

Titre:	Modification par laser CO ₂ de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre induite dans des verres massifs de silice par poling thermique
Auteur:	Martine Jalbert
Date:	2006
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence:	Jalbert, M. (2006). Modification par laser CO ₂ de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre induite dans des verres massifs de silice par poling thermique [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/7719/
Citation:	

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7719/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Nicolas Godbout, & Suzanne Lacroix
Advisors:

Programme: Unspecified
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

Modification par laser CO₂ de la susceptibilité non-linéaire de
deuxième ordre induite dans des verres massifs de silice par
poling thermique

MARTINE JALBERT
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)

Février 2006



Library and
Archives Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-17948-2

Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-17948-2

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

**
Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

Modification par laser CO₂ de la susceptibilité non-linéaire de
deuxième ordre induite dans des verres massifs de silice par
poling thermique

présenté par: JALBERT Martine,
en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. Michel MEUNIER, Ph.D., président

Mme Suzanne LACROIX, D.Sc., membre et directrice de recherche

M. Nicolas GODBOUT, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. Marc VERHAEGEN, Ph.D., membre

Remerciements

J'ai de nombreuses personnes à remercier sans qui je n'aurais pu réaliser un tel projet et surtout, le terminer. D'abord je tiens à remercier ma directrice de recherche Suzanne LACROIX ainsi que mon co-directeur de recherche Nicolas GODBOUT dont les précieux conseils m'ont permis d'explorer davantage le domaine très intéressant de l'optique non-linéaire dans les verres de silice. Je tiens ensuite à remercier chaleureusement mes collègues du Laboratoire des fibres optiques, particulièrement mon collègue et ami Vincent TRÉANTON qui m'a apporté un support inestimable pour toute la durée de mon projet. Je n'oublierai jamais ta grande générosité. Évidemment, je remercie Bryan, l'amour de ma vie, dont le support moral m'a permis de poursuivre et terminer finalement ce projet de maîtrise. Avoue qu'on ne peut dire que cela a été évident tout le temps...Enfin, je voudrais terminer ces quelques lignes en remerciant ma gang du Service des immeubles de Poly et de la Direction des immeubles de l'UdeM, mes amis et collègues de travail, qui m'ont encouragé à terminer ce projet et malgré que je ne suis plus dans le domaine de la recherche, je puisse être fière de ce que j'ai accompli.

Résumé

Nous savons que la silice ayant un centre d'inversion et qui compose les fibres optiques ne peut naturellement présenter d'effets non-linéaires d'ordre pair permettant de fabriquer des composants actifs pour les télécommunications tels des commutateurs optiques et modulateurs. Nous pouvons par contre induire une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre dans les verres massifs de silice et les fibres optiques de grande pureté par poling thermique. Le poling thermique consiste à chauffer la silice à une température de l'ordre de 300°C et d'appliquer une tension de plusieurs kilovolts. Ce traitement induit des effets non-linéaires mais les effets induits sont limités par la champ de claquage du verre. Pour penser à des applications technologiques aux fibres optiques intéressantes, nous devons induire une susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ de l'ordre de 1 pm/V alors que le poling thermique nous limite à environ 0,6 pm/V.

Nous tentons dans le cadre de ce projet d'induire une susceptibilité $\chi^{(2)}$ plus grande en effectuant un deuxième traitement aux échantillons de silice polés thermiquement. Le second traitement consiste à chauffer localement par laser CO₂ en tentant favoriser l'orientation d'entités hyperpolarisables grâce au champ électrique figé dans la couche non-linéaire. En effectuant le chauffage laser d'une matrice à gradient de puissance, il est alors possible d'étudier l'influence du chauffage sur l'amplitude des effets non-linéaires induits par poling thermique. Une fois les échantillons de SuprasilTM et d'InfrasilTM chauffés par laser, nous en effectuons la caractérisation optique par la méthode des franges de Maker. Il a alors été observé que le chauffage laser ne produit soit aucun effet sur la couche active, soit au contraire nous observons pour certaines

puissances incidentes un effacement des effets non-linéaires. Cet effacement n'est toutefois pas total, même pour un échantillon ayant une couche non-linéaire très mince.

Abstract

Silica, because of inversion symmetry, does not possess the even order optical nonlinearities so useful in the active components of telecommunications systems such as optical switches and modulators. It is possible however to induce a second order nonlinearity in silica glasses through thermal poling. This process consists in heating the silica to a temperature of about 300 degrees Celcius and applying high voltage. Even though thermal poling does induce optical nonlinearities, they are limited by the silica breakthrough voltage. For technological applications, the required χ^2 must be in the order of 1 pm/V whereas thermal poling limits this value to 0,6 pm/V.

The objective of this project is to increase the nonlinear susceptibility poled silica glasses by the means of a laser process. This second process consists in locally heating the poled samples with a CO₂ laser so that hyperpolarisable entities align themselves with the static electric field in the nonlinear layer. Once the samples have been heated, they are analyzed by the Maker fringe method. It has been observed that the laser heating either does nothing to the susceptibility or it destroys the poled nonlinearities, depending on the laser power. The destruction of the nonlinearities is never complete however, even in samples with very thin nonlinear layers and very high incident laser power.

Table des matières

Remerciements	iv
Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	viii
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiv
Liste des annexes	xv
Liste des sigles et abréviations	xvi
Introduction	1
Chapitre 1 Propriétés du quartz et de la silice	4
1.1 L'optique non-linéaire	4
1.1.1 Introduction	4
1.1.2 Génération de second harmonique	5
1.1.3 Susceptibilités $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$	5
1.2 Le quartz et la silice	7
1.2.1 Propriétés physiques	7

1.2.2	Propriétés optiques	15
1.3	Modifications possibles de la structure de la silice	16
Chapitre 2 Poling thermique		18
2.1	Les modèles	19
2.1.1	Modèle de migration des charges	19
2.1.2	Modèle d'orientation dipolaire	22
2.2	Le montage expérimental	23
2.2.1	Système à vide	24
2.2.2	Porte-échantillon et alimentations	24
2.2.3	Méthodologie de poling	26
2.2.4	Paramètres de poling	27
2.2.5	Choix des conditions de poling thermique	34
2.2.6	Caractéristiques de l'échantillon polé	35
2.3	Orientation dipolaire par traitement laser	43
Chapitre 3 Chauffage par laser CO₂		46
3.1	L'interaction laser-matière	47
3.1.1	Phénomènes de transport de la chaleur	47
3.1.2	Réflexion à l'interface	49
3.1.3	Équation de la chaleur et approximations	49
3.1.4	Résolution analytique de l'équation de la chaleur	52
3.2	Le chauffage	60
3.2.1	Configuration du chauffage par laser	60
3.2.2	Paramètres de chauffage par laser	64
3.3	Le montage expérimental	71
3.3.1	Schéma du montage	72
3.3.2	Laser CO ₂	74
3.3.3	Système de contrôle de la puissance	77

3.3.4	Système de lentilles	77
3.3.5	Procédure expérimentale	78
Chapitre 4 Caractérisation optique		83
4.1	Génération de second harmonique et équations couplées	84
4.2	Le montage expérimental de la méthode des franges de Maker	88
4.2.1	Schéma du montage	88
4.2.2	Modifications au montage de base	93
4.2.3	Méthodologie expérimentale	98
4.3	Les résultats et l'analyse	104
4.3.1	Résultats et traitement des données	105
4.3.2	Analyse et discussion	117
Conclusion		131
Bibliographie		134
Annexes		140

Liste des figures

Figure 1.1	Génération de second harmonique	6
Figure 1.2	Structure cristalline du α -quartz	9
Figure 1.3	Phases stables du SiO_2	10
Figure 1.4	Structure de la silice amorphe	11
Figure 1.5	Indice de réfraction de la silice et du quartz : partie réelle	16
Figure 1.6	Indice de réfraction de la silice et du quartz : partie imaginaire	17
Figure 2.1	Champ électrique statique induit dans la zone de déplétion	21
Figure 2.2	Système à vide du montage de poling thermique	25
Figure 2.3	Montage du poling thermique	26
Figure 2.4	Cycle d'un poling thermique typique	28
Figure 2.5	Dépendance du signal de second harmonique à la température de poling	29
Figure 2.6	Dépendance du signal de second harmonique à la tension de poling	31
Figure 2.7	Dépendance du signal de second harmonique au temps de poling	33
Figure 2.8	Influence du temps de poling sur l'épaisseur de la couche active	33
Figure 2.9	Relevé non uniforme d'un poling thermique	38
Figure 2.10	Relevé uniforme d'un poling thermique	39
Figure 2.11	Profil du $\chi^{(2)}$ pour un échantillon de Suprasil TM polé thermiquement	42
Figure 2.12	Profil du $\chi^{(2)}$ pour un échantillon d' Infrasil TM polé thermiquement	43
Figure 3.1	Dépendance en température de la conductivité thermique	53

Figure 3.2 Référentiel de la fonction de Green	55
Figure 3.3 Relation entre la température réelle et la température simulée	59
Figure 3.4 Distribution de température visée par le chauffage laser	62
Figure 3.5 Matrice de chauffage par laser CO ₂	63
Figure 3.6 Distribution de température T ₁ à T ₃	66
Figure 3.7 Distribution de température T ₄ à T ₆	67
Figure 3.8 Distribution de température T ₇ à T ₉	68
Figure 3.9 Destruction du verre	70
Figure 3.10 Montage de chauffage par laser laser CO ₂	73
Figure 3.11 Stabilité en puissance du laser CO ₂	75
Figure 3.12 Divergence du faisceau CO ₂	76
Figure 3.13 Focalisation du faisceau laser à 50 μm de diamètre	79
Figure 3.14 Échantillon polé en préparation au chauffage laser	80
Figure 4.1 Propagation du faisceau Nd:YAG dans la silice	85
Figure 4.2 Montage des franges de Maker	89
Figure 4.3 Franges de Maker d'un échantillon d'Infrasil TM	93
Figure 4.4 Franges de Maker d'un échantillon de Suprasil TM	94
Figure 4.5 Échantillon polé positionné entre lentilles hémi-cylindriques	95
Figure 4.6 Porte-échantillon muni d'un moteur de translation	97
Figure 4.7 Alignement de l'axe de rotation	100
Figure 4.8 Caractérisation avant chauffage laser	103
Figure 4.9 Franges de Maker sans lentilles du Suprasil A	106
Figure 4.10 Mesure des franges de Maker avec lentilles hémi-cylindriques de l'échantillon Suprasil A	107
Figure 4.11 Profil spatial mesuré de la susceptibilité non-linéaire $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ pour l'échantillon Suprasil A	108
Figure 4.12 Représentation en courbes de niveau du balayage de la matrice chauffée pour l'échantillon Suprasil A	110

Figure 4.13 Franges de Maker sans lentilles du Suprasil B	111
Figure 4.14 Mesure des franges de Maker avec lentilles hémicylindriques de l'échantillon Suprasil B	112
Figure 4.15 Profil spatial mesuré de la susceptibilité non-linéaire $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ pour l'échantillon Suprasil B	112
Figure 4.16 Représentation en courbes de niveau du balayage de la matrice chauffée pour l'échantillon Suprasil B	114
Figure 4.17 Franges de Maker sans lentilles de l'Infrasil A	115
Figure 4.18 Mesure des franges de Maker avec lentilles hémicylindriques de l'échantillon Infrasil A	116
Figure 4.19 Profil spatial mesuré de la susceptibilité non-linéaire $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ pour l'échantillon Infrasil A	116
Figure 4.20 Représentation en courbes de niveau du balayage de la matrice chauffée pour l'échantillon Infrasil A	118
Figure 4.21 Amplitude moyenne de destruction en fonction de la puissance laser incidente	121
Figure 4.22 Exemple du balayage d'un échantillon chauffée par laser CO ₂ . . .	122
Figure 4.23 Coefficient linéaire d'expansion thermique en fonction de la température	129
Figure C.1 Spectre en transmission du Suprasil TM du fournisseur Heraeus TM	152
Figure C.2 Spectre en transmission de l'Infrasil TM du fournisseur Heraeus TM	152
Figure C.3 Spectre en transmission Suprasil TM A	153
Figure C.4 Spectre en transmission Suprasil TM B	153
Figure C.5 Spectre en transmission Infrasil TM A	154
Figure F.1 Profil expérimental prévu du faisceau laser	160
Figure F.2 Profil expérimental et fonction d'ajustement	161

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Distances et angles interatomiques du SiO ₂	8
Tableau 1.2	Viscosité de la silice	12
Tableau 1.3	Quelques impuretés de la silice	14
Tableau 2.1	Paramètres choisis du poling thermique	34
Tableau 3.1	Paramètres choisis du chauffage par laser CO ₂	71
Tableau 4.1	Amplitude de l'effacement des effets-non-linéaires par chauffage laser	120
Tableau A.1	Principales impuretés de la silice	140

Liste des annexes

Annexe A Impuretés du Suprasil TM et Infrasil TM	140
Annexe B Procédure expérimentale du poling thermique	141
Annexe C Spectre en transmission des échantillons polés	151
Annexe D Calcul de la taille du faisceau par une fente de 0,1 mm .	155
Annexe E Calcul des rayons de courbure du faisceau CO ₂	157
Annexe F Calcul de la taille du faisceau par une lame de rasoir . .	159

Liste des sigles et abréviations

$E(t)$ = champ électrique V/m

$P(t)$ = polarisation électrique C/m

n = indice de réfraction du milieu

$k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K, constante de Boltzmann

C_0 = concentration d'ions mobiles ions/m³

e = charge élémentaire C

K = conductivité thermique W/m·K

C_p = chaleur spécifique J/kg·K

P = puissance optique W

I = intensité optique W/m²

I_{amb} = intensité ambiante W/m²

R = rayon de courbure du faisceau gaussien m

w = waist m

$c = 3 \times 10^8$ m/s, vitesse de la lumière

S = fonction source gaussienne

Δk = désaccord de phase

$\langle z \rangle$ = déplacement moyen d'un ion m

Symboles grecs

$\chi^{(n)}$ = susceptibilité électrique d'ordre n (m/V)⁽ⁿ⁻¹⁾

$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ = susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre effective

- α = absorption optique m^{-1}
 ω = pulsation optique $2\pi\nu$, rad s^{-1}
 β = hyperpolarisabilité m^4/V
 $\epsilon_0 = 8,8542 \times 10^{-12}$ F/M, permitivité électrique
 ϵ = permittivité du matériau F/m
 ρ = densité kg/m³
 μ = moment dipolaire D
 λ = longueur d'onde m
 ε = émissivité normalisée
 $\sigma = 5,67 \times 10^{-5}$ W/m²K⁴, constante de Stefan-Boltzmann
 α_T = coefficient linéique d'expansion thermique kg/m³K
 μ_p = mobilité d'un ion m²/Vs

Introduction

La croissance fulgurante du domaine des télécommunications ces dernières années a mené à des développements de composants tout-fibre de plus en plus performants. Depuis l'observation dans les années 80 par ÖSTERBERG et MARGULIS [Österberg & Margulis 1986] d'un doublage de fréquence dans les fibres optiques, la communauté scientifique s'est mise à s'intéresser sérieusement au phénomène d'autant plus que la silice qui compose les fibres optiques est un matériau amorphe où tous les effets non-linéaires d'ordre pair sont a priori exclus. Cette découverte, au potentiel technologique immense pour des composants actifs dans les réseaux de télécommunications à fibres optiques, a ouvert la voie à de nombreuses recherches sur la façon d'induire une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre et sur l'analyse des mécanismes responsables de l'apparition de ces effets non-linéaires.

Parmi les applications possibles aux fibres optiques, nous retrouvons les convertisseurs de fréquences, les commutateurs ainsi que les modulateurs optiques. Pour faire de telles applications, nous devons être en mesure d'induire une susceptibilité $\chi^{(2)}$ d'au moins 1 pm/V de manière à s'assurer d'une efficacité acceptable. Au fil des années, plusieurs techniques ont été développées pour permettre le traitement des verres de silice et des fibres optiques et ainsi induire des effets non-linéaires. Parmi les principales techniques nous retrouvons le poling thermique et le poling UV. Nous nous attardons dans le cadre de ce projet au poling thermique de lames de verre de SuprasilTM et InfrasilTM. La procédure expérimentale élaborée permet de créer dans les verres de silice une couche non-linéaire de quelques microns à plusieurs dizaine de

microns d'épaisseur. Cependant, la valeur du $\chi^{(2)}$ obtenue grâce au poling thermique est limitée à environ 0,6 pm/V associée au champ de claquage du verre et à la susceptibilité d'ordre 3 de la silice. Dans le but d'augmenter les effets non-linéaires induits, nous visons un second traitement des verres de silice qui consiste à chauffer localement par laser CO₂. Nous comptons sur l'orientation dipolaire d'entités hyperpolarisables pour augmenter les effets non-linéaires.

Ce mémoire comprend quatre chapitres. Nous explorons d'abord dans le premier chapitre les caractéristiques strururales et optiques des verres de silice et nous les comparons aux propriétés du quartz. Bien que la principale différence entre les deux réside dans l'arrangement des atomes, nous pouvons relater certaines ressemblances frappantes à courte distance. Ayant à l'esprit que la silice peut sous certaines conditions particulières présenter les mêmes propriétés du quartz telles l'absence de symétrie d'inversion, nous entamons le deuxième chapitre où nous décrivons le traitement de poling thermique. Le poling thermique consiste à chauffer un échantillon à une température de l'ordre de 300°C et à lui appliquer une tension de plusieurs kilovolts. Sous l'effet du champ électrique appliqué et grâce au chauffage qui augmente la mobilité des impuretés alcalines, ces dernières migrent vers la cathode, laissant derrière elles une zone de déplétion. Cette zone présente alors des effets non-linéaires fonction du champ statique induit figé dans la zone. Lors du poling thermique, nous devons à la fois maximiser les effets non-linéaires induits, mais également l'uniformité du traitement. Nous prenons ensuite les échantillons polés thermiquement et nous leur faisons subir un chauffage par laser CO₂. Le chapitre 3 décrit précisément le traitement laser où nous devons calculer la température surfacique et le gradient de température tout en tentant d'augmenter les effets non-linéaires. Nous visons une température surfacique de 846 K, température de transition paramorphique du quartz et combinée à la résonance des liaisons Si-O et au champ électrique figé dans la zone, nous tentons de favoriser l'orientation dipolaire qui constitue un moyen réaliste pour augmenter significativement la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre.

