façon suivante :

$$\boxed{\int_0^{w(t)} \left[-\frac{e c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} Z + A(t) \right] dZ + B(t) [L - w(t)] = V_{\text{app}}} \quad (\text{B.11})$$

La troisième équation reliant $A(t)$, $B(t)$ et $w(t)$ est obtenue d'après la forme B.1 de l'équation de continuité. En effet, dans la région I totalement dépourvue d'ions mobiles,

il n'existe qu'un courant capacitif. Ce courant est habituellement appelé courant de déplacement¹ parce qu'il est associé à une variation du champ de déplacement $\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$. La densité de ce courant, noté J_I , dans la région I s'écrit alors :

$$J_I = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E_I}{\partial t} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial A(t)}{\partial t} \quad (\text{B.12})$$

Dans la région II, en revanche, il existe un courant de conduction en plus du courant capacitif, puisque des charges mobiles sont présentes. La densité de courant total J_{II} dans cette zone se met ainsi sous la forme suivante :

$$J_{II} = c_0 e \mu E_{II} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E_{II}}{\partial t} = c_0 e \mu B(t) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial B(t)}{\partial t} \quad (\text{B.13})$$

Rappelons que μ désigne la mobilité des porteurs de charge positifs.

La condition de continuité du courant requiert que la densité de courant J_I existant dans la couche dépeuplée soit égale à celle de la région II, J_{II} . Cette condition s'écrit :

$$\boxed{\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial A(t)}{\partial t} = c_0 e \mu B(t) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial B(t)}{\partial t}} \quad (\text{B.14})$$

En remplaçant $B(t)$ dans les équations B.11 et B.14 à l'aide de l'équation B.10, nous obtenons le système d'équations suivant, reliant $w(t)$ à $A(t)$:

$$-\frac{e c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} L w(t) + A(t)L + \frac{e c_0}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} [w(t)]^2 = V_{\text{app}} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{e c_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \mu w(t) + \frac{\partial w(t)}{\partial t} = \mu A(t) \quad (\text{B.16})$$

En injectant l'équation B.16 dans la relation B.15, nous obtenons finalement une équation différentielle pour $w(t)$:

$$\frac{\partial w(t)}{\partial t} + \frac{e c_0}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} \frac{\mu}{L} [w(t)]^2 = \frac{\mu}{L} V_{\text{app}} \quad (\text{B.17})$$

La résolution de cette équation nous conduit à la solution suivante :

$$w(t) = w_0 \tanh\left(\frac{t}{2\tau}\right) \quad (\text{B.18})$$

en posant :

$$w_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r V_{\text{app}}}{e c_0}} \quad (\text{B.19})$$

¹Il faut être attentif au fait que le terme "déplacement" ne fait ici nullement référence à un mouvement de charges, qui est totalement pris en compte par le terme de courant de conduction.

et

$$\tau = \frac{L}{\mu} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2e c_0 V_{\text{app}}}} \quad (\text{B.20})$$

w_0 représente l'épaisseur de la couche dépeuplée à l'état stationnaire. Le paramètre τ peut se réécrire sous la forme :

$$\tau = \frac{w_0}{2\mu E_{\text{app}}} = \frac{w_0}{2v} \quad (\text{B.21})$$

Il représente donc le temps nécessaire aux porteurs de charge pour se déplacer sur la moitié de la distance w_0 , à la vitesse v , sous l'influence du champ E_{app} .

De l'équation B.15, nous pouvons maintenant déduire l'expression du paramètre $A(t)$:

$$A(t) = -\frac{e c_0}{2L\varepsilon_0\varepsilon_r} w(t)^2 + \frac{e c_0}{\varepsilon_0\varepsilon_r} w(t) + \frac{V_{\text{app}}}{L} \quad (\text{B.22})$$

D'après l'équation B.6, le champ maximal E_{max} est atteint à la surface de l'échantillon, en $Z = 0$. Dans ce cas, son évolution temporelle est donnée par la relation :

$$E_{\text{max}}(t) = A(t) = -\frac{e c_0}{\varepsilon_0\varepsilon_r} w(t) \left[\frac{w(t)}{2L} - 1 \right] + \frac{V_{\text{app}}}{L} \quad (\text{B.23})$$

Il est alors possible de vérifier que si $t \rightarrow \infty$, $w(t) = w_0$ et nous retrouvons ainsi le résultat obtenu à l'état stationnaire au chapitre 1 de la quatrième partie : $E_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2e c_0 V_{\text{app}}}{\varepsilon_0\varepsilon_r}}$

L'équation B.10 nous permet finalement de déduire l'expression du champ E_{II} dans le volume de l'échantillon :

$$E_{\text{II}}(t) = B(t) = -\frac{e c_0}{2L\varepsilon_0\varepsilon_r} w(t)^2 + \frac{V_{\text{app}}}{L} \quad (\text{B.24})$$

Nous pouvons alors remarquer que lorsque $t \rightarrow \infty$, $E_{\text{II}} \rightarrow 0$, c'est-à-dire que le champ appliqué est totalement écranté par la couche dépeuplée.