Finalement, nous nous attardons dans le dernier chapitre sur l'étude de l'effet du chauffage laser sur l'amplitude de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans les verres de silice polés thermiquement. L'objectif étant d'augmenter les effets non-linéaires, nous caractérisons les échantillons par la méthode des franges de Maker pour d'abord évaluer le profil spatial et en amplitude de la non-linéarité et nous développons ensuite une méthode expérimentale de balayage avec le laser Nd:YAG pour mettre clairement en évidence l'effet du chauffage laser sur le signal de second harmonique. Nous présentons en dernier lieu certaines hypothèses permettant d'expliquer les résultats obtenus.

Chapitre 1

Propriétés du quartz et de la silice

En vue de faciliter la compréhension des modifications induites aux verres de silice suite au traitement par poling thermique et par chauffage laser, nous survolons dans ce chapitre quelques notions de base des propriétés physiques et optiques du quartz et de la silice où leurs ressemblances et différences sont mises en évidence. Nous introduisons également dans ce chapitre certaines généralités de l'optique non-linéaire.

1.1 L'optique non-linéaire

1.1.1 Introduction

L'optique non-linéaire est définie comme l'étude de l'interaction d'ordre supérieur d'une lumière intense avec la matière. L'optique non-linéaire permet d'étudier les phénomènes de propagation optique dépendant du champ électrique vu par le matériau. La réponse du matériau, c'est-à-dire sa polarisation, est le résultat de l'action du champ électrique. Cette polarisation (moment dipolaire induit par unité de volume) du matériau est donnée par :

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)}:E(t) + \chi^{(2)}:E^2(t) + \chi^{(3)}:E^3(t) + \dots] \quad (1.1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, $E(t)$ est le champ électrique et $\chi^{(n)}$ la susceptibilité électrique d'ordre n ayant comme unité $[m/V]^{(n-1)}$. La source intense d'un laser pulsé est le principal moyen d'induire des effets non-linéaires. Ce n'est par contre pas tous les matériaux qui présentent des effets non-linéaires de tous les ordres.

1.1.2 Génération de second harmonique

La génération de second harmonique (GSH) est un effet non-linéaire de deuxième ordre (mélange à trois ondes). En considérant un champ électrique de la forme $E(t) = \frac{1}{2}(E \exp^{-i\omega t} + c.c)$, la polarisation non-linéaire de deuxième ordre s'écrit [Boyd 1992] :

$$P^{(2)}(t) = \frac{1}{2} \left[\epsilon_0 \chi^{(2)} E E^* + \frac{\epsilon_0 \chi^{(2)}}{2} (E^2 \exp^{-i2\omega t} + c.c) \right] \quad (1.2)$$

Nous notons une contribution à 2ω qui est responsable de la génération de second harmonique où deux photons de pulsation ω sont annihilés pour former un photon de pulsation 2ω (figure 1.1), cas particulier de la génération de somme de fréquences. Il est possible d'observer ce phénomène dans certains matériaux cristallins comme le quartz sous un champ électrique intense puisque les susceptibilités non-linéaires de deuxième ordre ($\chi^{(2)}$) sont généralement faibles. Le taux de conversion du processus GSH varie d'un matériau à l'autre. La génération de second harmonique est davantage approfondie au chapitre 4 dans le cadre de l'analyse optique par franges de Maker, technique permettant de déterminer la valeur du $\chi^{(2)}$ d'un matériau.

1.1.3 Susceptibilités $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$

Bien que les équations 1.1 et 1.2 soient écrites avec des quantités scalaires de polarisation et de champ, nous connaissons la nature vectorielle du champ électrique $E(t)$ et de la polarisation $P(t)$. Par le fait même, la susceptibilité non-linéaire d'ordre (n) constitue un tenseur à 3^{n+1} composantes. Dans le cas de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre $\chi^{(2)}$, nous retrouvons au total 27 composantes au tenseur

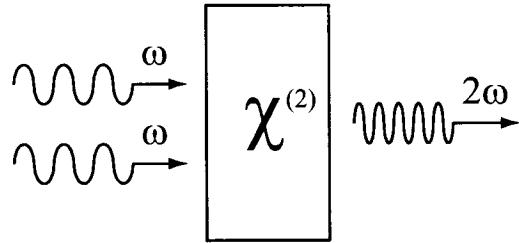


Figure 1.1 : Processus de génération de second harmonique :Deux photons de pulsation ω sont convertis en un photon de pulsation 2ω .

alors que la susceptibilité de troisième ordre $\chi^{(3)}$ possède 81 composantes. Plusieurs symétries spatiales permettent de réduire le nombre de composantes du tenseur de susceptibilité.

C'est la symétrie d'inversion qui impose à la silice, de par sa nature amorphe et isotrope, une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre effective $\chi^{(2)}$ nulle. Les premiers effets non-linéaires présents dans la silice sont donc de troisième ordre. Par contre, nous verrons qu'il est possible d'induire une susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans les verres de silice par poling thermique.

Pour un matériau isotrope dont $\chi^{(2)} = 0$, il est possible de lier la susceptibilité de troisième ordre et de deuxième ordre et définir une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre effective $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ ayant la forme suivante [Quiquempois 1999][LeCalvez, Freysz & Ducasse 1998] :

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{\text{dc}} \quad (1.3)$$

où E_{dc} est le champ électrique statique. Il est donc attendu que le tenseur de susceptibilité effectif $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ ait les mêmes propriétés de symétrie que le tenseur $\chi^{(3)}$. Ceci n'est vrai que dans le cadre d'une susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ induite par migration de charges. Une des propriétés connues du tenseur de troisième ordre pour un

milieu centrosymétrique est celle qui dicte le rapport entre les susceptibilités pour un faisceau incident sur le matériau polarisé perpendiculairement au plan d'incidence (généralement noté polarisation S) et celle d'un faisceau incident polarisé dans le plan d'incidence (généralement noté polarisation P). Le rapport est donné par la relation suivante [Lui & Zang 2001] :

$$\chi_P^{(3)} = 3\chi_S^{(3)} \quad (1.4)$$

La susceptibilité $\chi_P^{(3)}$ pour la silice est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [Godbout 2000].

1.2 Le quartz et la silice

1.2.1 Propriétés physiques

Dans cette section, nous explorons les principales propriétés physiques du quartz et de la silice, particulièrement leur structure.

1.2.1.1 Le quartz

Le quartz est une des formes cristallines les plus connues du dioxyde de silicium (SiO_2). Comme nous pouvons le voir sur la figure 1.2, le quartz est constitué de tétraèdres SiO_4 où chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène. L'angle des liaisons O-Si-O s'approche de l'angle idéal tétraédrique de 109.5° et les unités sont jointes entre elles par leurs sommets par des atomes d'oxygène [Chelikowsky, Troullier & Martins 1991][Chelikowsky, King, Troullier & Martins 1990]. Chaque atome d'oxygène assure ainsi l'interconnection des unités tétraédriques. Notons que la molécule SiO_4 n'est ni purement à caractère covalent, ni strictement ionique, mais présente un comportement à mi-chemin avec une charge effective nette d'environ un électron par atome d'oxygène [Bakos 2003]. Dans le cas du quartz, les tétraèdres sont enroulés sur une hélice double, ce qui est à l'origine de la chiralité de ce cristal. Le tableau 1.1 résume les angles et distances moyennes interatomiques

pour la molécule tétraédrique [Ferreira 2002][Mozzi & Warren 1969].

Tableau 1.1 : Distances et angles interatomiques des liaisons de la molécule tétraédrique de SiO_4 pour le quartz.

Liaisons	Distance (Å)
Si-O	1,61
O-O	2,63
Si-Si	3,13
Liaisons	Angle (deg)
O-Si-O	109,18
Si-O-Si	144

Plusieurs phases du SiO_2 sont possibles. La figure 1.3 présente le diagramme des phases stables du SiO_2 [Bakos 2003]. Deux phases stables nous intéressent particulièrement lors de ce projet : le α -quartz et le β -quartz. La transition paramorphique de la phase β à la phase α du quartz se produit à une température de 846 K à la pression atmosphérique. Lors de cette transition, le faible réarrangement des unités SiO_4 cause une contraction et une déformation du réseau des tétraèdres [Karasawa 1974]. Cette modification de la position des atomes s'effectue sans bris de liaisons. Le α -quartz, phase stable à basse température, présente des propriétés piézo-électriques [Karasawa 1974]. L'absence de centre d'inversion procure au α -quartz un $\chi^{(2)}$ non-nul de l'ordre de 0,8 pm/V [Godbout 2000], ce qui n'est pas le cas du β -quartz qui gagne un centre d'inversion lors de la transition [Moss 1999].

La phase stable du β -quartz s'étend de 846 K à 1143 K. À partir de cette température et jusqu'au point de fusion à 1986 K, le SiO_2 passe par deux transitions de phase thermodynamiquement stables : β -quartz/ β -tridymite et β -tridymite/ β -critoballite. Notons que ces transitions de phase s'accompagnent de bris de liaisons entre les atomes. Parmi les phases métastables du SiO_2 , nous retrouvons la α -tridymite au-dessus de 390 K, la α -cristoballite de la température pièce à 548 K et la β -cristoballite de 548 K à 1743 K [Bakos 2003].

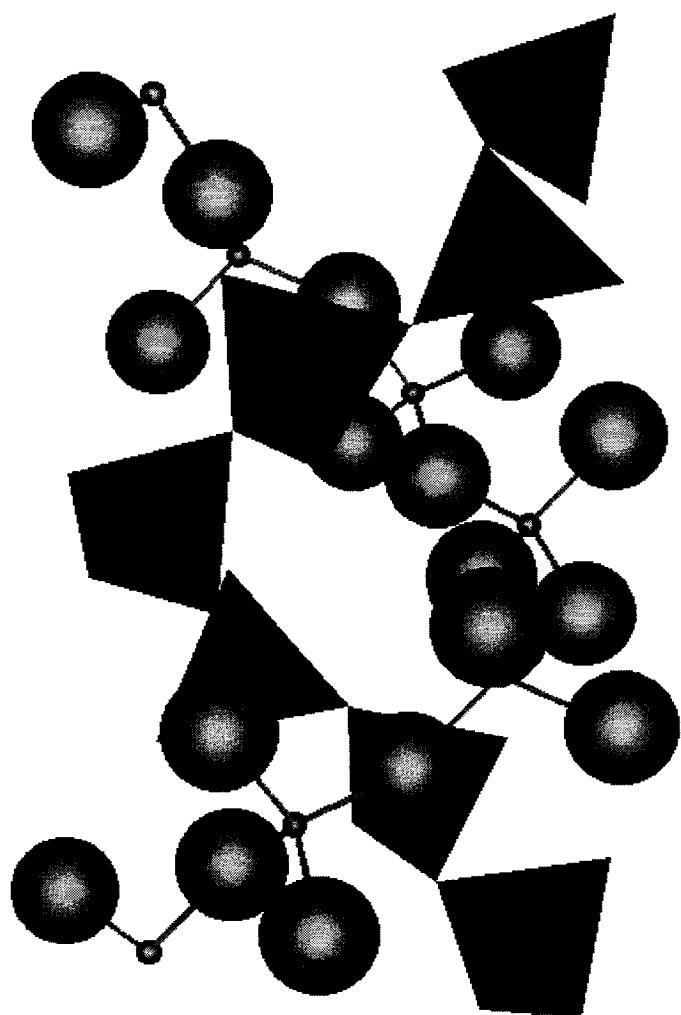


Figure 1.2 : Structure cristalline du α -quartz [Godbout 2000]. L'atome central des tétraèdres est de silicium alors que les sommets sont des atomes d'oxygène.

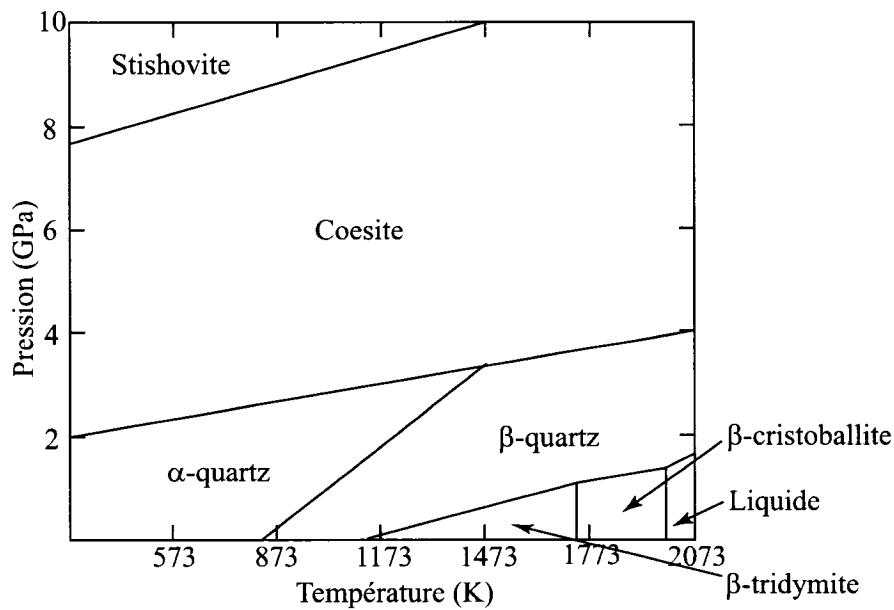


Figure 1.3 : Phases stables du SiO₂.

1.2.1.2 La silice

La silice consiste en les mêmes unités de base tétraédriques SiO₄ telles que décrites à la section 1.2.1.1 mais disposées de façon désordonnée dans l'espace (figure 1.4). Le désordre présent dans la structure de la silice provient principalement des variations des angles de liaisons Si-O-Si si bien que nous notons une distribution étendue d'angles de liaisons entre 120° et 180° [Bakos 2003] et dont le maximum de la distribution se trouve aux environs de 144° [Doremus 1994]. Cette distribution étendue d'angles n'est pas observée dans le quartz. Il s'agit donc de la forme amorphe ou vitreuse du quartz. Comme il a été mentionné plus tôt, la silice amorphe ne possède pas naturellement de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 $\chi^{(2)}$ (ni d'aucun ordre pair) mais dispose d'une susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$ d'environ $2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ [Godbout 2000].

La silice est un des matériaux qu'il est possible de synthétiser avec un minimum d'impuretés. Plusieurs techniques permettent d'obtenir des verres de silice : fusion

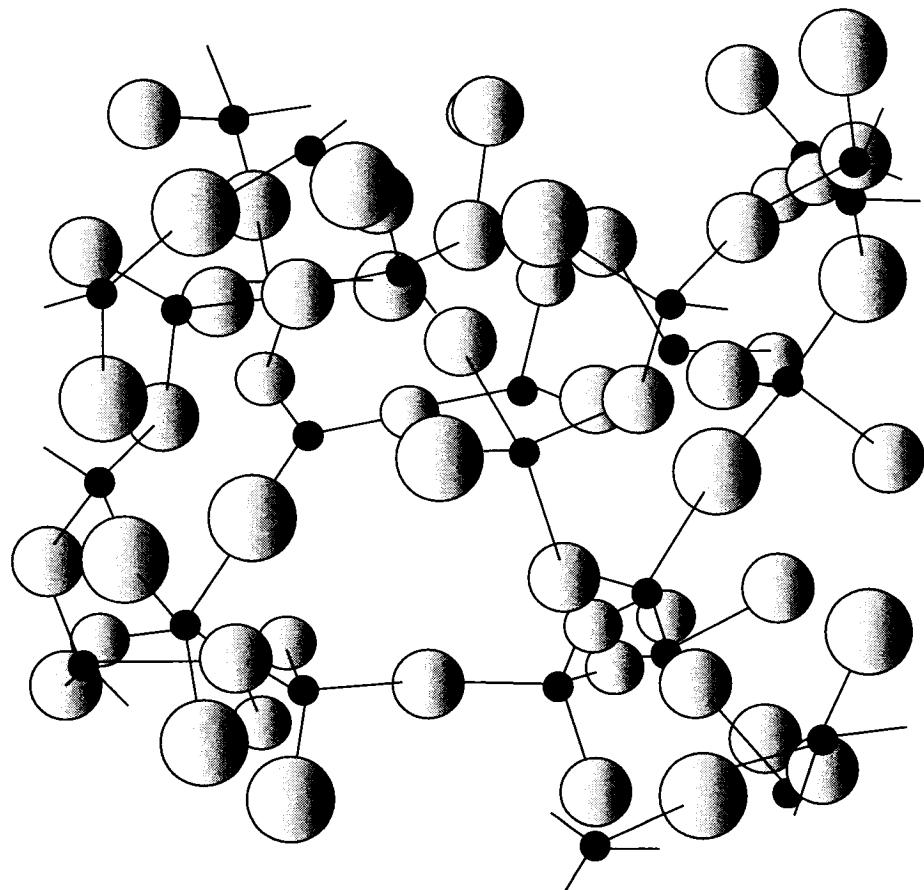


Figure 1.4 : Matrice de la silice amorphe. Sur la figure, les atomes noirs représentent les silicium et les atomes ombragés sont des atomes d'oxygène.

de cristaux de quartz de grande pureté, hydrolyse du SiCl_4 à l'aide d'une flamme ou d'un plasma, etc. Les verres de silice utilisés lors de ce projet sont du SuprasilTM et de l'InfrasilTM. Le verre InfrasilTM est obtenu par fusion de quartz tandis que le SuprasilTM est issu de l'hydrolyse du SiCl_4 [Bansal & Doremus 1986][HeraeusTM 2001].

Comme la silice est très souvent obtenue par le refroidissement d'un liquide, nous ne pouvons parler de matériau amorphe sans faire référence à la notion de viscosité. À la température de fusion, lorsque la viscosité d'un corps est suffisamment élevée pour restreindre le mouvement des unités tétraédriques, la cristallisation n'est pas possible. Lorsque la température diminue, il n'y a pas de solidification mais une augmentation graduelle de la viscosité jusqu'à ce que le comportement du corps puisse être assimilé à celui d'un solide. C'est le cas de la silice amorphe. La température de transition vitreuse notée T_g est la température pour laquelle le verre passe de l'état liquide en surfusion à l'état vitreux sans cristallisation [Varshneya 1994]. La température T_g est directement liée à l'historique thermique du verre et dépend intimement de la vitesse de refroidissement du système. Cette température est typiquement 1473 K pour la silice [Mukherjee, Vaidya & Sugandhi 2001a][Quiquempois 1999]. Elle peut varier d'un type de verre de silice à un autre.