Bibliographie

- [1] J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. J. Russell, and D. M. Atkins, “All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding,” *Opt. Lett.*, Vol. 21, No. 19, p. 1547–1549, 1996.
- [2] K. O. Hill, Y. Fujii, D. Johnson, and B. S. Kawasaki, “Photosensitivity in optical fiber waveguides : application to reflection filter fabrication,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 32, No. 10, p. 647–649, 1978.
- [3] G. Meltz, W. W. Morey, and W. H. Glenn, “Formation of bragg gratings in optical fibers by transverse holographic method,” *Opt. Lett.*, Vol. 14, No. 15, p. 823–825, 1989.
- [4] B. Srinivasan and R. K. Jain, “First demonstration of thermally poled electrooptically tunable fiber bragg gratings,” *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 12, No. 2, p. 170–172, 2000.
- [5] T. H. Maiman, “Stimulated optical radiation in ruby,” *Nature*, Vol. 187, No. 4736, p. 493–494, 1960.
- [6] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 7, p. 118, 1961.
- [7] N. Bloembergen and P. S. Pershan, “Light waves at the boundary of nonlinear media,” *Phys. Rev.*, Vol. 128, No. 2, p. 606–622, 1962.
- [8] D. A. Kleinman, “Theory of second harmonic generation of light,” *Phys. Rev.*, Vol. 122, No. 4, p. 1761–1775, 1962.
- [9] U. Österberg and W. Margulis, “Dye laser pumped by Nd : YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber,” *Opt. Lett.*, Vol. 11, No. 8, p. 516–518, 1986.
- [10] F. Sanchez, *Optique non-linéaire*. Ellipses, Paris, 1999.

- [11] Y. Sasaki and Y. Ohmori, "Phase-matched sum-frequency light generation in optical fibers," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 39, No. 6, p. 466–468, 1982.
- [12] R. H. Stolen and H. K. Tom, "Self-organized phase matched harmonic generation in optical fibers," *Opt. Lett.*, Vol. 12, No. 8, p. 585–587, 1987.
- [13] E. M. Dianov, A. M. Prokhorov, V. O. Sokolov, and V. Sulimov, "Photoinduced second-harmonic generation in optical fibers," *JETP Lett.*, Vol. 50, No. 1, p. 13–15, 1989.
- [14] D. Z. Anderson, V. Mizrahi, and J. E. Sipe, "Model for second-harmonic generation in glass optical fibers based on asymmetric photoelectron emission from defect sites," *Opt. Lett.*, Vol. 16, No. 11, p. 796–798, 1991.
- [15] R. A. Myers, N. Mukherjee, and S. R. J. Brueck, "Large second order nonlinearity in poled fused silica," *Opt. Lett.*, Vol. 16, No. 22, p.1732–1734, 1991.
- [16] S. Fleming, T. Fujiwara, and D. Wong, "UV excited poling of germanosilicate fiber," *OSA Technical Digest Series*, Vol. 22, p. 180–183, September 10-15, 1995, Portland, Oregon.
- [17] T. Fujiwara, M. Takahashi, and A. Ikushima, "Second harmonic generation in germanosilicate glass poled with arf laser irradiation," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 71, No. 8, p. 1032–1034, 1997.
- [18] P. G. Kazansky, A. Kamal, and P. St. J. Russel, "High second order nonlinearities induced in lead silicate glass by electron beam irradiation," *Opt. Lett.*, Vol. 18, No. 9, p. 693–695, 1993.
- [19] L. J. Henry, B. V. McGrath, T. G. Alley, and J. Kester, "Optical nonlinearity in fused silica by proton implantation," *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 13, No. 5, p. 827–836, 1996.
- [20] R. Blum, B. Poumellec, R. Cortes, Y. Quiquempois, G. Martinelli, A. Kudlinski, and Q. Liu, "Méthodes de poling par rayons X," *Brevet en cours de dépôt*, 2005.
- [21] P. G. Kazansky and P. St. J. Russel, "Thermally poled glass : frozen-in electric field or oriented dipoles?" *Opt. Commun.*, Vol. 110, No. 5-6, p. 611–614, 1994.
- [22] N. Mukherjee, R. A. Myers, and S. Brueck, "Dynamics of second harmonic generation in fused silica," *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 11, No. 4, p. 665–669, 1994.