En plus de la température de transition vitreuse, il est possible d'identifier certaines températures correspondant à des valeurs particulières de la viscosité. Le tableau 1.2 décrit sommairement leurs caractéristiques générales.

Tableau 1.2 : Quelques températures critiques pour la silice amorphe. Les données de température sont respectivement associées au SuprasilTM et à l'InfrasilTM [HeraeusTM 2001]

Températures critiques	Données typiques	Viscosité η
Température de tension	1298 K et 1348 K	10^{13} Pa·s
Température de recuit	1393 K et 1453 K	10^{12} Pa·s
Température de ramollissement	1873 K et 2003 K	10^7 Pa·s

En deçà de la température de tension, la silice peut être refroidie rapidement sans générer de contraintes permanentes. La température de recuit est la température où les stress internes sont substanciallement éliminés [Dorlot, Baillon & Masounave 1986]. Notons par contre que pour la silice, le coefficient linéique d'expansion thermique est faible ($4,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ en moyenne sur une plage de 1173 K pour le type de silice utilisé [HeraeusTM 2001]) si bien qu'elle présente une très grande résistance aux chocs thermiques que pourraient induire de forts gradients de température. Quant à la température de ramollissement, elle est associée à la température de déformation physique de la silice sous l'effet de son propre poids. À noter que la température de transition vitreuse se trouve en général entre la température de tension et la température de recuit du verre [Dorlot *et al.* 1986].

Depuis le modèle ZACHARIASEN [Zachariasen 1932] où la structure de la silice amorphe consiste en un réseau aléatoirement continu d'unités tétraédriques de SiO_4 jointes de façon continue par leurs sommets mais où l'angle de la liaison Si-O-Si varie d'un tétraèdre à l'autre, plusieurs modèles ont été développés sans pour autant arriver à un consensus sur le moyen de relier la structure amorphe à sa contre-partie cristalline. RANDALL [Bakos 2003], comme d'autres auteurs, propose un modèle cristallin de la silice où de petites régions cristallines sont liées entre elles par des régions amorphes. Des études diffractométriques ont montré que le désordre local dans la silice amorphe est très similaire à celui présent dans les phases polymorphiques haute température comme la β -critoballite et la tridymite [Keen & Dove 2000]. Cependant, la ressemblance entre ces structures se limite à des distances de $\sim 7,5 \text{ \AA}$ (4 à 5 liaisons) au-delà desquelles les structures divergent [Keen & Dove 2000][Doremus 1994]. Le modèle proposé par RANDALL d'une structure micro-cristalline pour la silice amorphe ne peut ainsi s'appliquer qu'à très courte échelle.

1.2.1.3 Impuretés et défauts dans la silice

Issus de différentes méthodes de fabrication, les verres de SuprasilTM et d'InfrasilTM possèdent des concentrations d'impuretés différentes mais en proportion très réduites. Le détail de la concentration et du type d'impuretés présents dans les verres utilisés se retrouvent en annexe A mais il est possible de résumer l'essentiel au tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Quelques impuretés des verres de silice SuprasilTM et InfrasilTM.

Type d'impuretés	Concentration Suprasil TM (ppm)	Concentration Infrasil TM (ppm)
K = Potassium	$\leq 0,010$	$\leq 0,8$
Li = Lithium	$\leq 0,001$	≤ 1
Na = Sodium	$\leq 0,010$	≤ 1
Groupement OH	≤ 1000	≤ 8

Le procédé d'hydrolyse implique une concentration plus importante d'ions OH [HeraeusTM 2001][Bansal & Doremus 1986]. De plus, comme il est possible de le remarquer dans le tableau 1.3, la concentration d'impuretés est bien inférieure pour le SuprasilTM que pour l'InfrasilTM. Notons que la composition des fibres optiques se rapproche davantage du SuprasilTM que celle de l'InfrasilTM.

Il existe dans la silice amorphe plusieurs types de défauts qui sont généralement associés à une rupture de liaisons dans l'enchaînement des atomes de silicium et d'oxygène. La présence d'oxydes alcalins dans les verres de silice provoque le bris du réseau aléatoirement continu et mène à la formation d'atomes d'oxygène pendants chargés $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ (Non Bridging Oxygen NBO) [Varshneya 1994]. Ce type d'atome d'oxygène peut ainsi provenir du déplacement d'une entité cationique formant à l'origine une liaison à caractère ionique avec l'atome d'oxygène. Comme les verres utilisés de SuprasilTM et d'InfrasilTM ont une proportion de cations de l'ordre de la partie par million, la proportion prévue d'atomes d'oxygène pendants chargés devrait être aussi faible. Les groupements OH sont également considérés comme des défauts et peuvent être formés par l'introduction d'impuretés comme de l'hydrogène ou de

l'eau moléculaire et où des liaisons Si-O-Si sont brisées. Les entités $\equiv\text{Si-OH}$ peuvent alors être les précurseurs d'atomes d'oxygène pendants chargés ou neutres $\equiv\text{Si-O}^\bullet$ (Non Bridging Oxygen Hole Center NBOHC) [Ferreira 2002] où le point représente un électron non pairé. D'autres types de défaut existent dans les verres comme les atomes de silicium pendants, les ponts et radicaux peroxydes et les lacunes d'oxygène (neutre notée $\equiv\text{Si}^\bullet\text{Si}\equiv$ ou positive appelée centre $\text{E}' \equiv\text{Si}^\bullet\text{Si}\equiv$) [Bakos 2003].

1.2.2 Propriétés optiques

Ayant comme structure de base les tétraèdres de SiO_4 , il est naturel de comprendre que les propriétés optiques d'absorption sont communes au quartz et à la silice. Les figures 1.5 et 1.6 montrent l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour la silice et le quartz [Palik 1985]. L'indice imaginaire est associé à l'absorption.

Nous remarquons deux principales zones d'absorption optiques : dans l'ultraviolet (UV) et dans l'infrarouge (IR). La forte absorption dans l'UV provient d'excitations électroniques. Deux types d'excitation peuvent se produire : l'excitation intrinsèque où les électrons sont excités de la bande de valence à des états inoccupés de la bande de conduction et le transfert d'électrons d'un ion et un autre [Varshneya 1994]. La seconde forte absorption, celle qui nous intéresse particulièrement, se produit dans l'infrarouge (IR) lointain. Ces longueurs d'onde correspondent aux bandes de résonance des modes de vibration des molécules ayant un moment dipolaire [Varshneya 1994]. Par ailleurs, nous notons sur les figures 1.5 et 1.6 qu'une forte résonance de la matrice se produit aux environs de $10 \mu\text{m}$.

Mentionnons finalement qu'une des principales absorptions dans l'infrarouge à considérer technologiquement provient des groupements ioniques OH. Ainsi, la concentration non négligeable d'ions OH, comme il est possible de constater dans le SuprasilTM et les fibres optiques, est à l'origine de plusieurs pics d'absorption dont un à $1,38 \mu\text{m}$, un à $2,2 \mu\text{m}$ et un fort à $2,73 \mu\text{m}$.

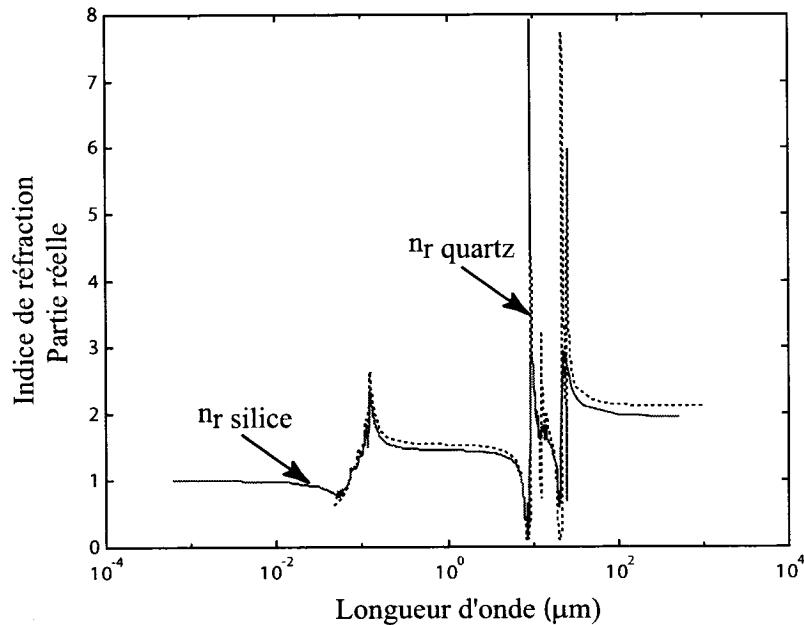


Figure 1.5 : Partie réelle de l'indice de réfraction de la silice et du quartz. L'indice réel du quartz est l'indice ordinaire.

1.3 Modifications possibles de la structure de la silice

Nous avons exploré dans ce chapitre les principales propriétés de la silice et du quartz. Bien que leur structure soit à base des mêmes unités tétraédriques de SiO_4 , leurs propriétés sont bien différentes. Une des propriétés que possède le quartz et que nous voudrions bien retrouver dans la silice pour des fins d'application technologique aux fibres optiques est la présence d'une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre $\chi^{(2)}$ non-nulle. Partant de l'hypothèse que la silice présente les propriétés du quartz à très courte distance, nous pouvons nous attendre à ce que la silice réagisse, même faiblement, à certaines températures typiques de transition de phase du quartz. Pour tenter de modifier la structure de la silice et ainsi briser la symétrie de la matrice, il

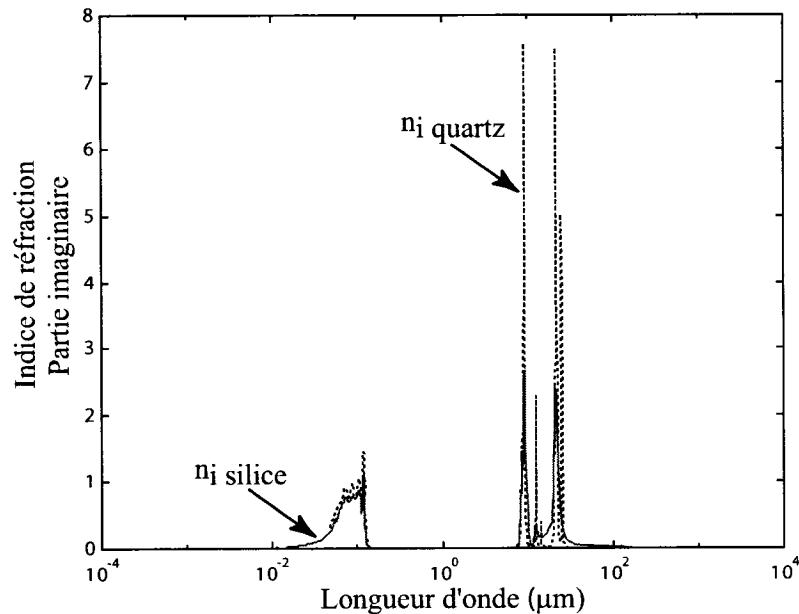


Figure 1.6 : Partie imaginaire de l'indice de réfraction de la silice et du quartz. L'indice imaginaire du quartz est l'indice ordinaire.

nous faut traiter le verre dans des conditions expérimentales où sa structure est la plus disposée à changer. En plus des transitions possibles du SiO_2 , l'étude de la modification de la structure de la silice doit être basée sur toutes les caractéristiques susceptibles d'influencer sa modification comme la méthode de fabrication, les défauts et la composition en impuretés. Le prochain chapitre décrit d'ailleurs un premier traitement physique de la silice appelé poling thermique, qui permet d'induire des effets non-linéaires de deuxième ordre dans la silice grâce à la contribution des impuretés présentes dans le verre. Le chapitre 3 traite, quant à lui, d'un second traitement de la silice fait par laser CO_2 .

Chapitre 2

Poling thermique

De nos jours, plusieurs techniques permettent d'induire une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre dans les verres de silice massifs et les fibres optiques. Parmi les techniques les plus répandues, nous retrouvons le poling par insolation UV et le poling thermique. Le poling thermique constitue une technique simple à réaliser et est généralement reproductible. Le principe de base du poling thermique consiste à chauffer un échantillon et à lui appliquer une tension DC de plusieurs kilovolts. Nous chauffons la totalité de l'échantillon à l'aide de cartouches chauffantes jusqu'à une température variant typiquement de 270 à 400 degrés Celsius. La température cible est maintenue pendant un certain temps où nous appliquons la tension. Durant le refroidissement de l'échantillon à la température ambiante, la tension appliquée est conservée. Dans ce travail, la méthode de poling thermique est utilisée pour induire des effets non-linéaires dans des verres massifs de silice de grande pureté.

Le poling thermique peut être fait dans l'air ou sous vide. Le poling thermique sous vide est la technique utilisée au cours de ce travail et permet l'application de tensions bien supérieures en évitant les problèmes dus à la conductivité électrique de l'air. Le poling thermique sous vide permet également de minimiser l'effet négatif des contaminants dans l'air. Des expériences ont également démontré que le poling thermique donne de meilleurs résultats sous vide que dans l'air [Kazansky, Dong & Russel

1994]. Nous explorons principalement dans ce chapitre les phénomènes impliqués lors du traitement d'un échantillon de verre par poling thermique et l'influence de la variation des paramètres de poling sur la valeur de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre induite dans des verres massifs de silice.

2.1 Les modèles

Lors du poling thermique d'un échantillon plan de silice, plusieurs phénomènes se produisent et peuvent contribuer à expliquer l'apparition et la forme des effets non-linéaires. Au fil des années, deux modèles ont été élaborés pour expliquer l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre : le modèle de migration de charges et le modèle d'orientation dipolaire.

2.1.1 Modèle de migration des charges

Pour un diélectrique parfait, la polarisation du matériau sous l'effet d'un champ électrique statique se fait dans tout son volume parce que les charges ne sont pas libres de se déplacer. Dans le cas des lames de silice utilisées où il existe des défauts ou lacunes, le modèle des charges liées ne tient pas puisque sous l'effet d'un champ électrique appliqué, certaines impuretés présentes se déplacent. Des analyses SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) ont démontré que les principaux ions mobiles dans la silice sont dans l'ordre les ions de sodium Na^+ , lithium Li^+ et potassium K^+ qui sont de petites tailles et faiblement liés à la matrice [Alley, Brueck & Wiedenbeck 1999]. Les porteurs alcalins ne peuvent par contre se déplacer que si leur mobilité est suffisante. L'augmentation de la température de l'échantillon de silice lors du poling thermique permet ainsi de fournir l'énergie d'activation nécessaire aux porteurs mobiles pour se déplacer sous l'effet du champ électrique appliqué. Selon certains auteurs [Myers 1995], les ions alcalins, avant de migrer entre les interstices, doivent d'abord se dissocier de leur site original comme dans le cas d'un cristal ionique. D'autres auteurs

entrevoient plutôt la silice du point de vue d'un liquide visqueux dont la structure est beaucoup plus ouverte et un nombre important de lacunes permanentes permettent la migration d'entités ioniques d'une position à une autre [Myers 1995].

Comme la conductivité électrique des verres de silice pure est faible et que les ions négatifs sont plus volumineux, nous pouvons considérer que les charges négatives ne peuvent pas se déplacer et qu'ainsi, lors de la polarisation du verre de silice, ce sont les porteurs de charge positive qui se déplacent, laissant derrière eux des électrons piégés par des liens pendants d'atomes d'oxygène O^- . Ces cations, dont l'excès s'accumule sur la face cathodique, laissent une zone déplétée chargée négativement localisée près de l'anode, appelée la couche active et d'épaisseur d . Cette charge d'espace écrante le champ externe appliqué et induit un champ électrostatique intense à l'intérieur du matériau E_{dc} [LeCalvez *et al.* 1998]. Le champ E_{dc} , dans la même direction et le même sens que le champ excitateur (perpendiculaire aux faces de l'échantillon plan) possède son maximum près de la surface anodique [Alley, Brueck & Myers 1998]. La figure 2.1 montre le processus de polarisation lors d'un poling thermique. La région centrale reste neutre et la polarisation induite du côté cathodique (à droite de la figure 2.1) est négligeable par rapport à celle présente du côté anodique (à gauche de la figure 2.1) qui est caractérisée par le champ E_{dc} . Les cations s'accumulent sur une couche de quelques nanomètres d'épaisseur, de telle sorte que la chute de potentiel près de la cathode reste négligeable.