- [23] H. Takebe, P. G. Kazansky, P. St. J. Russel, and K. Morigana, "Effect of poling conditions on second harmonic generation in fused silica," *Opt. Lett.*, Vol. 21, No. 7, p. 468–470, 1996.
- [24] T. G. Alley, S. R. J. Brueck, and R. A. Myers, "An ion exchange model for extended duration thermal poling of bulk fused silica," *OSA Technical Digest Series*, Vol. 17, p. 293–295, October 28-31, 1997, Williamsburg, Virginia.
- [25] T. G. Alley, S. R. J. Brueck, and R. A. Myers, "Space charge dynamics in thermally poled fused silica," *J. Non Cryst. Sol.*, Vol. 242, No. 2-3, p. 165–176, 1998.
- [26] T. G. Alley, S. R. J. Brueck, and M. Wiedenbeck, "Secondary ion mass spectroscopy study of space charge formation in thermally poled fused silica," *J. Appl. Phys.*, Vol. 6, No. 12, p. 6634–6640, 1999.
- [27] D. Faccio, V. Pruneri, and P. G. Kazansky, "Dynamics of the second-order nonlinearity in thermally poled silica glass," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 17, p. 2687–2689, 2001.
- [28] A. L. C. Triques, I. C. S. Carvalho, M. F. Moreira, H. R. Carvalho, R. Fischer, B. Lesche, and W. Margulis, "Time evolution of depletion region in poled silica," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 18, p. 2948–2950, 2003.
- [29] V. Nazabal, "Génération de second harmonique dans des verres oxydes polarisés thermiquement," Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, octobre 1999.
- [30] A. C. Wright, "Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica : What have we learned from 60 years of diffraction studies?" *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 179, p. 84–115, 1994.
- [31] J. D. Kubicki and J. D. Lasaga, "Molecular dynamics simulations of SiO₂ melt and glass : ionic and covalent models," *Amer. Miner.*, Vol. 73, No. 9-10, p. 941–955, 1988.
- [32] A. H. Edwards and W. B. Fowler, "Theory of the peroxy-radical defect in α -SiO₂," *Phys. Rev. B*, Vol. 26, No. 12, p. 6649–6660, 1982.
- [33] A. H. Edwards and W. B. Fowler, "Semiempirical molecular orbital techniques applied to silicon dioxide : MINDO/3," *J. Chem. Phys. Solids*, Vol. 46, No. 7, p. 841–857, 1985.

- [34] I. H. Malitson, "Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica," *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 55, No. 10, p. 1205–1209, 1965.
- [35] D. A. Kleinman, "Nonlinear dielectric polarization in optical media," *Phys. Rev.*, Vol. 126, No. 6, p. 1977–1979, 1962.
- [36] F. Agulló-Lopez, J. Manuel Cabrera, and F. Agulló-Rueda, *Electrooptics, phenomena, materials and applications*. Academic Press, Harcourt Brace & Company, 1994.
- [37] A. V. Hippel, E. P. Gross, J. G. Jelatis, and M. Geller, "Photocurrent, space-charge buildup and field emission in alkali crystals," *Phys. Rev.*, Vol. 91, No. 3, p. 568–579, 1953.
- [38] T. M. Proctor and P. M. Sutton, "Static space-charge distribution with a single mobile charge carrier," *J. Chem. Phys.*, Vol. 30, No. 1, p. 212–220, 1959.
- [39] D. E. Carlson, K. W. Hang, and G. F. Stockdale, "Electrode "polarization" in alkali-containing glasses," *J. Am. Cer. Soc.*, Vol. 55, No. 7, p. 337–341, 1972.
- [40] D. E. Carlson, "Ion depletion of glass at a blocking anode : I, theory and experimental results for alkali silicate glasses," *J. Am. Cer. Soc.*, Vol. 57, No. 7, p. 291–294, 1974.
- [41] D. E. Carlson, K. W. Hang, and G. F. Stockdale, "Ion depletion of glass at a blocking anode : II, properties of ion-depleted glasses," *J. Am. Cer. Soc.*, Vol. 7, No. 7, p. 295–300, 1974.
- [42] S. R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
- [43] A. Le Calvez, E. Freysz, and A. Ducasse, "A model for second harmonic generation in poled glasses," *Eur. Phys. J. D*, Vol. 1, No. 2, p. 223–226, 1998.
- [44] R. Adair, L. L. Chase, and S. A. Payne, "Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing," *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 4, No. 6, p. 875–881, 1987.
- [45] H. Guillet de Chatellus and E. Freysz, "Measurement of the third-order susceptibility of glasses by EFISH of femtosecond pulses," *Opt. Expr.*, Vol. 9, No. 11, p. 586–591, 2001.

- [46] P. G. Kazansky, D. Long, and P. St. J. Russel, "Vacuum poling : an improved technique for effective thermal poling of silica glass and germanosilicate optical fibers," *Elec. Lett.*, Vol. 30, No. 16, p. 1345–1347, 1994.
- [47] V. Pruneri, G. Bonfrate, P. G. Kazansky, H. Takebe, K. Morinaga, M. Kohno, K. Kuwasaki, and T. Takeuchi, "High second-order optical nonlinearities in thermally poled sol-gel silica," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 18, p. 2578–2580, 1999.
- [48] A. L. C. Triques, C. M. B. Coredeiro, V. Balestrieri, B. Lesche, W. Margulis, and I. C. S. Carvalho, "Depletion region in thermally poled fused silica," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 18, p. 2496–2498, 2000.
- [49] Y. Quiquempois, "Création et caractérisation d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres massifs et dans les fibres optiques à base de silice," Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Juin 1999.
- [50] N. Godbout, "Effets non-linéaires de second ordre dans les verres de silice," Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montréal, département de génie physique et des matériaux, mai 2000.
- [51] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, "Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 8, No. 1, p. 21–22, 1962.
- [52] J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, "Maker fringes : a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals," *J. Appl. Phys.*, Vol. 41, No. 4, p. 1667–1681, 1970.
- [53] H. Kogelnik and T. Li, "Laser beams and resonators," *Appl. Opt.*, Vol. 5, No. 10, p. 1550–1567, 1966.
- [54] D. E. Gray, *American Institute of Physics Handbook*, 2nd Ed. McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1963.
- [55] I. Shoji, T. Kondo, A. Katimoto, M. Shirane, and R. Ito, "Absolute scale of second order nonlinear optical coefficients," *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 14, No. 9, p. 2268–2294, 1997.
- [56] W. Margulis and F. Laurell, "Interferometric study of poled glass under etching," *Opt. Lett.*, Vol. 21, No. 21, p. 1786–1788, 1996.