Lors du processus de poling thermique, la tension est maintenue durant le refroidissement de l'échantillon. Les charges positives ayant migré vers la cathode, n'ayant pas suffisamment d'énergie pour revenir à leur lieu d'origine, sont alors piégées. Le modèle de R. STOLEN *et al.* [Stolen & Tom 1987] propose que dans de telles circonstances, le champ statique E_{dc} créé interagit alors avec le matériau via sa susceptibilité non-linéaire de troisième ordre $\chi^{(3)}$ et induit une susceptibilité

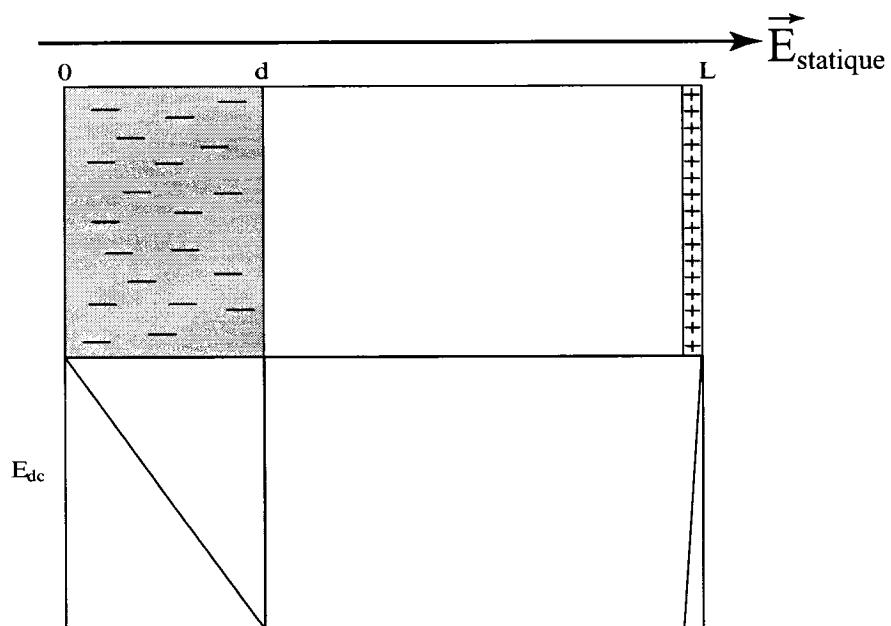


Figure 2.1 : Champ électrique statique induit dans la zone de déplétion de largeur d pour un échantillon d'épaisseur L lors de l'application d'un champ électrique statique. Les impuretés migrent vers la cathode, laissant derrière une zone de déplétion chargée négativement. Le champ E_{dc} créé dans cette zone est maximal à la surface anodique et décroît linéairement.

effective $\chi^{(2)}$ selon la relation suivante :

$$\chi_{\text{mig}}^{(2)} = 3\chi^{(3)}E_{\text{dc}} \quad (2.1)$$

Il est donc attendu que le tenseur de susceptibilité $\chi_{\text{mig}}^{(2)}$ possède les mêmes propriétés que le tenseur de susceptibilité $\chi^{(3)}$ tel que mentionné à la section 1.1.3. Le modèle proposé ne considère pas un poling volumique du matériau. Par ailleurs, bien que la migration ionique soit la principale cause de l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre dans les verres de silice lors d'un poling thermique, elle ne peut expliquer tous les résultats rapportés dans la littérature notamment les valeurs de $\chi^{(2)}$ élevées. Le modèle d'orientation dipolaire peut alors offrir une explication complémentaire au processus de poling thermique.

2.1.2 Modèle d'orientation dipolaire

Sachant que la limite du champ électrique applicable sur le verre de silice est son champ de claquage diélectrique qui est de l'ordre de 10^9 V/m [Tréanton 2005], nous pouvons justifier des valeurs limites de $\chi^{(2)} \leq 0,6 \text{ pm/V}$ via son $\chi^{(3)}$ (de l'ordre de $10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$), comme le propose le modèle de migration de charges (section 2.1). Pourtant, plusieurs expériences ont démontré des valeurs de $\chi^{(2)}$ mesurées supérieures [Liu, Digonet, Kino & Knystautas 2000][Ferreira 2002]. Par exemple, MYERS et al. [Myers, Mukherjee & Brueck 1991] ont montré qu'une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre induite de l'ordre de 1 pm/V était possible dans les verres massifs de silice pur par poling thermique.

L'orientation d'entités hyperpolarisables, particulièrement les liaisons Si-O, justifie l'existence de susceptibilités non-linéaires supérieures et contribue à une explication plus complète du processus de poling thermique. La combinaison du chauffage d'un échantillon et de l'application d'un champ électrique statique permet dans un premier temps la migration de charges et conséquemment la création d'un champ électrique

intense figé dans la zone de déplétion. Dans un deuxième temps, ce même champ permet l'orientation de dipôles ou de liens dans la direction du champ excitateur, comme les liens pendants d'atomes d'oxygène. Notons toutefois que l'agitation thermique tend à détruire l'alignement directionnel des dipôles et un équilibre thermique s'installe entre les deux effets opposés. La susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ créée par la polarisation microscopique de la silice possède la forme suivante [Mukherjee *et al.* 2001a] :

$$\chi_{\text{orien}}^{(2)} \propto \frac{N\mu\beta E_{\text{dc}}}{5k_B T} \quad (2.2)$$

où N est le nombre de liaisons volumiques susceptibles de s'orienter, μ le moment dipolaire des liaisons orientées, β l'hyperpolarisabilité, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Considérant les deux effets, nous obtenons un modèle plus complet de susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre [Mukherjee *et al.* 2001a] :

$$\chi^{(2)} \approx 3\chi^{(3)}E_{\text{dc}} + \frac{N\mu\beta E_{\text{dc}}}{5k_B T} \quad (2.3)$$

2.2 Le montage expérimental

La présente section détaille le montage expérimental permettant d'effectuer le poling thermique de lames de silice. Le montage est principalement constitué d'une enceinte à vide, d'un porte-échantillon et toutes les alimentations nécessaires pour effectuer le poling thermique. Le porte-échantillon est placé dans l'enceinte et l'échantillon plan de silice est installé dans le porte-échantillon en sandwich entre deux électrodes. Pour réussir un poling thermique sous vide, une attention particulière doit être apportée à la préparation de l'échantillon et à la détermination des paramètres pouvant influencer les non-linéarités induites. Nous décrivons également dans cette section les caractéristiques des échantillons polés dans le cadre de ce travail.

2.2.1 Système à vide

Le système à vide est principalement constitué d'une cloche amovible, d'une pompe mécanique permettant d'atteindre un vide primaire de l'ordre de 10^{-3} Torr ainsi que d'une pompe turbo poussant le vide jusqu'à l'ordre de 10^{-6} Torr (figure 2.2). Deux jauge de pression permettent de mesurer avec précision le vide atteint pour l'un ou l'autre des états du système. Également intégrées au système à vide, nous retrouvons la borne haute tension, l'alimentation des cartouches chauffantes, deux connexions à thermocouple permettant de mesurer en temps réel la température de l'échantillon et deux bornes pour la mesure du courant de volume et du courant de surface. La mesure des courants de volume et de surface permet d'étudier le mécanisme de polarisation dans le but d'élaborer un modèle théorique plus exact de la dynamique d'induction des effets non-linéaires dans les verres de silice. Dans le cadre des expériences effectuées, les courants de volume et de surface n'ont pas été mesurés lors du traitement par poling thermique.

2.2.2 Porte-échantillon et alimentations

La figure 2.3 montre la disposition générale de la lame de silice dans le porte-échantillon. Nous retrouvons :

- 2 supports en titane (monture) : les supports en titane sont amovibles et indépendants et chauffent uniformément la lame de silice via des cartouches chauffantes. Les supports en titane sont mis à la terre.
- 4 cartouches chauffantes : deux cartouches chauffantes sont intégrées au support supérieur et deux au support inférieur. Les cartouches, liées à un module de contrôle, sont alimentées par une source continue de 120 V et permettent d'atteindre des températures maximales de l'ordre de 850 °C.
- 2 thermocouples : chaque support contient un thermocouple lié au même module de lecture et de contrôle de la température cible que les cartouches chauffantes.

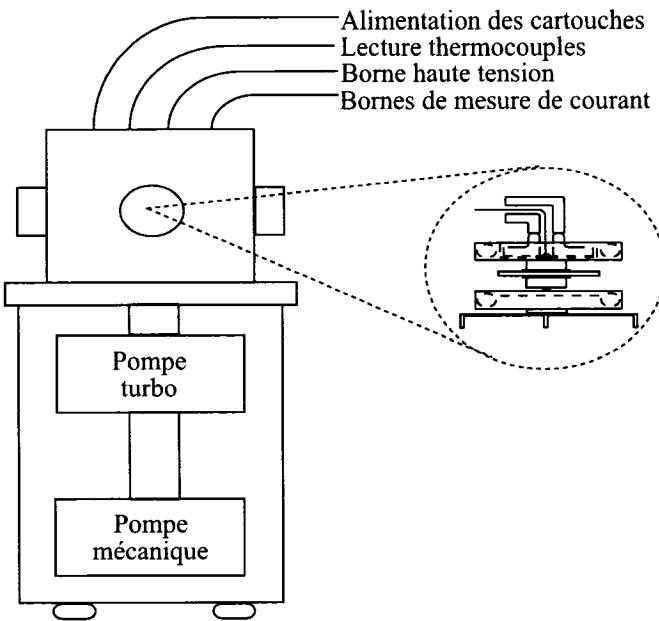


Figure 2.2 : Système à vide du montage de poling thermique.

- 1 alimentation haute tension : la haute tension fournie par une source continue de 0 à 10 kV est amenée par un fil de platine jusqu'à l'électrode supérieure (l'anode) et isolée par du nitrate de bore.
- 2 électrodes : les électrodes forment un sandwich avec l'échantillon où les supports fournissent la pression nécessaire pour un bon contact avec l'échantillon. Les électrodes, de 1,2 cm x 1,2 cm, sont en silicium de type *n*. L'absence d'irrégularités en surface de ce type d'électrode contribue à l'uniformité des poling thermiques [Tréanton 2005].
- 1 lame de silice : les échantillons utilisés lors de ce travail sont du SuprasilTM et de l'InfrasilTM du fournisseur HereausTM.
- 2 bornes de mesure de courant (non illustrées sur la figure 2.3) : Le montage de poling thermique permet également de mesurer en temps réel les courants de

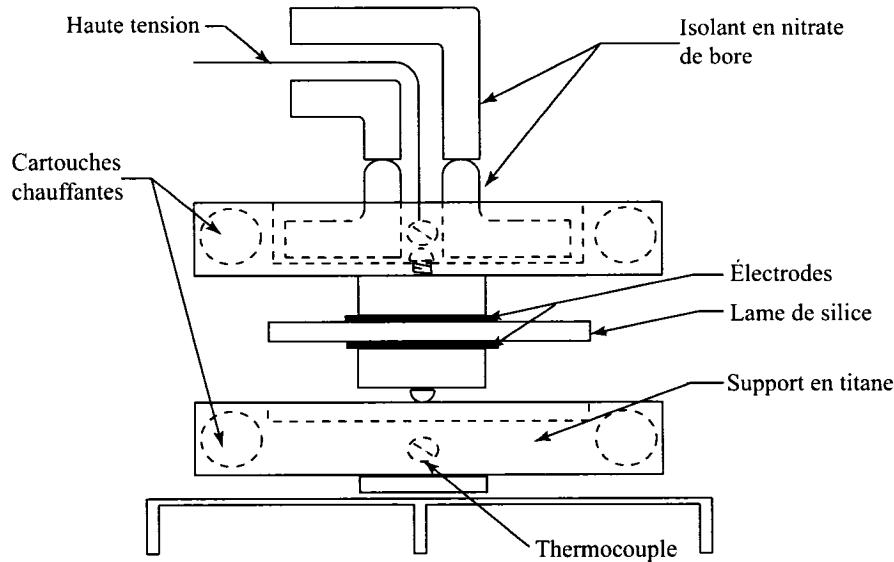


Figure 2.3 : Disposition de l'échantillon en préparation d'un poling thermique. À noter que les bornes de mesure de courant (volume et surface) n'ont pas été illustrées sur la figure.

volume et de surface de l'échantillon durant le traitement. Tel que mentionné précédemment, les courants n'ont pas été mesurés pour les échantillons traités et les bornes ont été mises à la masse.

2.2.3 Méthodologie de poling

De manière à s'assurer d'une excellente reproductibilité d'un poling thermique à un autre, une procédure complète et détaillée a été élaborée. L'annexe B décrit précisément toutes les étapes. Elles sont ici résumées en quelques lignes :

1. Nettoyage des composantes mobiles du porte-échantillon ainsi que la cloche à vide à l'acétone et à l'iso-propanol.
2. Mise en place de l'échantillon de silice et des électrodes solidement en sandwich entre les supports en titane.

3. Vérification avec un multimètre des contacts électriques à l'alimentation des cartouches chauffantes et à l'alimentation haute tension.
4. Mise en place de la cloche et préparation du vide.
5. Programmation du temps et de la température de poling à la console de contrôle.
6. Démarrage du traitement par poling thermique une fois le vide poussé atteint (entre 10^{-5} et 10^{-6} Torr).

Le traitement par poling thermique peut se faire selon différents profils de temps et de température. Le poling thermique dit standard est représenté sur le figure 2.4. Partant de la température ambiante, l'échantillon est chauffé jusqu'à la température cible de poling T_{cp} . Le temps de montée t_m est typiquement de 1h 30. Une fois la température cible atteinte, nous laissons thermaliser l'échantillon. La stabilisation en température prend un temps t_{th} , typiquement une quinzaine de minutes pour les expériences menées. La tension V_p est ensuite appliquée. Avant le refroidissement jusqu'à la température ambiante (durée t_d), nous maintenons, pendant un temps t_p , la température cible de poling et la tension. La tension doit être appliquée suffisamment longtemps pour contrer les effets de l'agitation thermique. Dans la prochaine section, nous nous attardons à déterminer la valeur optimale des paramètres de poling tels que décrits à la figure 2.4.

2.2.4 Paramètres de poling

La présente section décrit l'influence des paramètres de poling sur l'amplitude des effets non-linéaires induits. Les principaux paramètres sont :

- Type d'échantillon
- Température cible de poling T_{cp}
- Tension appliquée sur l'échantillon V_p

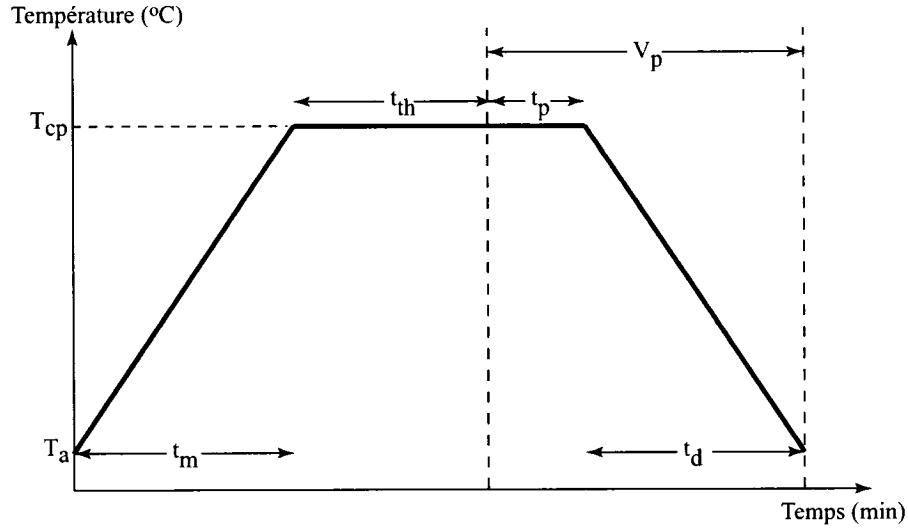


Figure 2.4 : Profil en temps et température d'un poling thermique typique. À la température cible T_{cp} et après un temps de thermalisation t_{th} , la tension V_p est appliquée pendant le temps t_p avant de procéder au refroidissement de l'échantillon.

- Temps de poling t_p
- Temps de refroidissement de l'échantillon t_d

Nous allons brièvement explorer chacun de ces paramètres afin de déterminer les valeurs optimales. Bien que l'épaisseur de l'échantillon soit également un paramètre influençant l'amplitude du champ statique induit E_{dc} , nous utilisons pour l'ensemble des manipulations à venir une épaisseur constante de 1200 μm .

2.2.4.1 Type d'échantillon

Deux types d'échantillon sont utilisés : SuprasilTM ou InfrasilTM de la compagnie HeraeusTM. Même s'il s'agit de verres de silice de grande pureté, la faible concentration d'impuretés contribue tout de même à l'induction d'effets non-linéaires de deuxième ordre. La différence dans leur concentration d'impuretés alcalines (sec-

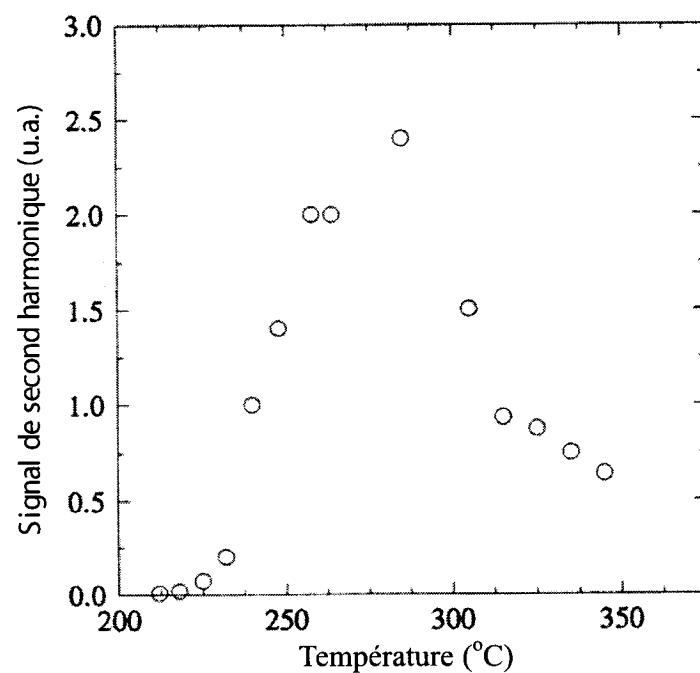


Figure 2.5 : Dépendance du signal de second harmonique à la température de poling [Myers 1995]. Nous constatons qu'une fenêtre optimale se trouve entre 275 et 300 °C.

tion 1.3) est à l'origine de l'amplitude très différente des effets non-linéaires induits. Plus la concentration d'impuretés augmente, plus les effets induits sont importants. Nous pouvons donc nous attendre à un signal de second harmonique supérieur pour l'Infrasil™ lors de la caractérisation optique de l'échantillon. La mesure du signal de second harmonique est détaillée au chapitre 4 et consiste à mesurer en transmission le signal généré à partir d'un signal de pompe traversant l'épaisseur total de l'échantillon polé.

2.2.4.2 Température de poling

MYERS [Myers 1995] a montré que la température optimale de poling thermique se situe entre 250 et 300 °C. La figure 2.5 représente cette fenêtre optimale de poling pour un échantillon de silice commercial du même type que les échantillons utilisés. Rappelons que la principale influence de la température réside dans la mobilité des porteurs de charge positive et donc sur la dynamique de leur diffusion sous l'action du champ électrique appliqué.

La figure 2.5 met également en évidence que sous le seuil du 200 °C, aucun signal de second harmonique n'est généré, ce qui suggère que les cations n'ont alors pas l'énergie d'activation nécessaire pour se déplacer sous l'effet d'un champ électrique.