- [57] T. G. Alley and S. R. J. Brueck, "Visualization of the nonlinear optical space-charge region of bulk thermally poled fused silica glass," *Opt. Lett.*, Vol. 23, No. 15, p. 1170–1172, 1998.
- [58] C. S. Franco, G. A. Quintero, N. Myrén, A. Kudlinski, H. Zeghlache, H. R. Carvalho, A. L. C. Triques, D. M. González, P. M. P. Gouvêa, G. Martinelli, Y. Quiquempois, B. Lesche, W. Margulis, and I. C. S. Carvalho, "Measurement of the depletion region width in poled silica," *En cours de publication dans Applied Optics*, 2005.
- [59] D. Pureur, A. C. Liu, M. J. F. Digonnet, and G. S. Kino, "Absolute prism-assisted Maker fringe measurements of the nonlinear profile in thermally poled silica," *OSA Technical Digest Series*, Vol. 17, p. 299–301, October 28–31, 1997, Williamsburg, Virginia.
- [60] D. Pureur, A. C. Liu, M. J. F. Digonnet, and G. S. Kino, "Absolute measurement of the second order nonlinearity profile in poled silica," *Opt. Lett.*, Vol. 23, No. 8, p. 588–590, 1998.
- [61] Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duthelage, P. Bernage, P. Niay, and M. Douay, "Improved method for measuring second order nonlinearity profile in poled silica," *Trends in Optics and Photonics, Topical meeting on Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in glass waveguides (BGPP)*, September 23–25, 1999, Stuart, Florida.
- [62] Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Duthelage, P. Bernage, P. Niay, and M. Douay, "Localisation of the induced second-order nonlinearity within Infrasil and Suprasil thermally poled glasses," *Opt. Commun.*, Vol. 176, No. 4–6, p. 479–487, 2000.
- [63] A. Ozcan, M. J. F. Digonnet, and G. S. Kino, "Cylinder-assisted Maker-fringe technique," *Elec. Lett.*, Vol. 39, No. 25, p. 1834–1836, 2003.
- [64] B. Lesche, F. C. Garcia, E. N. Hering, W. Margulis, I. Carvalho, and F. Laurell, "Etching of silica glass under electric fields," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, No. 11, p. 2172–2175, 1997.
- [65] D. Faccio, V. Pruneri, and P. G. Kazansky, "Noncollinear Maker's fringe measurements of second-order nonlinear optical layer," *Opt. Lett.*, Vol. 25, No. 18, p. 1376–1378, 2000.

- [66] V. Tréanton, N. Godbout, and S. Lacroix, “Nondestructive interferometric determination of $\chi^{(2)}(z)$ spatial distribution induced in thermally poled silica glass,” *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 21, No. 12, p. 2213–2220, 2004.
- [67] A. Ozcan, M. J. F. Digonnet, and G. S. Kino, “Detailed analysis of inverse Fourier transform techniques to uniquely infer second-order nonlinearity profile of thin films,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, No. 1, p. 013502, 2005.
- [68] A. Ozcan, M. J. F. Digonnet, and G. S. Kino, “Inverse Fourier transform technique to determine second-order optical nonlinearity spatial profiles,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 9, p. 1362–1364, 2003.
- [69] A. Ozcan, M. J. F. Digonnet, and G. S. Kino, “Improved technique to determine second-order optical nonlinearity profiles using two different samples,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 5, p. 681–683, 2004.
- [70] A. Ozcan, M. J. F. Digonnet, and G. S. Kino, “Simplified inverse Fourier transform technique to measure optical nonlinearity profiles using reference sample,” *Elec. Lett.*, Vol. 40, No. 9, p. 551–552, 2004.
- [71] A. Ozcan, M. J. F. Digonnet, and G. S. Kino, “Iterative processing of second-order optical nonlinearity depth profiles,” *Opt. Express*, Vol. 12, No. 5, p. 3367–3376, 2004.
- [72] Y. Quiquempois, A. Kudlinski, and G. Martinelli, “Zero potential condition in thermally poled silica samples : Evidence of a negative electric field outside the depletion layer,” *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 22, No. 3, p. 598–604, 2005.
- [73] A. Kudlinski, Y. Quiquempois, M. Lelek, H. Zeghlache, and G. Martinelli, “Complete characterization of the nonlinear spatial distribution induced in poled silica glass with a submicron resolution,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, No. 17, p. 8623–8625, 2003.
- [74] Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Bernage, M. Douay, P. Niay, E. Delevaque, H. Poingnant, B. Loisel, and J. F. Bayon, “Study of organized $\chi^{(2)}$ susceptibility in germanosilicate optical fibers,” *Opt. Mat.*, Vol. 9, No. 1-4, p. 361–367, 1998.
- [75] Heraeus technical brochure, *Transparent and Opaque Fused Silica*, Heraeus Quartzschmelze GmbH, D-63450 Hanau 1, Germany.

- [76] V. Pruneri, F. Samoggia, P. G. Kazansky, and G. M. Yang, “Thermal poling of silica in air and under vacuum : the influence of charge transport on second harmonic generation,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 17, p. 2423–2425, 1999.
- [77] Y. Quiquempois, N. Godbout, and S. Lacroix, “Model of charge migration during thermal poling in silica glasses : evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity,” *Phys. Rev. A*, Vol. 65, No. 043816, 2002.
- [78] A. Kudlinski, G. Martinelli, Y. Quiquempois, and H. Zeghlache, “Microscopic model for the second order nonlinearity creation in thermally poled bulk silica glasses,” *Proceedings of Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in glass waveguides (BGPP)*, Vol. 93, p. 213–215, September 1-3, 2003, Monterey, California.
- [79] A. Kameyama and A. Yokotani, “Identification of defects associated with second-order optical nonlinearity in thermally poled high-purity silica glasses,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, No. 9, p. 4707–4713, 2001.
- [80] P. G. Kazansky, A. R. Smith, P. St. J. Russel, G. M. Yang, and G. M. Sessler, “Thermally poled silica glass laser induced pressure pulse probe of charge distribution,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, No. 2, p. 269–271, 1996.
- [81] N. Bansal and R. Doremus, *Handbook of glass properties*. Academic Press, New York, 1986.
- [82] D. W. Shin and M. Tomozawa, “Electrical and dielectric relaxation in silica glasses at low temperature,” *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 211, No. 3, p. 237–249.
- [83] F. C. Garcia, I. C. S. Carvalho, E. N. Hering, W. Margulis, and B. Lesche, “Inducing a large second order optical nonlinearity in soft glasses by poling,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, No. 25, p. 3252–3254, 1998.
- [84] A. Kudlinski, Y. Quiquempois, and G. Martinelli, “Time evolution of the second-order nonlinear profile within thermally-poled silica samples,” *Opt. Lett.*, Vol. 30, No. 9, p. 1039–1041, 2005.
- [85] M. Qiu, S. Egawa, K. Horimoto, and T. Mizunami, “The thickness evolution of second order nonlinear layer in thermally poled fused silica,” *Opt. Commun.*, Vol. 189, No. 1-3, p. 161–166, 2001.

- [86] A. Kudlinski, Y. Quiquempois, H. Zeglache, and G. Martinelli, "Evidence of second-order nonlinear susceptibility sign reversal in thermally poled samples," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, No. 16, p. 3242–3244, 2003.
- [87] D. E. Carlson, "Anodic proton injection in glasses," *J. Am. Cer. Soc.*, Vol. 57, No. 11, p. 431–466, 1974.
- [88] O. Deparis, C. Corbari, P. G. Kazansky, and K. Sakaguchi, "Stability of the second-order optical nonlinearity in poled glasses," *Proceedings of Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in glass waveguides (BGPP)*, Vol. 93, p. 216–218, September 1-3, 2003, Monterey, California.
- [89] O. Deparis, C. Corbari, P. G. Kazansky, and K. Sakaguchi, "Enhanced stability of the second order optical nonlinearity in poled glasses," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 24, p. 4857–4859, 2004.
- [90] Y. Quiquempois, A. Kudlinski, G. Martinelli, W. Margulis, and I. C. S. Carvalho, "Near surface modification of the third-order nonlinear susceptibility in thermally poled silica glasses," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, No. 18, p. 181106, 2005.
- [91] N. Godbout and S. Lacroix., "Characterization of thermal poling in silica glasses by current measurements," *J. Non Cryst. Sol.*, Vol. 316, No. 2-3, p. 338–348, 2003.
- [92] J. Arentoft, M. Kristensen, K. Pedersen, S. I. Bozhevolnyi, and P. Shi, "Poling of silica with silver containing electrodes," *Electron. Lett.*, Vol. 36, No. 19, p. 1635–1636, 2000.
- [93] X. Liu, X. Sun, and M. Zhang, "Theoretical analysis of thermal/electric field poling fused silica with multiple carrier model," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, No. 8, p. 4881–4883, 2000.
- [94] X. Liu and M. Zhang, "Theoretical study for thermal/electric field poling of fused silica," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, No. 6A, p. 4069–4076, 2001.
- [95] A. De Francesco and G. E. Town, "Modeling the electrooptic evolution in thermally poled germanosilicate fibers," *IEEE J. Quant. Elec.*, Vol. 37, No. 10, p. 1312–1320, 2001.