2.2.4.3 Tension de poling

Le choix de la tension V_p à appliquer se base également sur une étude expérimentale menée par MYERS et al. [Myers 1995] et représentée sur la figure 2.6. Plus la tension appliquée est grande, plus la non-linéarité de deuxième ordre induite est importante. La tension joue un rôle significatif dans le processus d'orientation dipolaire des défauts ou liaisons du matériau [Quiquempois, Godbout & Lacroix 2002]. Le montage élaboré permet d'effectuer le poling thermique sous vide et donc l'application d'une tension plus élevée. La source à notre disposition permet l'application d'une tension jusqu'à 10 kV. Il a été déterminé expérimentalement qu'une même expérience effectuée dans

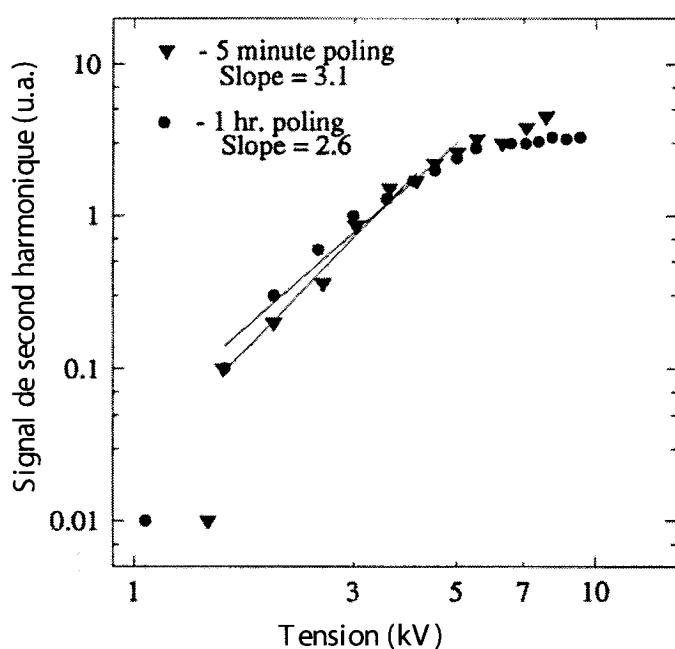


Figure 2.6 : Dépendance du signal de second harmonique à la tension de poling [Myers 1995]. Notons que chaque point de la figure représente un nouvel échantillon.

l'air limiterait la tension appliquée entre 3 et 4 kV.

2.2.4.4 Temps de poling

Une fois la température cible atteinte et avant que la tension soit appliquée, nous maintenons l'échantillon à la température cible durant un certain temps (un temps t_{th}) de manière à stabiliser la température à laquelle l'échantillon est soumis. Une fois la thermalisation complétée, nous débutons la phase de poling thermique en appliquant la tension. Le temps de poling t_p est défini comme la durée où la tension appliquée et la température cible de poling sont maintenues. La figure 2.7 [Pruneri, Samoggia, Bonfrate, Kazansky *et al.* 1999] montre la dépendance du signal de second harmonique en fonction du temps de poling. Nous constatons une grande différence entre un poling thermique fait sous vide et dans l'air. Pour le cas qui nous intéresse, nous observons que plus le temps de poling t_p est court, plus les effets non-linéaires induits semblent importants. La figure 2.8 montre cette fois-ci l'épaisseur d de la couche active en fonction du temps de poling. Le profil est obtenu en mesurant simultanément le signal de second harmonique de l'échantillon polé tout en gravant la surface anodique avec une solution d'acide fluorhydrique [Myers *et al.* 1991]. Les résultats montrent que plus le poling est court, plus la zone de déplétion est mince. Le temps de poling est lié à la dynamique de diffusion des cations et donc indirectement à la concentration d'impuretés des échantillons. Il est donc attendu que le temps de poling ait un effet différent sur un échantillon de SuprasilTM que sur un échantillon d'InfrasilTM. Par ailleurs, plus le temps de poling est court, plus l'effet d'injection de charges peut être réduit.

2.2.4.5 Temps de refroidissement

Avec le montage de poling thermique élaboré, il nous est possible de programmer avec la console de contrôle de la température la descente jusqu'à la température ambiante. Comme nous expérimentons sous vide, le temps de refroidissement du système

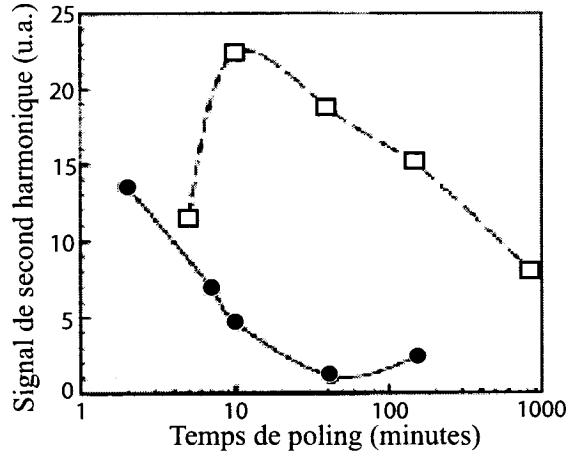


Figure 2.7 : Dépendance du signal de second harmonique au temps de poling [Pruneri *et al.* 1999]. Les points ronds représentent des échantillons polés sous vide et les points carrés représentent des échantillons polés dans l'air. Nous constatons que les temps de poling courts sont à privilégier pour maximiser les effets non-linéaires induits.

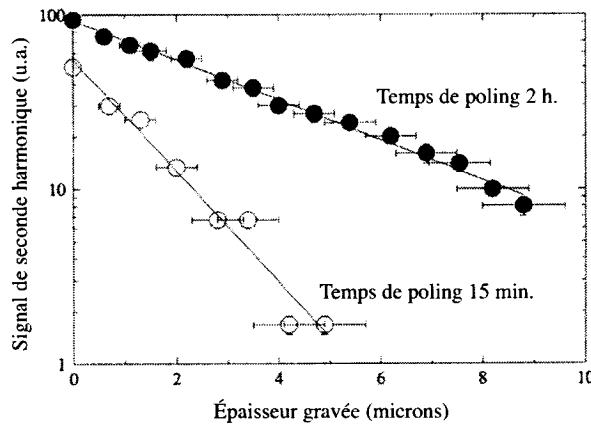


Figure 2.8 : Influence du temps de poling sur l'épaisseur de la couche active [Myers *et al.* 1991]. Les deux échantillons ont été polés à 5 kV, 280 °C. Un temps de poling plus court se traduit par une couche non-linéaire plus mince.

Tableau 2.1 : Paramètres expérimentaux fixés pour le poling thermique des échantillons de SuprasilTM et InfrasilTM.

	Suprasil A	Suprasil B	Infrasil A
Température de poling T_{cp}	300°C	300°C	300°C
Temps de thermalisation t_{th}	15 min	15 min	15 min
Tension de poling V_p	8 kV	8 kV	8 kV
Temps de poling t_p	30 min	0 min	0 min
Temps de refroidissement t'_d	30 min	30 min	30 min
Épaisseur	1200 μ m	1200 μ m	1200 μ m

est alors plus long qui si nous faisions l'expérience dans l'air. C'est le compromis à faire pour nous permettre une tension appliquée supérieure. Le temps de refroidissement t_d de l'échantillon après sa polarisation est défini sur la figure 2.4 comme le temps d'atteinte de la température ambiante. Or, comme nous avons pu le constater sur la figure 2.5, la véritable température cible à atteindre lors du refroidissement est 200°C. Sous le seuil de cette température, nous pouvons considérer que les ions ne sont plus assez mobiles pour se déplacer. De manière à figer la matrice de silice après sa polarisation thermique, nous devons être en mesure de refroidir le plus rapidement possible l'échantillon. À titre de complément à la figure 2.4, nous pouvons donc introduire la variable t'_d qui consiste au temps que prend l'échantillon, partant de la température cible de poling T_{cp} , pour atteindre la température de 200°C. Sous vide, la vitesse de refroidissement de l'échantillon est fonction de la capacité thermique de la monture.

2.2.5 Choix des conditions de poling thermique

Dans le but de maximiser la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre induite dans un verre massif de silice polé, nous tentons d'utiliser, dans la mesure du possible, les valeurs optimales telles que décrites à la section précédente. Nous pouvons résumer notre choix des conditions dans le tableau 2.1.

Bien que l’InfrasilTM polé génère un signal de second harmonique plus important que le SuprasilTM pour des mêmes conditions de poling thermique, nous concentrons surtout nos efforts sur le SuprasilTM dont la composition s’approche de celle des fibres optiques.

Les choix de température et de la tension de poling suivent les valeurs optimales démontrées dans la littérature. Nous étudions le SuprasilTM pour deux temps de poling : 30 minutes et 0 minute. Un temps de poling de 0 minute indique qu’au moment où nous appliquons la tension de 8 kV, nous coupons l’alimentation des cartouches chauffantes. La descente en température n’est donc pas contrôlée par la console.

Pour ce qui est du temps de refroidissement, le temps indiqué dans le tableau correspond au temps non pour atteindre la température ambiante, mais bien pour atteindre le seuil du 200°C. Nous avons testé le temps de refroidissement sous vide de la monture de titane tel qu’illustré à la figure 2.3 ainsi qu’une monture en cuivre d’une version antérieure du montage de poling thermique sous vide. Nous avons alors obtenu un temps de refroidissement t'_d d’environ 30 minutes pour la monture en titane par rapport à 20 minutes pour la monture en cuivre. Compte tenu que l’écart n’est pas significatif et que les supports en titane constituent une amélioration importante au montage surtout au niveau de la pression des électrodes sur l’échantillon plan, nous utilisons pour les manipulations la monture en titane.

2.2.6 Caractéristiques de l’échantillon polé

Il existe plusieurs aspects déterminants dans l’uniformité d’un poling thermique. Les principaux sont le contact entre les électrodes et l’échantillon, la propreté des composantes et la surface des électrodes.

Il est important lors de la préparation d’une expérience de poling thermique de s’assurer du meilleur contact possible entre les électrodes et l’échantillon. Ce contact est déterminant pour le niveau global de signal attendu dans la zone délimitée par

les électrodes. La monture de titane utilisée permet de maximiser l'application d'une pression uniforme sur l'échantillon plan. Par contre, il faut également s'assurer que la surface des électrodes ne soit pas abîmée et que poussière ou saleté ne se dépose pas sur les composantes. Ces facteurs sont difficiles à contrôler étant donné qu'ils sont peu visibles à l'œil lors de la préparation du poling thermique.

Les électrodes de silicium de type *n* sont obtenues d'une gaufre où des sections carrées de 1,2 cm x 1,2 cm sont coupées à l'aide d'une pointe de diamant. Lors de la coupe, il a été observé que certains morceaux de très faibles dimensions se détachent de la gaufre. Ces morceaux de silicium sont susceptibles de rayer la surface des électrodes coupées ou de la gauffre. Ceci se traduit par certaines zones où le signal de second harmonique est significativement inférieur au reste de la zone polée. Il faut donc apporter une attention très particulière lors de la coupe des électrodes et de leur manipulation. La technique utilisée décrite pour obtenir des électrodes de dimensions désirées devrait être améliorée afin de minimiser les irrégularités potentielles de leur surface.

D'autre part, pour qu'il y ait un minimum de poussière et de saleté sur la surface des électrodes et de l'échantillon, un nettoyage à l'acétone et l'iso-propanol est de mise ainsi que la protection des composantes en couvrant celles-ci jusqu'à l'installation finale dans le porte-échantillon.

Après chaque poling thermique, l'uniformité doit être vérifiée à l'aide de la caractérisation optique par génération de second harmonique. L'uniformité doit être bonne sur toute la surface de la zone polée (touchée par les électrodes). La méthode employée pour vérifier l'uniformité d'un poling est la suivante : une fois l'échantillon installé verticalement dans le montage des franges de Maker, le signal de second harmonique est mesuré tout en balayant horizontalement la surface de l'échantillon dans la zone délimitée par les frontières des électrodes. Ce balayage horizontal est effectué pour différentes hauteurs dans la zone polée. La figure 2.9 représente le profil d'un échantillon polé dont le signal de second harmonique n'est pas uniforme

sur une distance d'environ 1,5 mm (par rapport à une largeur totale de l'électrode de 1,2 cm) pour des conditions de poling standards (300°C, 3 kV, 30 minutes). La figure 2.10, quant à elle, montre qu'il est tout de même possible d'obtenir par poling thermique une très bonne uniformité du signal pour la même distance de balayage et pour les mêmes conditions de poling. À noter que les deux échantillons illustrés sur les figures 2.9 et 2.10 possèdent le même niveau de signal et qu'une variation en puissance d'au plus 5% est notée pour le laser utilisé sur le signal de second harmonique. Pour les manipulations de chauffage laser à venir, nous devons avoir une excellente uniformité de poling. Nous considérons qu'une variation d'au plus 5% est tolérable pour les échantillons à traiter par laser CO₂. Dans ces conditions, plusieurs essais ont dû être effectués avant d'en arriver à trois échantillons dont le signal s'avérait suffisamment uniforme même à très courte distance. Le spectre en transmission des échantillons polés retenus se retrouvent en annexe C. Rappelons que la différence de concentration d'impuretés prédit un comportement différent lors du traitement par poling thermique.

D'un point de vue microscopique, nous savons qu'un champ électrique statique E_{dc} est figé au sein de l'échantillon dans la zone de déplétion créée par la migration de charges lors du poling thermique. À la température cible, le porteur positif dont la mobilité est la plus grande, en l'occurrence le sodium (Na⁺) pour la silice utilisée, commence à migrer sous l'effet du champ électrique appliqué, ce qui crée la charge d'espace. Il a été noté par FACCIO [Faccio, Pruneri & Kazansky 2001] que pour un temps de poling thermique supérieur à 5 minutes (temps pour lequel les ions dépassent leur seuil de mobilité minimal), nous ne pouvons plus restreindre l'explication du profil de la non-linéarité au modèle à un seul porteur. Le phénomène d'injection intervient alors et ne peut plus être négligé.

Il est alors admis que pour des temps de poling supérieurs à 5 minutes, des espèces cationiques tels H⁺ et H₃O⁺ présentes à la surface de l'échantillon sont injectées en surface de l'échantillon [An, Fleming & Cox 2004]. De récentes simulations ont

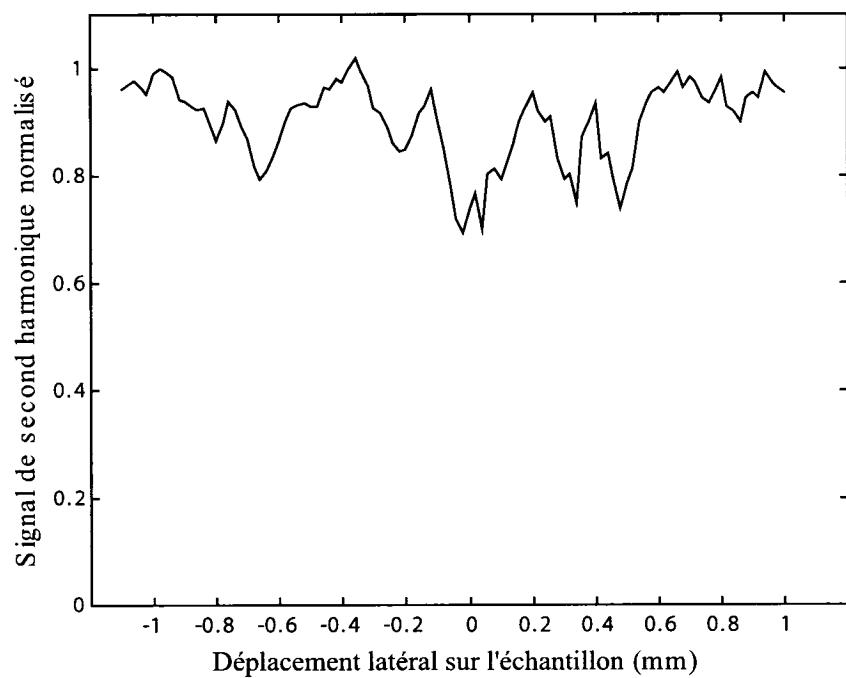


Figure 2.9 : Relevé du signal de second harmonique non uniforme sur une distance de 2 mm d'un échantillon de SuprasilTM polé thermiquement dans des conditions standards.

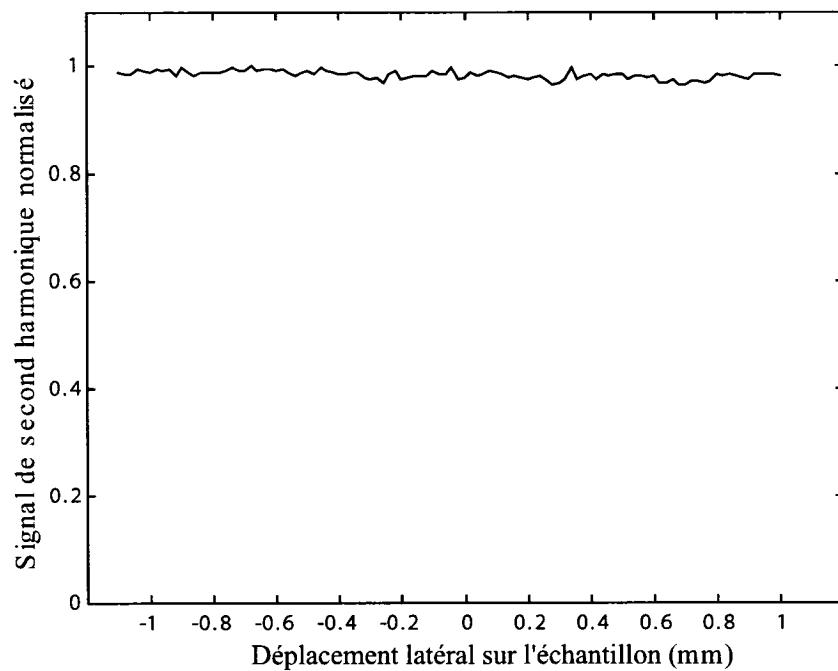


Figure 2.10 : Relevé uniforme du signal de second harmonique sur une distance de 2 mm d'un échantillon de SuprasilTM polé thermiquement dans des conditions standards.

d'ailleurs montrées que la mobilité du deuxième porteur correspond bel et bien à l'ordre de grandeur de la mobilité des entités H^+ et H_3O^+ [Kudlinski, Quiquempois & Martinelli 2005]. Ces entités sont soumises au fort champ électrique induit dans la zone déplétée par le porteur rapide et bien que leur mobilité soit inférieure à des ions tels le sodium, elles migrent plus profondément dans l'échantillon, ne restant plus confinées dans une couche mince près de la surface anodique. Ce mouvement se traduit par un déplacement plus en profondeur de la couche non-linéaire. Il est donc attendu que plus le temps de poling est long, plus la couche non-linéaire est enterrée et nous ne pouvons expliquer le profil de la non-linéarité que si nous passons à un modèle à plusieurs porteurs impliquant des charges injectées à la surface et migrant sous l'effet du champ statique E_{dc} .