- [96] T. Fujiwara, D. Wong, and S. Fleming, “Large electrooptic modulation in a thermally-poled germanosilicate fiber,” *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 7, No. 10, p. 1177–1179, 1995.
- [97] D. Wong, W. Xu, S. Fleming, M. Janos, and K. M. Lo, “Frozen-in electrical field in thermally poled fibers,” *Opt. Fiber Technol.*, Vol. 5, p. 235–241, 1999.
- [98] N. Myrén, H. Olsson, L. Norin, N. Sjödin, P. Helander, J. Svennebrinf, and W. Margulis, “Wide wedge-shaped depletion region in thermally poled fiber with alloy electrodes,” *Opt. Expr.*, Vol. 12, No. 25, p. 6093–6099, 2004.
- [99] W. Xu, J. Arentoft, D. Wong, and S. Fleming, “Evidence of space charge effects in thermal poling,” *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 11, No. 10, p. 1265–1267, 1999.
- [100] X. Liu and M. Zhang, “Modeling of thermal/electric field poling,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, No. 8A, p. L807–L809, 2001.
- [101] A. Kudlinski, Y. Quiquempois, and G. Martinelli, “Why the thermal poling could be inefficient in optical fibers,” *Proceedings of European Conference on Optical Communications (ECOC)*, Vol. 2, p. 236–237, September 5-9, 2004, Stockholm, Sweden.
- [102] N. Myrén and W. Margulis, “Time evolution of frozen-in foeld during poling of fiber with alloy electrodes,” *Opt. Expr.*, Vol. 13, No. 9, p. 3438–3444, 2005.
- [103] W. Xu, D. Wong, and S. Fleming, “Evolution of linear electro-optic coefficients and third-order nonlinearity during prolonged negative thermal poling of fibre,” *Electron. Lett.*, Vol. 35, No. 11, p. 922–923, 1999.
- [104] R. Kashyap, “Why the $\chi^{(3)}$ of silica increases after poling,” *Post deadline paper of Bragg Gratings, Photosensotivity and Poling in glass waveguides (BGPP)*, p. PD5–1, September 1-3, 2003, Monterey, California.
- [105] R. Kashyap, F. C. Garcia, and L. Vogelaar, “Nonlinearity of the electro-optic effect in poled waveguides,” *Proceedings of Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in glass waveguides (BGPP)*, Vol. 93, p. 210–212, September 1-3, 2003, Monterey, California.
- [106] F. C. Garcia, L. Vogelaar, and R. Kashyap, “Poling of a channel waveguide,” *Opt. Expr.*, Vol. 11, No. 23, p. 3041–3047, 2003.

- [107] C. Cabrillo, F. J. Bermejo, J. M. Gibson, J. A. Johnson, D. Faccio, V. Pruneri, and P. G. Kazansky, “Thermally poled silica samples are structurally heterogeneous : electron diffraction evidence of partial crystallization,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 14, p. 1991–1993, 2001.
- [108] C. Cabrillo, G. J. Cuello, P. Garcia-Fernandez, F. J. Bermejo, V. Pruneri, F. Samoggia, P. G. Kazansky, and S. M. Bennington, “Evidence of microscopic scale modifications in optical glasses supporting second harmonic generation,” *Phys. Lett. A*, Vol. 248, No. 1998, p. 257–262, 1998.
- [109] C. Cabrillo, G. J. Cuello, P. Garcia-Fernandez, F. J. Bermejo, V. Pruneri, P. Kazansky, S. Bennington, and W. S. Howells, “Emergence of structural anisotropy in optical glasses treated to support second harmonic generation,” *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 81, No. 20, p. 4361–4364, 1998.
- [110] V. Nazabal, E. Fargin, G. L. Flem, V. Briois, C. C. dit Moulin, T. Buffeteau, and B. Desbat., “X-ray absorption and infrared reflectance of poled silica for second harmonic generation,” *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, No. 11, p. 6245–6251, 2000.
- [111] C. J. Marckmann, Y. Ren, G. Genty, and M. Kristensen, “Strength and symmetry of the third-order nonlinearity during poling of glass waveguides,” *IEEE Photon. Technol. Lett.*, Vol. 14, No. 9, p. 1294–1296, 2002.
- [112] A. Kudlinski, Y. Quiquempois, and G. Martinelli, “Room temperature aging of the $\chi^{(2)}$ susceptibility induced in silica glasses by thermal poling,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, No. 16, p. 161909, 2005.
- [113] G. Martinelli, Y. Quiquempois, A. Kudlinski, and H. Zeglache, “Method to improve thermal poling efficiency in silica glasses,” *Elec. Lett.*, Vol. 38, No. 12, p. 570–571, 2002.
- [114] M. Guignard, V. Nazabal, J. Troles, F. Smektala, H. Zeglache, Y. Quiquempois, A. Kudlinski, and G. Martinelli, “Second-harmonic generation of thermally poled chalcogenide glass,” *Opt. Expr.*, Vol. 13, No. 3, p. 789–795, 2005.
- [115] M. Dussauze, E. Fargin, M. Lahaye, V. Rodriguez, and F. Adamietz, “Large second harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses,” *Opt. Expr.*, Vol. 13, No. 11, p. 4064–4069, 2005.

Liste des publications

Articles publiés ou acceptés pour publication

G. Martinelli, Y. Quiquempois, **A. Kudlinski** and H. Zeghlache, "Method to improve thermal poling efficiency in silica glasses", *Electronics Letters*, Vol. 38, No. 12, p. 570-571 (2002).

A. Kudlinski, Y. Quiquempois, H. Zeghlache and G. Martinelli, "Evidence of second-order nonlinear susceptibility sign reversal in thermally poled samples", *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No 16, p. 3242-3244 (2003).

A. Kudlinski, Y. Quiquempois, M. Lelek, H. Zeghlache and G. Martinelli, "Complete characterisation of the nonlinear spatial distribution induced in poled silica glass with a sub-micron resolution", *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No 17, p. 3623-3625 (2003).

M. Guignard, V. Nazabal, J. Troles, F. Smektala, H. Zeghlache, Y. Quiquempois, **A. Kudlinski** and G. Martinelli, "Second-harmonic generation of thermally poled chalcogenide glass", *Optics Express*, Vol. 13, No 3, p. 789-795 (2005).

Y. Quiquempois, **A. Kudlinski** and G. Martinelli, "Zero potential in thermally poled samples : evidence of a negative electric field outside the depletion layer", *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 22, No 3, p. 598-604 (2005).

A. Kudlinski, Y. Quiquempois and G. Martinelli, "Room temperature ageing of the $\chi^{(2)}$ susceptibility induced in silica glasses by thermal poling", *Applied Physics Letters*, Vol. 86, No 16, 161909 (2005).

A. Kudlinski, Y. Quiquempois and G. Martinelli, "Time evolution of the second-order nonlinear profile within thermally-poled silica samples", *Optics Letters*, Vol. 30, No 9, p. 1039-1041 (2005)

Y. Quiquempois, **A. Kudlinski**, G. Martinelli, W. Margulis and I.C.S. Carvalho, "Near surface modification of the third order nonlinear susceptibility in thermally poled silica glasses", *Applied Physics Letters*, Vol. 86, No 18, 181106 (2005).

Q. Liu, B. Poumellec, C. Haut, D. Dragoë, R. Blum, G. Girard, J.-E. Bourrée, **A. Kudlinski**, Y. Quiquempois, G. Blaise, "Electron-beam poling in undoped, N- or Ge-doped MDECR H :SiO₂ films", *Appl. Phys. A*, Vol. 81, No 6, p. 1213-1219 (2005).

C.S. Franco, G.A. Quintero, N. Myrén, **A. Kudlinski**, H. Zeghlache, H.R. Carvalho, A.L.C. Triques, D.M. González, P.M.P. Gouvêa, G. Martinelli, Y. Quiquempois, B. Lesche, W. Margulis and I.C.S. Carvalho, "Measurement of the depletion region width in poled silica", *Applied Optics*, Vol. 44, No 27, p. 5793-5796 (2005).

A. Kudlinski, Y. Quiquempois and G. Martinelli, "Modeling of the $\chi^{(2)}$ susceptibility time-evolution in thermally poled fused silica", *Optics Express*, Vol. 13, No. 20, p. 8015-8024 (2005)..

Brevet

R. Blum, B. Poumellec, R. Cortes, Y. Quiquempois, G. Martinelli, **A. Kudlinski** and Q. Liu, "Méthodes de poling par rayons X", brevet en cours de dépôt, 2005.

Articles soumis ou en cours de rédaction

V. Tréanton, M. Jalbert, N. Godbout, S. Lacroix, **A. Kudlinski**, G. Martinelli and Y. Quiquempois, "Comparative determinations of the $\chi^{(2)}$ spatial distribution induced in thermally poled silica planar samples", soumis à *IEEE Photonics Technology Letters* (2005).

A. Kudlinski, Y. Quiquempois, H. Zeghlache and G. Martinelli, "Enhancement of the second-order nonlinearity induced in thermally poled SuprasilTM glass", en cours de rédaction.

H. Zeghlache, **A. Kudlinski**, Y. Quiquempois, G. Martinelli, M. Guignard, V. Nazabal, and F. Smektala, "High second-order nonlinear susceptibility induced in chalcogenide glasses by thermal poling", en cours de rédaction.

Q. Liu, B. Poumellec, R. Blum, G. Girard, J-E. Bourée, **A. Kudlinski** and G. Martinelli, "The Stability of Electron-beam poling in MDECR N or Ge-doped H :SiO₂ Films", en cours de rédaction.

Y. Quiquempois, **A. Kudlinski**, G. Martinelli, Isabel C.S. Carvalho, P. Gouvêa and W. Margulis, "Time evolution of the nonlinear profile during thermal annealing of poled Infrasil samples", en cours de rédaction.