Tel que montré à la figure 2.1, le champ électrique, en l'absence d'injection de charges, décroît linéairement et son maximum se trouve à la surface anodique et vaut [Godbout 2000] :

$$|E_{dc_{max}}| = \frac{c_0 e}{\epsilon} d \quad (2.4)$$

où c_0 est la concentration d'ions potentiellement mobiles, e la charge élémentaire, ϵ étant la permittivité du matériau et d l'épaisseur de la couche active (figure 2.1). Cette épaisseur peut se déduire de la relation suivante [Godbout 2000] :

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon V_p}{c_0 e}} \quad (2.5)$$

Nous constatons que l'épaisseur de la couche de déplétion est fonction de la tension appliquée et de la concentration d'impuretés mais ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon, à condition que celle-ci soit grande devant l'épaisseur de la couche non-linéaire. Ainsi, pour une tension appliquée donnée, nous nous attendons à une couche plus épaisse pour le SuprasilTM que pour l'InfrasilTM. Pour des conditions de poling standards (300°C, 3 kV, 30 minutes), le SuprasilTM a typiquement une épaisseur de

couche active de l'ordre de $25 \mu\text{m}$, tandis que l'épaisseur pour l'InfrasilTM tourne aux environs de $10 \mu\text{m}$ [Godbout 2000].

Quant au profil de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre, nous pouvons représenter un modèle simplifié pour le SuprasilTM et l'InfrasilTM respectivement sur les figures 2.11 et 2.12 où L est l'épaisseur de l'échantillon. Le type de profil triangulaire est consistant avec le modèle à un porteur. Si nous augmentons le temps de poling et donc le phénomène d'injection de charges, le profil de la non-linéarité tend plutôt à s'aplatir [Kudlinski, Martinelli & Quiquempois 2004].

Nous observons pour le SuprasilTM un poling de volume, bien qu'il soit faible par rapport à celui se trouvant dans la couche de déplétion. Ce poling volumique dans les échantillons d'InfrasilTM est difficilement observable. Le poling volumique peut s'expliquer par le fait qu'après le retrait des électrodes, nous devons avoir obligatoirement :

$$\int_0^L Edz = 0 \quad (2.6)$$

Une explication complémentaire de ce phénomène peut résider dans la concentration d'impuretés OH. Tel qu'il a été mentionné à la section 1.3, les verres de SuprasilTM possèdent plus de 100x plus de groupements OH que les verres d'InfrasilTM. Ces groupements susceptibles de s'orienter sous l'effet du champ électrique appliqué peuvent contribuer à briser la symétrie dans tout le volume de la matrice de silice [Bernage, Martinelli, Niay, Quiquempois *et al.* 2000]. La forme triangulaire du profil du $\chi^{(2)}$ pour les deux types d'échantillon est une représentation théorique. Dans la pratique, le profil dans la zone de déplétion peut être sensiblement différent et constitué d'une combinaison de profils rectangulaires et triangulaires. La caractérisation optique des échantillons par la méthode des franges de Maker permet d'obtenir le profil du $\chi^{(2)}$. Nous nous attardons sur la caractérisation optique au chapitre 4.

Finalement, dans la mesure où le mécanisme principalement responsable de l'apparition des effets non-linéaires dans les verres de silice amorphes lors d'un poling ther-

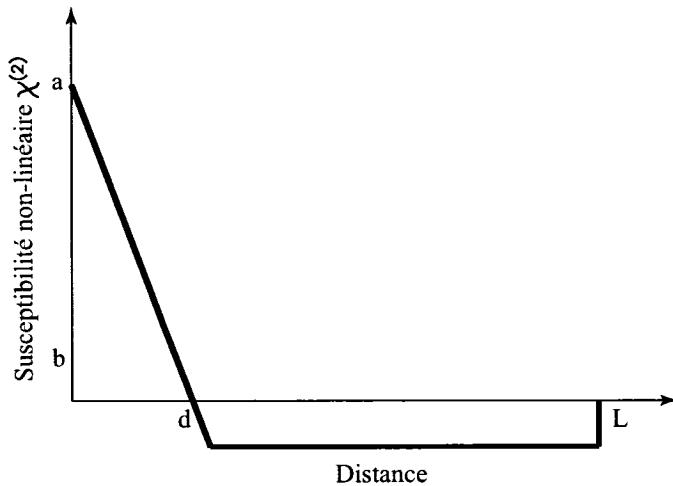


Figure 2.11 : Profil schématisé du $\chi^{(2)}$ pour un échantillon de SuprasilTM polé thermiquement. Nous constatons, en plus d'une polarisation dans la zone de déplétion, une polarisation de volume. Dans le cas du SuprasilTM, l'épaisseur d vaut environ 25 μm pour des conditions standards de poling thermique.

mique est la migration d'impuretés alcalines, nous savons que la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre $\chi^{(2)}$ maximale induite par poling thermique se limite à une valeur d'environ 0,6 pm/V, valeur qui n'est pas encore suffisante pour en tirer des applications technologiques intéressantes. Outre la migration de charges, l'orientation dipolaire pourrait contribuer à induire des effets non-linéaires plus importants dans la silice, ce qui nous permettrait d'atteindre notre objectif de $\chi^{(2)}$ de 1 pm/V. En effet, il est bien connu que l'orientation dipolaire joue un rôle important dans l'induction d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ élevée (jusqu'à 10 pm/V) par l'orientation d'entités hyperpolarisables notamment créées par insolation UV de verres de silice et en présence d'un champ électrique appliqué [Quiquempois 1999].

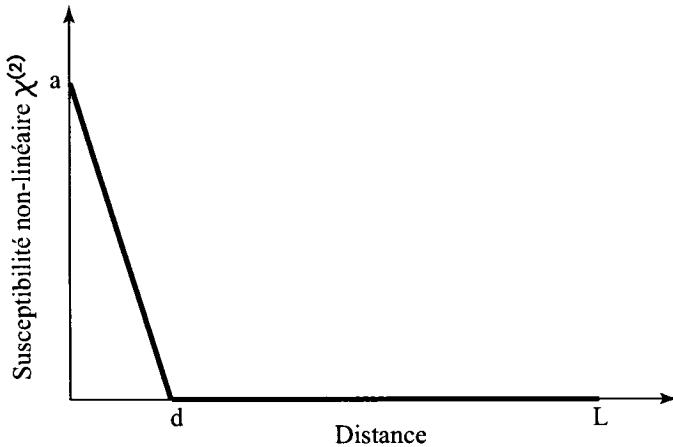


Figure 2.12 : Profil schématisé du $\chi^{(2)}$ pour un échantillon d' Infrasil™ polé thermiquement. La polarisation induite est localisée dans la zone de déplétion. Dans le cas de l'Infrasil™, l'épaisseur d vaut environ $10 \mu\text{m}$ pour des conditions standards de poling thermique.

2.3 Orientation dipolaire par traitement laser

La caractérisation optique par franges de Maker de verres de silice polés thermiquement met en évidence la prédominance de la migration de charges alcalines, responsable de la création d'une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre. Par contre, les mesures de caractérisation optique ne peuvent nous fournir la certitude qu'une orientation dipolaire est bel et bien présente dans la couche active et contribue à amplifier significativement les effets non-linéaires induits par poling thermique. Le poling thermique permet donc de briser en partie la symétrie de la silice amorphe par la migration d'impuretés, mais il nous faut faire réagir davantage le réseau de tétraèdres pour induire une susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ supérieure en vue d'applications technologiques aux fibres optiques. L'orientation dipolaire est la façon choisie pour tenter d'atteindre cet objectif. Parmi les entités hyperpolarisables dans la silice, nous retrouvons les liens $\equiv\text{Si-OH}$, les atomes pendants chargés $\equiv\text{Si-}$

O^- et autres centres de défauts chargés. Cependant, la proportion de ces défauts est limitée considérant le type de silice utilisé bien qu'une concentration importante serait favorable au processus de poling thermique. Par exemple, nous ne retrouvons que très peu d'entités $\equiv\text{Si-OH}$ dans les verres d'**InfrasilTM** alors que nous retrouverons davantage d'atomes pendants d'oxygène dont la proportion est associée à celle des impuretés alcalines dans le verre.

Nous proposons dans le cadre de ce projet d'effectuer le traitement laser des verres de silice polés thermiquement dans le but de générer une orientation dipolaire importante dans la couche active non-linéaire. En vue d'une modification de l'arrangement des atomes de la matrice de silice, nous devons porter une attention particulière aux conditions et paramètres expérimentaux.

Nous avons exploré dans le chapitre 1 les différences et ressemblances entre la structure et les propriétés du quartz et de la silice amorphe. Tous deux sont constitués des mêmes tétraèdres SiO_4 , mais nous observons une distribution étendue des angles Si-O-Si pour la silice amorphe. De ce fait, les déformations locales peuvent être plus importantes dans la structure amorphe que dans la structure cristalline où l'angle des liaisons Si-O-Si est constant. À cet fin, nous utilisons deux hypothèses de travail permettant de fournir aux liaisons Si-O-Si les conditions propices à une modification angulaire en vue d'une orientation dipolaire sous l'application d'un champ électrique.

D'abord, tel que constaté à la section 2.2.4.2, une fenêtre optimale du poling thermique se situe vers 300°C . Cette température, plus précisément 548 K, correspond en fait à une transition entre deux phases métastables du SiO_2 , de l' α -cristoballite au β -cristoballite. Nous pourrions donc nous attendre à une autre fenêtre optimale à plus haute température. Nous savons que le α -quartz est sujet à une transition allotropique à 846 K où le degré de symétrie augmente sans bris des liaisons tel que décrit à la section 1.2.1.1. Considérant le modèle de RANDALL cherchant à représenter la silice amorphe et suggérant qu'une structure cristalline existe à courte échelle au sein de la silice, nous pouvons tenter d'atteindre par chauffage laser cette température de

manière à favoriser la réorientation des liens atomiques sans pour autant les briser. Le réarrangement de ces liens doit permettre de faire perdre à la matrice de silice sa centrosymétrie.

Cette température de 846 K peut être atteinte avec différents lasers. Par contre, le laser CO₂ (10,6 μm) correspond à une longueur d'onde de résonance des unités tétraédriques (liens Si-O), tel que constaté sur les figures 1.5 et 1.6. L'effet combiné de la résonance de la matrice où davantage de liaisons volumiques sont susceptibles de s'orienter et de la température de 846 K pourrait être suffisant pour amplifier les effets non-linéaires dans un échantillon de silice polé thermiquement par orientation dipolaire. Cette amplification visée de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre par orientation dipolaire doit évidemment être supportée par un champ électrique. Or, lors du traitement par poling thermique, la migration des impuretés induit un champ électrique statique E_{dc} dans la zone de déplétion où ce champ électrique, de l'ordre de 10⁸ V/m, est maximal à la surface de l'échantillon.

Ainsi, nous pouvons atteindre par laser CO₂ le chauffage local de la surface anodique de l'échantillon à une température de 846 K. Le chauffage local permet d'ailleurs d'obtenir un gradient de température important afin de limiter la mobilité des ions ayant initialement migrés lors du poling thermique et ainsi conserver un champ électrique statique important dans la couche non-linéaire. Nous nous attardons dans le prochain chapitre au traitement par laser CO₂ d'échantillons de silice polés thermiquement.

Chapitre 3

Chauffage par laser CO₂

Nous avons vu au chapitre précédent qu'une fois le poling thermique réalisé, une zone non-linéaire, caractérisée par un champ électrique statique figé, apparaît au sein de l'échantillon. Considérant que la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre induite par le poling thermique n'est pas réellement compétitive face aux matériaux cristallins pour en tirer des applications technologiques intéressantes, l'objectif est d'amplifier significativement les effets non-linéaires ainsi créés dans la matrice de silice. Le moyen envisagé au cours de ce projet est le chauffage local par laser CO₂ de la surface anodique des échantillons de silice ayant des conditions de poling prédéterminées. Le présent chapitre s'attarde à décrire le processus de chauffage par laser CO₂ de lames de silice où nous allons porter une attention particulière aux conditions expérimentales du chauffage.

Dans un premier temps, une description sommaire est faite de l'interaction laser-matière qui nous amène à résoudre analytiquement l'équation de la chaleur permettant d'avoir un aperçu de la distribution de température dans un échantillon de silice pour une puissance injectée et taille de faisceau donnée. Nous enchaînons ensuite en décrivant la configuration choisie du chauffage laser pour viser la température cible de 846 K. Il faut rappeler que cette température correspond à une transition allotropique où le quartz gagne un centre d'inversion. Compte tenu des ressemblances

connues à très courte échelle entre le quartz et la silice, nous pourrions nous attendre à une réaction de la silice à cette même température. Nous nous attardons finalement sur le montage expérimental et la procédure utilisés pour effectuer le chauffage des échantillons par laser CO₂.

3.1 L'interaction laser-matière

Nous survolons dans cette section les différents phénomènes de transport de la chaleur impliqués lors d'une interaction laser-matière. La résolution analytique de l'équation de la chaleur permet d'avoir une idée de la température surfacique de la silice lors de conditions expérimentales prédéterminées.

3.1.1 Phénomènes de transport de la chaleur

Dès qu'un gradient de température existe, trois phénomènes de transport de la chaleur peuvent intervenir : la convection, la conduction et la radiation. Nous allons brièvement les explorer.

3.1.1.1 Convection thermique

La convection thermique est le phénomène par lequel la chaleur est transportée par le mouvement de la matière à l'intérieur d'un fluide entre zones de densités différentes. Ce type de transport de la chaleur ne s'applique pas à proprement parler aux milieux solides puisqu'il requiert que les molécules excitées soient libres de se déplacer à travers le milieu. Nous ne considérons donc pas le processus de convection thermique dans notre problématique actuelle. Pour augmenter l'efficacité du transfert de chaleur, la convection est souvent combinée avec la conduction thermique.

3.1.1.2 Conduction thermique

Le transfert de la chaleur par la conduction thermique s'effectue sans transfert de matière : les molécules de plus grande énergie cinétique transfèrent leur énergie thermique aux molécules voisines ayant moins d'énergie cinétique par collisions directes. Nous pouvons définir le courant thermique par la première loi de Fourier comme étant [Varshneya 1994] :

$$I_{\text{thermique}} = -K\nabla T \quad (3.1)$$

Le paramètre K , appelé la conductivité thermique, est défini comme la quantité d'énergie transmise par unité d'aire et de temps à travers un corps en présence d'une unité de gradient de température. Le signe négatif signifie un flux positif de chaleur vers les plus basses températures. Notons que la conduction thermique est possible dans tous les types de milieux : solide, liquide et gazeux.

3.1.1.3 Radiation

Contrairement à la convection et à la conduction thermique, la radiation thermique n'a pas besoin de milieu pour transferer efficacement la chaleur. S'il existe un gradient de température, tous les matériaux irradient de l'énergie thermique en rapport à leur température sous forme d'ondes électromagnétiques principalement du spectre infrarouge. La puissance irradiée (noté en Watts) est proportionnelle à la température en puissance quatre [Helebrant, Buerhop & Weibmann 1993] :

$$Q_{\text{radiation}} = \varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4)A \quad (3.2)$$

avec A l'aire de la zone irradiante, T_0 est la température initiale du matériau, ε , l'émissivité normalisée du matériau considérant qu'un matériau réel réfléchit et transmet une partie de l'énergie et σ la constante de Stefan-Boltzmann valant $5,67 \cdot 10^{-8}$ $\text{W/m}^2\text{K}^4$. L'émissivité normalisée dépend habituellement de la température et de la longueur d'onde.

3.1.2 Réflexion à l'interface

Étant donné la grande absorption à la longueur d'onde de $10,6 \mu\text{m}$, il nous faut considérer le coefficient de réflexion à l'interface air-silice lors du chauffage par laser CO_2 . La réflectivité (coefficient de Fresnel) d'une onde à incidence normale et polarisée dans le plan d'incidence (cas du laser CO_2 utilisé) vaut :

$$|r|^2 = \left| \frac{n_{\text{air}} - n_{\text{silice}}}{n_{\text{air}} + n_{\text{silice}}} \right|^2 \quad (3.3)$$

Considérant un indice de réfraction approximatif de 2,179 pour la silice déduite de la figure 1.5, nous trouvons une réflectivité d'environ 14% pour une longueur d'onde de $10,6 \mu\text{m}$. Nous considérons ici une réflectivité constante alors qu'elle est en toute rigueur fonction de la température. Lors du chauffage par laser CO_2 , il faudra donc injecter 14% plus de puissance pour tenir compte de la partie réfléchie à la surface de l'échantillon.

3.1.3 Équation de la chaleur et approximations

Pour étudier la diffusion de la chaleur, nous devons inévitablement passer par l'équation de la chaleur qui est [Neto & Lima 1994] :

$$\rho(T)C_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot [K(T)\nabla T] + S \quad (3.4)$$

Où ρ est la densité du matériau, C_p la chaleur spécifique, K la conductivité thermique et S la fonction source. Nous avons une équation 3D où tous les paramètres dépendent a priori de la température. Dans le but de simplifier grandement les calculs, nous considérons en première approximation ces paramètres constants pour obtenir la température lors du chauffage par laser. Avant d'en arriver à ces paramètres, élaborons sur les caractéristiques de la fonction source S de l'équation.