Communications orales

G. Martinelli, Y. Quiquempois, **A. Kudlinski**, S. Bailleux and H. Zeghlache, "Thermal poling with alternating voltage : a way to increase the second-order nonlinearity", *SPIE Photonic Fabrication*, Bruges, Belgique, 29-30 Octobre 2002.

A. Kudlinski, G. Martinelli, Y. Quiquempois and H. Zeghlache, "Microscopic model for the second-order nonlinearity creation in thermally poled bulk silica glasses", *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, Monterey, USA, 1-3 Septembre 2003.

Y. Quiquempois, M. Lelek, **A. Kudlinski**, H. Zeghlache and G. Martinelli, "Nonlinear distribution reconstruction in poled silica glasses with a sub-micron resolution", *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, Monterey, USA, 1-3 Septembre 2003.

G.A. Quintero, C.S. Franco, H.R. Carvalho, D.M. Gonzales, P.M.P. Gouvêa, I.C.S. Carvalho, A.L.C. Triques, B. Lesche, N. Myrén, W. Margulis, G. Martinelli, Y. Quiquempois, **A. Kudlinski** and H. Zeghlache, "Comparison of characterization techniques and the

effect of surface condition in poled silica", *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, Monterey, USA, 1-3 Septembre 2003.

M. Lelek, Y. Quiquempois, **A. Kudlinski**, H. Zeghlache et G. Martinelli, "Caractérisation du profil de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres massifs avec une résolution submicrométrique", *Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG)*, Valence, France, 12-14 Novembre 2003.

A. Kudlinski, Y. Quiquempois and G. Martinelli, "Room temperature stability of the second-order susceptibility induced in thermally poled silica glasses", *summer school in Photosensitivity of Optical Waveguides and Glasses (POWAG)*, Bath, Grande Bretagne, 12-16 Juillet 2004.

A. Kudlinski, Y. Quiquempois and G. Martinelli, "Why the thermal poling could be inefficient in optical fibers", *European Conference for Optical Communications (ECOC)*, Stockholm, Suède, 5-9 Septembre 2004.

A. Kudlinski, Y. Quiquempois et G. Martinelli, "Pourquoi le poling peut être inefficace dans les fibres optiques", *Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG)*, Paris, France, 25-27 Octobre 2004.

Y. Quiquempois, **A. Kudlinski**, H. Zeghlache and G. Martinelli, "Microscopic mechanisms occurring during and after thermal poling", *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, Sydney, Australie, 4-7 Juillet 2005.

H. Zeghlache, **A. Kudlinski**, M. Guignard, Y. Quiquempois, G. Martinelli, V. Nazabal and F. Smektala, "High second order susceptibility in thermally poled chalcogenide glasses", *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, Sydney, Australie, 4-7 Juillet 2005.

H. Zeghlache, M. Guignard, **A. Kudlinski**, Y. Quiquempois, G. Martinelli, V. Nazabal and F. Smektala, "An enhanced second order susceptibility created in a sulfide chalcogenide glass", Postdeadline paper of *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, Sydney, Australie, 4-7 Juillet 2005.

Communications par affiches

A. Kudlinski, G. Martinelli, Y. Quiquempois and H. Zeghlache, "Modèle microscopique de création de non-linéarités d'ordre deux dans les verres de silice massifs par poling thermique", *Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG)*, Valence, France, 12-14 Novembre 2003.

H. Zeghlache, Y. Quiquempois, **A. Kudlinski**, G. Martinelli, M. Guignard, Y. Troles, V. Nazabal et F. Smektala, "Création et stabilisation d'une non-linéarité d'ordre deux dans un verre amorphe de type chalcogénure", *Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG)*, Paris, France, 25-27 Octobre 2004.

R. Blum, Q. Liu, S. Carlevato, B. Poumellec, C. Haut, G. Blaise, R Cortes, **A. Kudlinski** et G. Martinelli, "Procédés de poling basés sur le piégeage d'électrons", *Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG)*, Paris, France, 25-27 Octobre 2004.

A. Kudlinski, Y. Quiquempois and G. Martinelli, "Evidence of $\chi^{(2)}$ profile modification during thermal poling of silica glass : Experiments and simulations", *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, Sydney, Australie, 4-7 Juillet 2005.

Y. Quiquempois, **A. Kudlinski**, G. Martinelli, Isabel C.S. Carvalho, P. Gouvea and W. Margulis, "Time evolution of the nonlinear profile during thermal annealing of poled Infrasil samples", *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, Sydney, Australie, 4-7 Juillet 2005.

R. Blum , B. Poumellec, A. Truhins, R. Cortes, **A. Kudlinski** and G. Martinelli, "X-ray poling of silica glass : a new way of poling", *Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Waveguides (BGPP)*, Sydney, Australie, 4-7 Juillet 2005.

Adresse :

✉ Université des Sciences et Technologies de Lille,
Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM),
UMR CNRS 8523, groupe Photonique,
UFR de Physique, Bâtiment P5,
59655 Villeneuve d'Ascq cedex
FRANCE

☎ +33 (0) 320 43 47 85

📠 +33 (0) 320 33 70 20

🌐 [http ://www-phlam.univ-lille1.fr/](http://www-phlam.univ-lille1.fr/)