3.1.3.1 Fonction source S

La fonction source S représente la distribution gaussienne du faisceau du laser CO₂ et s'exprime de la façon suivante :

$$S(x, y, z = 0) = I_0 \exp \left[\frac{-(x^2 + y^2)}{a^2} \right] \quad (3.5)$$

où a est le rayon du faisceau. Comme le coefficient d'absorption α de la silice à cette longueur d'onde (10,6 μm) est très grand, presque toute l'énergie est absorbée à l'intérieur d'une couche très mince près de la surface ($\sim 3\mu\text{m}$). Pour une durée d'interaction de l'ordre de la seconde, la longueur d'absorption est très faible par rapport à la longueur de diffusion thermique d . En effet, nous savons que [Helebrant *et al.* 1993] :

$$d \approx \sqrt{4t \frac{K}{\rho C_p}} \quad (3.6)$$

Avec $t=1$ s, K de l'ordre de 2,2 W/mK et ρC_p de l'ordre de $2,3 \cdot 10^{-6}$ J/m³K, nous trouvons une longueur de diffusion de 3,8 mm. La longueur de diffusion est donc environ 1000 fois supérieure à la longueur d'absorption (de l'ordre de 3 μm) si bien que nous pouvons considérer la source S comme un point source surfacique.

3.1.3.2 Densité ρ

Nous savons que la densité d'un matériau est inversement proportionnelle à son volume. Comme le volume d'un matériau dépend de sa capacité à prendre de l'expansion lorsqu'il est chauffé, nous pouvons poser que le changement de densité considérant une augmentation ΔT de température est donné par [Varshneya 1994] :

$$\Delta\rho = -3\alpha_T\Delta T \quad (3.7)$$

où α_T est le coefficient linéique d'expansion thermique du matériau. Considérant un coefficient $4,8 \cdot 10^{-7}\text{K}^{-1}$ et une augmentation de 1500 K, nous obtenons une variation

de densité de l'ordre de 10^{-3} ce qui est pour ainsi dire négligeable. Nous pouvons donc considérer la densité constante dans l'équation de la chaleur.

3.1.3.3 Chaleur spécifique C_p

Selon Sharp [Sharp & Moore 1958], la dépendance en température de la chaleur spécifique pour la silice (applicable pour nos échantillons de HeraeusTM) peut être approximée par :

$$C_p(T) = \frac{A[B \cdot (T - 273)^2 + C \cdot (T - 273) + D]}{[E \cdot (T - 273) + 1]^2} \quad (3.8)$$

où la température T est en Kelvin et :

$$\begin{aligned} A &= 4178 \\ B &= 7,519 \times 10^{-7} \\ C &= 10,3 \times 10^{-4} \\ D &= 0,176 \\ E &= 1,46 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

En utilisant les valeurs des chaleurs spécifiques moyennes pour les échantillons utilisés, nous trouvons un écart d'environ 25% pour une plage de 1175 K. Cet écart n'est pas significatif par rapport à l'écart important qui survient lors de la transition vitreuse T_g où l'augmentation d'entropie permet un temps de réarrangement des molécules plus court. Nous considérons la chaleur spécifique constante.

3.1.3.4 Conductivité thermique K

Si nous développons le terme de droite de l'équation de la chaleur contenant le paramètre de la conductivité thermique K , nous obtenons :

$$\nabla \cdot [K(T) \nabla T] = \nabla K(T) \cdot \nabla T + K(T) \nabla^2 T \quad (3.9)$$

Dans le cas où la conductivité thermique indépendante de la température, seul le terme $K\nabla^2T$ est conservé. Nous devons donc vérifier que le terme $\nabla K(T) \cdot \nabla T$ est négligeable par rapport au terme $K\nabla^2T$. Pour faire l'étude, il faut poser l'allure mathématique de la distribution de température et de celle de la conductivité thermique. La conductivité thermique K peut s'exprimer de la façon suivante [Buerhop & Weibmann 1996] :

$$K(T) = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad (3.10)$$

où, pour le type de silice utilisé, nous avons [HeraeusTM 2001] :

$$A = 0,8967 \text{ W/mK}$$

$$B = 1,3319 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$$

$$C = 1,0303 \times 10^{-7} \text{ W/mK}^3$$

Quant à la température, comme l'absorption est très forte, il est logique d'associer a priori la température (1D) à une distribution de Beer-Lambert de la forme $T = T_0 e^{-\alpha z}$. Comme $\nabla K(T) \cdot \nabla T = \frac{dK}{dT} \cdot (\nabla T)^2$, il nous faut comparer $(B+2CT) \cdot T_0^2 \alpha^2 e^{-2\alpha z}$ déduit de $\nabla K(T) \cdot \nabla T$ et $(A+BT+CT^2) \cdot T_0 \alpha^2 e^{-\alpha z}$ associé à $K\nabla^2T$. Nous déduisons facilement, considérant la valeur de α donnée à la section 1.3.2.1, $z \rightarrow 0$ et une température type de 1000 K, que le terme $\nabla K(T) \cdot \nabla T$ n'est pas négligeable par rapport au terme $K(T)\nabla^2T$ si bien qu'il est **faux** de dire que la dépendance en température de la conductivité thermique est négligeable. Pour les échantillons de SuprasilTM et d'InfrasilTM utilisés, la dépendance de la conductivité thermique K est décrite à la figure 3.1 [HeraeusTM 2001]. Pour une température de 846 K, la conductivité thermique est d'environ 2,2 W/Km.

3.1.4 Résolution analytique de l'équation de la chaleur

La présente section expose la résolution analytique de l'équation de la chaleur en régime permanent en tenant compte de certaines approximations. Parmi ces approximations, nous supposons une conductivité thermique K constante en température.

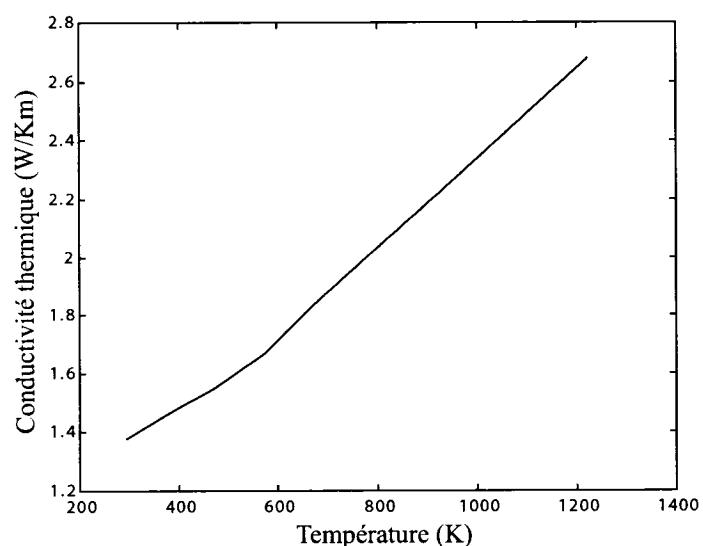


Figure 3.1 : Dépendance en température de la conductivité thermique du SuprasilTM et de l'InfrasilTM

Le principal mécanisme responsable du transfert de la chaleur, comme le met en évidence l'équation 3.4, est la conduction thermique. Avant d'effectuer le calcul analytique par la méthode de Green, un calcul simple nous permettrait de comparer l'amplitude du courant thermique associé à la conduction thermique et l'énergie dissipée par le processus de radiation.

3.1.4.1 Amplitude du processus de radiation

Dans un premier temps, nous pouvons exprimer l'équation 3.2 sous la forme suivante :

$$\frac{Q_{\text{radiation}}}{A} = \varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4) \quad (3.11)$$

En remplaçant les valeurs données à la section 3.1.1.3 et considérant une température de 846 K, nous obtenons une intensité de radiation de l'ordre de $3 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$. Quant à la densité de courant thermique, nous pouvons évaluer son ordre de grandeur en considérant que toute l'énergie est absorbée sur sa longueur d'absorption soit environ une distance de $3 \mu\text{m}$. Tenant compte d'une température maximale de 846 K, d'une conductivité thermique moyenne K de $2,2 \text{ W/mK}$, nous obtenons :

$$I_{\text{thermique}} = -K\nabla T \simeq -2,2 \times \frac{-846}{3 \cdot 10^{-6}} \simeq 6 \cdot 10^8 \text{ W/m}^2 \quad (3.12)$$

En comparant les ordres de grandeur, nous pouvons donc négliger l'effet de la radiation et considérer la conduction thermique comme le mécanisme prédominant de transfert de la chaleur.

3.1.4.2 Méthode de Green

Pour résoudre analytiquement l'équation 3.4, nous profitons du fait qu'il s'agit d'une équation différentielle partielle non-homogène (très similaire à l'équation de Poisson non-homogène) pour appliquer la méthode de la fonction de Green. Sachant que \vec{r}_1 représente le vecteur partant de l'origine jusqu'au point de température T et \vec{r}_2

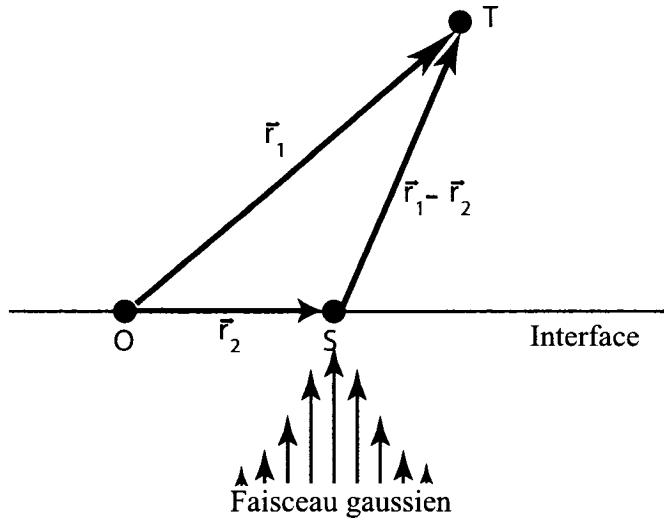


Figure 3.2 : Référentiel de la fonction de Green.

celui allant jusqu'au point source (figure 3.2), nous avons comme solution à l'équation non-homogène en régime permanent [Arfken & Weber 1995] :

$$T(\vec{r}_1) = \frac{1}{K} \int \frac{1}{4\pi |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} S(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (3.13)$$

où la fonction de Green est donnée par $G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{4\pi|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ et la fonction point source par $S(\vec{r}_2) = I_0 \exp\left(-\frac{|\vec{r}_2|^2}{a^2}\right)$.

$T(\vec{r}_1)$ est en fait une variation de température. Comme les températures prévues risquent d'être beaucoup plus élevées que la température de la pièce (il n'y a pas de pré-chauffage de l'échantillon), nous conservons cette notation. Pour simplifier grandement les calculs, nous pouvons écrire l'équation de la façon suivante :

$$T(\vec{r}_1) = \frac{1}{K} \mathcal{F}^{-1}\{\tilde{G} \cdot \tilde{S}\} \quad (3.14)$$

\tilde{G} et \tilde{S} étant respectivement les transformées de Fourier spatiale en 3D de la fonction de Green et de la fonction source. Connaissant la propriété de la fonction de Green

$\nabla^2 G = -\delta(\vec{r})$, nous déduisons facilement sa transformée de Fourier :

$$\tilde{G} = \frac{1}{k^2} \quad (3.15)$$

En utilisant la base des coordonnées cylindriques ($r^2 = x^2 + y^2$, θ , z), nous obtenons pour la transformée de Fourier de la fonction source :

$$\tilde{S} = \frac{I_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\frac{-(x^2 + y^2)}{a^2}\right] \exp[i(k_x x + k_y y)] dx dy \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{I_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\left(\frac{x^2}{a^2} - ik_x x\right)\right] dx \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\left(\frac{y^2}{a^2} - ik_y y\right)\right] dy \\ &= \frac{I_0}{2\pi} a^2 \pi \exp\left[\frac{-(k_x^2 + k_y^2)a^2}{4}\right] \\ &= \frac{I_0}{2} a^2 \exp\left[\frac{-k_r^2 a^2}{4}\right] \end{aligned} \quad (3.17)$$

En regroupant les termes, nous devons donc résoudre l'équation suivante :

$$T(r, z) = \frac{1}{K} \mathcal{F}^{-1} \left[\frac{1}{2} I_0 \frac{a^2}{k_r^2 + k_z^2} \exp\left(\frac{-k_r^2 a^2}{4}\right) \right] \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} 2K} I_0 a^2 \int_{k_z=-\infty}^{+\infty} \int_{k_r=0}^{+\infty} \int_{\theta_k=0}^{2\pi} \exp\left(-\frac{a^2 k_r^2}{4}\right) \\ &\quad \times \frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})}{k_r^2 + k_z^2} k_r dk_r dk_z d\theta_k \end{aligned} \quad (3.19)$$

Or, nous avons $\vec{k} \cdot \vec{r} = k_r r \cos(\theta_k - \theta_r) + k_z z$ où θ_k est l'angle que fait le vecteur \vec{k} avec l'axe des x et θ_r celui que fait le vecteur \vec{r} avec le même axe. En substituant, nous obtenons :

$$\begin{aligned} T(r, z) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2} 2K} I_0 a^2 \int_{k_z=-\infty}^{+\infty} \int_{k_r=0}^{+\infty} \int_{\theta_k=0}^{2\pi} \exp[-ik_r r \cos(\theta_k - \theta_r)] d\theta_k \\ &\quad \times \frac{\exp\left(\frac{-a^2 k_r^2}{4} - ik_z z\right)}{k_r^2 + k_z^2} k_r dk_r dk_z \end{aligned} \quad (3.20)$$

En posant $\theta = \theta_k - \theta_r$ et sachant que $\int_{\theta=0}^{2\pi} \exp(-ik_r r \cos \theta) d\theta = 2\pi J_0(k_r r)$, nous réduisons l'équation à :

$$T(r, z) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}K} I_0 a^2 \int_0^{+\infty} J_0(k_r r) k_r \exp\left(-\frac{a^2 k_r^2}{4}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-ik_z z)}{k_r^2 + k_z^2} dk_z dk_r \quad (3.21)$$

En résolvant la deuxième intégrale par rapport à dk_z , nous trouvons comme solution de l'équation non-homogène :

$$T(r, z) = \frac{\sqrt{\pi} I_0 a^2}{(2)^{3/2} K} \int_0^{+\infty} J_0(k_r r) \exp\left(\frac{-a^2 k_r^2}{4} - k_r z\right) dk_r \quad (3.22)$$

Notons que la solution vaut pour un “point” source rayonnant dans tout l'espace 3D. Comme l'échantillon n'occupe que le demi-espace 3D, il ne faut considérer que la demi-puissance. De l'équation 3.22, nous déduisons que le rayon a détermine le gradient de température de la distribution et l'amplitude de la température est influencée à la fois par la puissance incidente et le rayon du faisceau. Il est possible de faire la correspondance entre la quantité a de l'équation 3.22 et la quantité w connue sous le nom de waist du faisceau par la relation $a = \frac{w}{\sqrt{2}}$. Lors des mesures de tailles de faisceau d'un laser, nous mesurons le paramètre de waist w . Il faudra donc considérer ces éléments lors des calculs. Considérant les approximations faites, la température obtenue par ce calcul est attendue plus élevée que la température réelle considérant que nous négligeons l'effet de la température sur plusieurs paramètres et phénomènes dont la radiation, la conductivité thermique K et la réflectivité que nous pouvons par contre corriger par un facteur tel que mentionné précédemment.

Considérant l'incertitude résidant dans l'évaluation de la température surfacique, nous pouvons facilement adapter la méthodologie expérimentale. Une avenue intéressante serait d'effectuer un chauffage par laser selon une plage étendue et prédéfinie de températures couvrant avec certitude la température visée de 846 K. En fonction des résultats obtenus après chauffage laser et caractérisation optique, des calculs plus poussés de la distribution de température pourront être effectués.

En complément à la distribution de température calculée et donnée par l'équation 3.22, il existe une façon de s'affranchir de la dépendance en température de la conductivité thermique par un simple changement de variable. Il est effectivement possible de résoudre l'équation de la chaleur en effectuant la transformation de KIRCHHOFF suivante [Degorce, Gillet, Magny & Meunier 2005] :

$$T(r, z) = \int_{T_\infty}^{T_{\text{réelle}}} \frac{K(T_{\text{réelle}})}{K(T_\infty)} \quad (3.23)$$

où T_∞ est la température ambiante et $T(r, z)$ est la température de Kirchhoff d'une couche absorbante qui peut être calculée en développant $K(T)$ en série de puissance telle que donnée par l'équation 3.10. La température réelle $T_{\text{réelle}}$ peut donc être obtenue en résolvant l'équation de la chaleur considérant la transformation de KIRCHHOFF. La figure 3.3 illustre le lien entre la température réelle ainsi obtenue en corrigeant la température obtenue par la résolution analytique de l'équation de la chaleur.

3.1.4.3 Régime permanent

Comme les calculs ont été effectués pour le régime permanent, il est important de déterminer le temps nécessaire, lorsque nous chauffons l'échantillon de silice par laser CO₂, pour atteindre l'état stationnaire. Dans cette situation, l'apport de la source équivaut au courant thermique.

Un moyen simple d'évaluer en première approximation ce temps d'atteinte du régime permanent serait d'étudier le cas $t = 0$ où il n'y a que la source qui contribue à l'apport en énergie. À ce moment précis, nous avons $\nabla^2 T = 0$. Ainsi, en considérant les différents paramètres indépendants de la température, l'équation de la chaleur (1.1) se réduit à :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = S \quad (3.24)$$

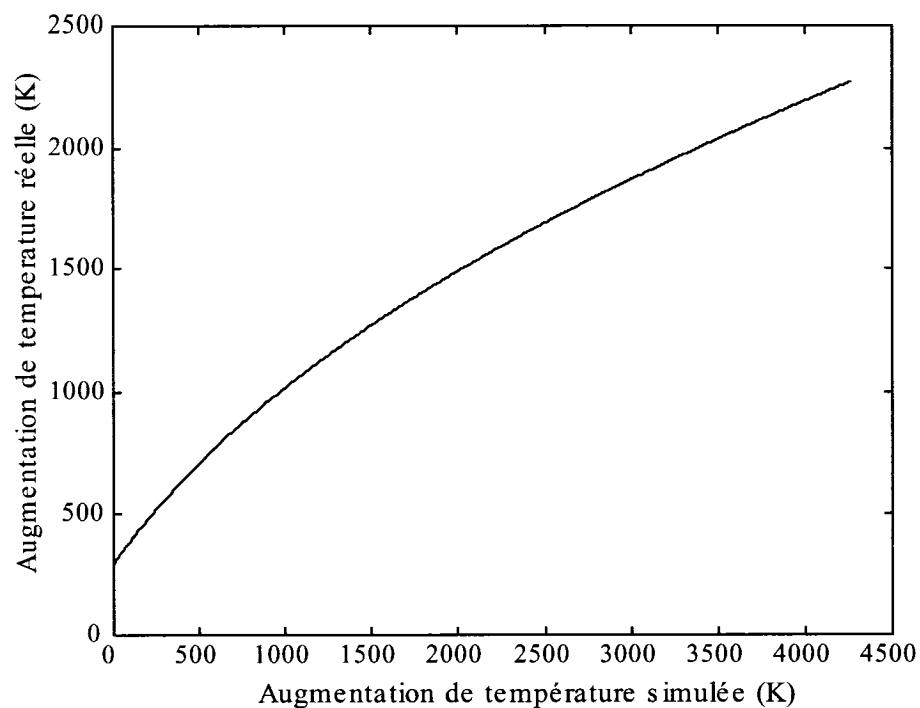


Figure 3.3 : Relation entre l'augmentation de température réelle et l'augmentation de température simulée obtenue par la résolution analytique de l'équation de la chaleur pour une conductivité constante en température.

ou bien

$$\rho C_p \frac{\Delta T}{\Delta t} = S \quad (3.25)$$

avec la fonction source $S = \frac{P}{\pi w^2 \alpha}$. ΔT est l'augmentation de température, ρ la densité du matériau, C_p la chaleur spécifique, P la puissance injectée (en Watts), w le waist du faisceau laser et α le coefficient d'absorption. Cette équation donne le temps (ou la durée) nécessaire pour éléver la température en surface de ΔT . Cependant, ce temps est inférieur au temps réel que prendra le système pour atteindre le régime stationnaire étant donné que le processus de conduction thermique intervient rapidement de manière à ramener l'équilibre thermodynamique. Nous remarquons que la fonction source S se définit ici comme une source volumique où la contribution en z se limite à l'absorption. En substituant les valeurs types, nous obtenons :

$$\Delta t = 0,13 \text{ ms}$$

Il faut donc chauffer un temps bien supérieur à cette valeur afin de s'assurer que nous nous trouvons bien en régime permanent.

3.2 Le chauffage

Le but du chauffage par laser CO₂ d'un échantillon préalablement polé thermiquement est simple : atteindre une température cible de 846 K en surface de la zone active où le champ statique figé E_{dc} est maximal. La température cible atteinte combinée à la résonance du système et au champ électrique figé pourraient favoriser, rappelons-le, l'orientation dipolaire dans la zone de déplétion et ainsi induire une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre encore plus grande.

3.2.1 Configuration du chauffage par laser

Le chauffage par laser CO₂ d'un échantillon de silice polé thermiquement doit se faire en s'assurant que les effets non-linéaires induits lors du poling thermique ne

soient pas détruits et donc, que nous maintenions le champ électrique E_{dc} figé le plus élevé possible. En effet, pour tendre vers un équilibre thermique lors du chauffage par laser, la chaleur tend à diffuser en profondeur dans l'échantillon. Considérant le processus de migration de charges comme étant le processus prédominant responsable de l'apparition des effets non-linéaires, il est important que le chauffage par laser CO₂ ne puisse pas permettre aux impuretés alcalines ayant migré de revenir dans la zone de déplétion. Pour des conditions de poling standards d'un échantillon de SuprasilTM, l'épaisseur de la couche active est typiquement de 25 μm . Comme nous nous concentrons surtout sur ce type d'échantillon dans le cadre de nos expérimentations, nous devons porter une attention particulière à la distribution de la température dans l'échantillon. Pour ce faire, nous devons nous assurer qu'aux environs de 30 à 40 μm de la surface la température de l'échantillon soit inférieure à 200°C, seuil de mobilité des ions, tel que discuté à la section 2.2.5. Cette condition dicte la relation entre la puissance injectée et la taille du faisceau permettant d'obtenir la distribution voulue. Notons qu'en dépit du fait que l'InfrasilTM possède une épaisseur de zone active inférieure (environ 10 μm), nous utilisons le même profil de distribution de la température pour ce type d'échantillon. Ainsi, nous visons une température surfacique de 846 K et une température de 473 K à une profondeur entre 30 et 40 μm (figure 3.4).

La résolution analytique de l'équation de la chaleur permet d'estimer l'augmentation de la température sous l'effet du chauffage par laser CO₂. Considérant l'incertitude sur la valeur de la température estimée, nous pouvons en tenir compte en injectant expérimentalement différentes puissances pour une taille de faisceau donnée. Cela permet ainsi d'explorer une plage étendue de températures, en nous assurant de couvrir la température cible de 846 K. L'option retenue est d'effectuer une matrice de chauffage de 5×5 points où chaque diagonale (D₁ à D₉) correspond à une puissance injectée donnée. Cette configuration de chauffage permet non seulement de déterminer si le chauffage surfacique à 846 K d'un échantillon polé thermiquement augmente les effets

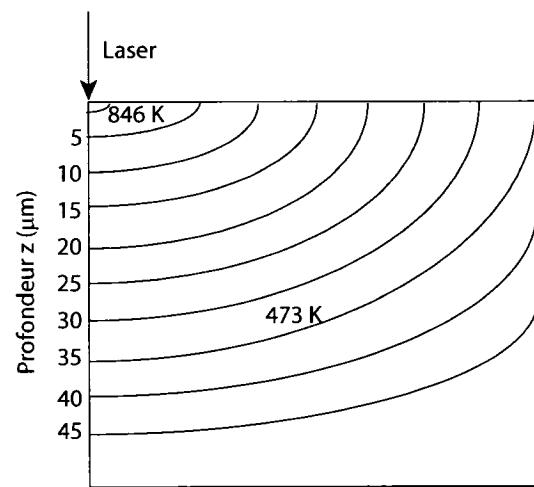


Figure 3.4 : Distribution de température visée par le chauffage par laser CO₂: une température surfacique de 846 K et une température inférieure à 473 K aux environs de 30-40 μ m.

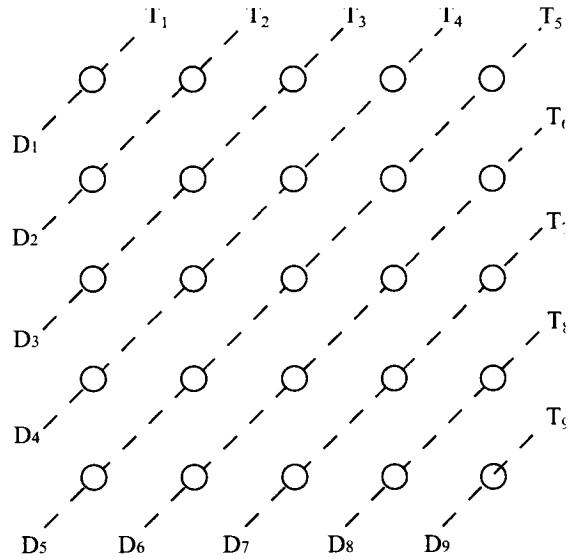


Figure 3.5 : Matrice expérimentale de chauffage par laser CO₂. Chaque diagonale D_i représente une puissance injectée donnée se traduisant en une température surfacique T_1 à T_9 .

non-linéaires induits, mais également d'étudier plus globalement l'effet du chauffage par laser CO₂ sur l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre $\chi^{(2)}$. La figure 3.5 représente la matrice de points chauffés dans la zone polée d'un échantillon. L'espacement entre les points de chauffage a été déterminé par essai et erreur en tentant d'abord d'éviter le recouvrement des effets du chauffage laser d'un point à un autre puis de minimiser le temps de mesure du signal de second harmonique lors de la caractérisation optique après chauffage laser. Une distance de 250 μm entre les points chauffés a été trouvée optimale suite à plusieurs essais expérimentaux.

Enfin, comme nous ne pouvons prévoir à l'avance avec précision l'effet du chauffage par laser CO₂ sur l'amplitude des effets non-linéaires, il est important que la matrice de chauffage soit inscrite dans une zone où le poling thermique est uniforme, telle que décrit à la section 2.2.6. Cela impose donc que les échantillons polés soient caractérisés avant d'effectuer le chauffage par laser CO₂.

3.2.2 Paramètres de chauffage par laser

Nous utilisons le logiciel IgorTM pour calculer et représenter la distribution de température dans l'échantillon telle que précisée par l'équation 3.22 qui dicte l'influence de la taille de faisceau et de la puissance injectée sur l'amplitude et le gradient de température. Le temps de chauffage doit également être fixé considérant un système sous régime permanent.

3.2.2.1 Temps de chauffage

Un seul temps de chauffage des échantillons de SuprasilTM et d'InfrasilTM a été retenu pour les expériences menées. Dans le but de respecter amplement l'évaluation du temps requis pour atteindre le régime permanent calculée à la section 3.1.4.3, nous choisissons un temps de chauffage de :

$$t_{\text{chauffage}} = 1 \text{ seconde}$$

3.2.2.2 Taille du faisceau

Après plusieurs essais sur le logiciel IgorTM de manière à obtenir le gradient de température voulu tel que spécifié à la section 3.2.1, nous fixons la taille du faisceau laser (waist) lors du chauffage à :

$$w_{\text{chauffage}} = 50 \text{ } \mu\text{m}$$

Considérant que la taille du faisceau détermine le gradient de température selon le calcul effectué, il doit nous être possible de bien contrôler ce paramètre expérimentalement.

3.2.2.3 Puissance injectée

Fixant le diamètre du faisceau à 50 μm , nous pouvons obtenir différents profils de température pour différentes puissances injectées dans l'échantillon. Pour les expériences menées sur les trois échantillons, la diagonale D₁ sur la figure 3.5 correspondant à la température surfacique T₁ est associée à une puissance d'environ

30 mW. Un incrément de puissance d'environ 12 mW est utilisé entre chaque diagonale et nous atteignons la diagonale D_9 de température T_9 avec une puissance d'environ 130 mW. Nous obtenons alors les distributions de température représentées dans IgorTM telles que montrées aux figures 3.6 à 3.8. Ces distributions de température ont été obtenues de la résolution analytique de l'équation de la chaleur. Ce ne sont pas toutes les distributions qui respectent le profil visé. Cependant, le profil (B) simulé de la figure 3.6 s'apparente le plus fidèlement à l'objectif poursuivi. Nous nous attendons donc à couvrir la température cible de 846 K vers la diagonale D_2 ou plus loin. Tel que discuté précédemment, en tenant compte de la transformation de Kirchhoff, nous pouvons calculer l'augmentation de température réelle avec une conductivité thermique fonction de la température.

Sachant que la température simulée est surévaluée, particulièrement lorsque la température augmente, il nous faut complémenter le calcul analytique et trouver un moyen expérimental pour évaluer l'ordre de grandeur de la température surfacique de l'échantillon chauffé par laser CO₂.

Lorsque nous chauffons par laser la lame de silice, elle irradie sur une plage étendue de longueurs d'onde dont le visible par effet corps noir. Tel que vu précédemment, nous savons que l'intensité irradiée suit la loi de Stefan-Boltzmann (équation 3.2) et est proportionnelle à la température à la puissance quatre. Partant de cette équation, nous avons procédé au chauffage local par laser de la surface de l'échantillon en augmentant la puissance incidente jusqu'à ce que l'émission soit visible à l'œil nu (flash lumineux).

Nous savons que l'œil est principalement un détecteur de contraste. Pour une bonne probabilité de détection (par exemple 90%), le contraste relatif correspondant vaut 1,62 [Blackwell 1946]. Nous avons alors une relation de la forme suivante :

$$\frac{\varepsilon\sigma T^4 - I_{\text{amb}}}{I_{\text{amb}}} = 1,62 \quad (3.26)$$

où I_{amb} est l'intensité ambiante, ε est l'émissivité normalisée et T la température.

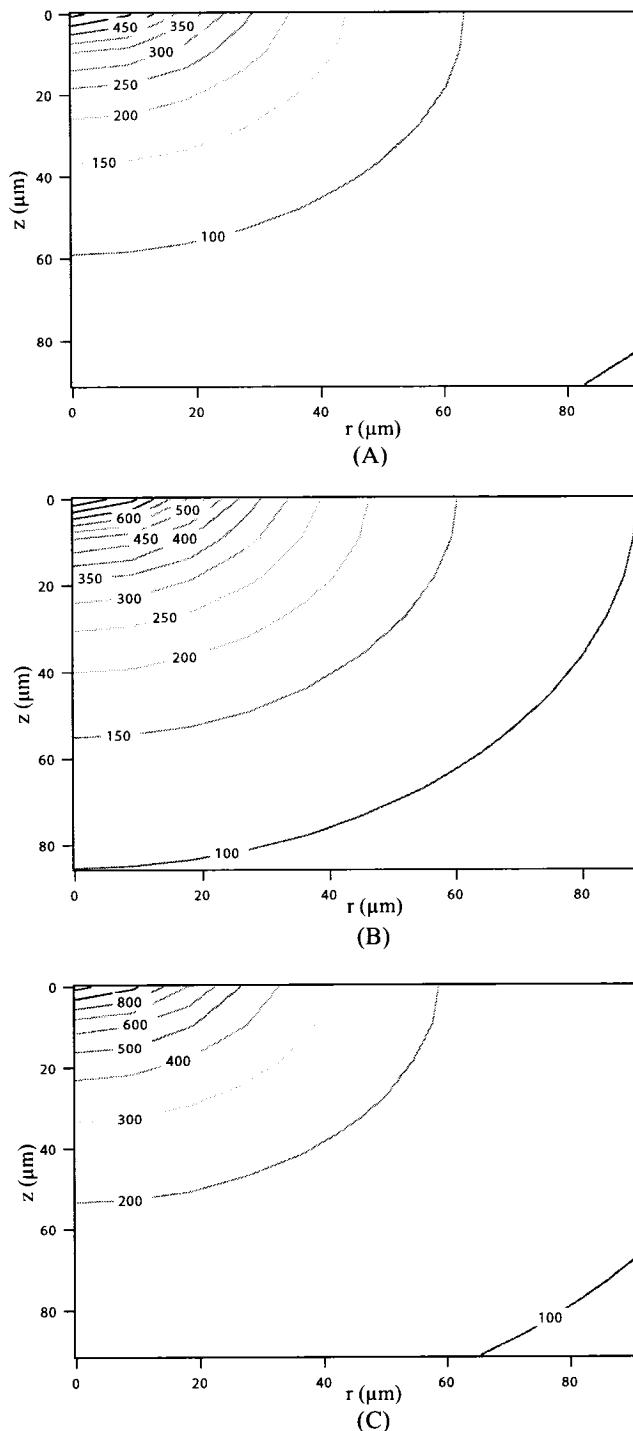


Figure 3.6 : Augmentation de la température en Kelvin lors du chauffage par laser CO_2 telle que déduite de l'équation 3.22 et représentée par IgorTM où z est la profondeur et r le rayon de distribution. Les distributions (A), (B) et (C) correspondent respectivement à une puissance injectée d'environ 30 mW, 42 mW et 54 mW.

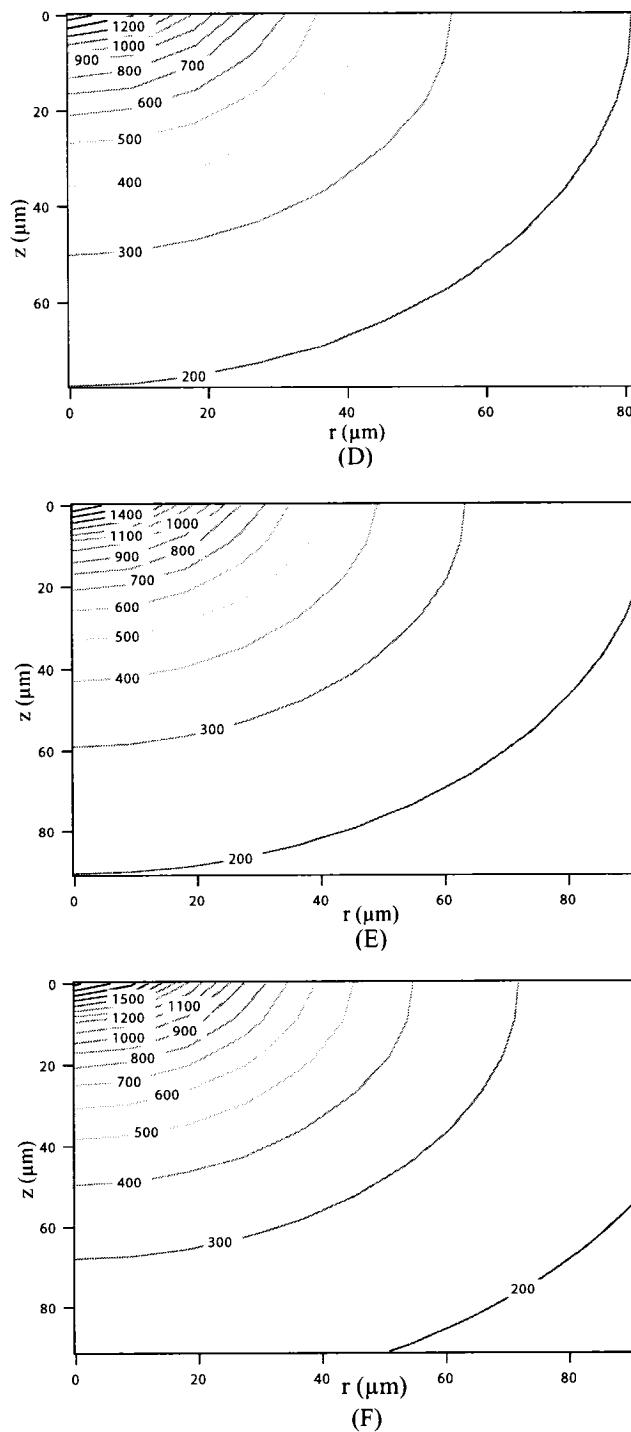


Figure 3.7 : Augmentation de la température en Kelvin lors du chauffage par laser CO_2 telle que déduite de l'équation 3.22 et représentée par IgorTM où z est la profondeur et r le rayon de distribution. Les distributions (D), (E) et (F) correspondent respectivement à une puissance injectée d'environ 67 mW, 79 mW et 92 mW.

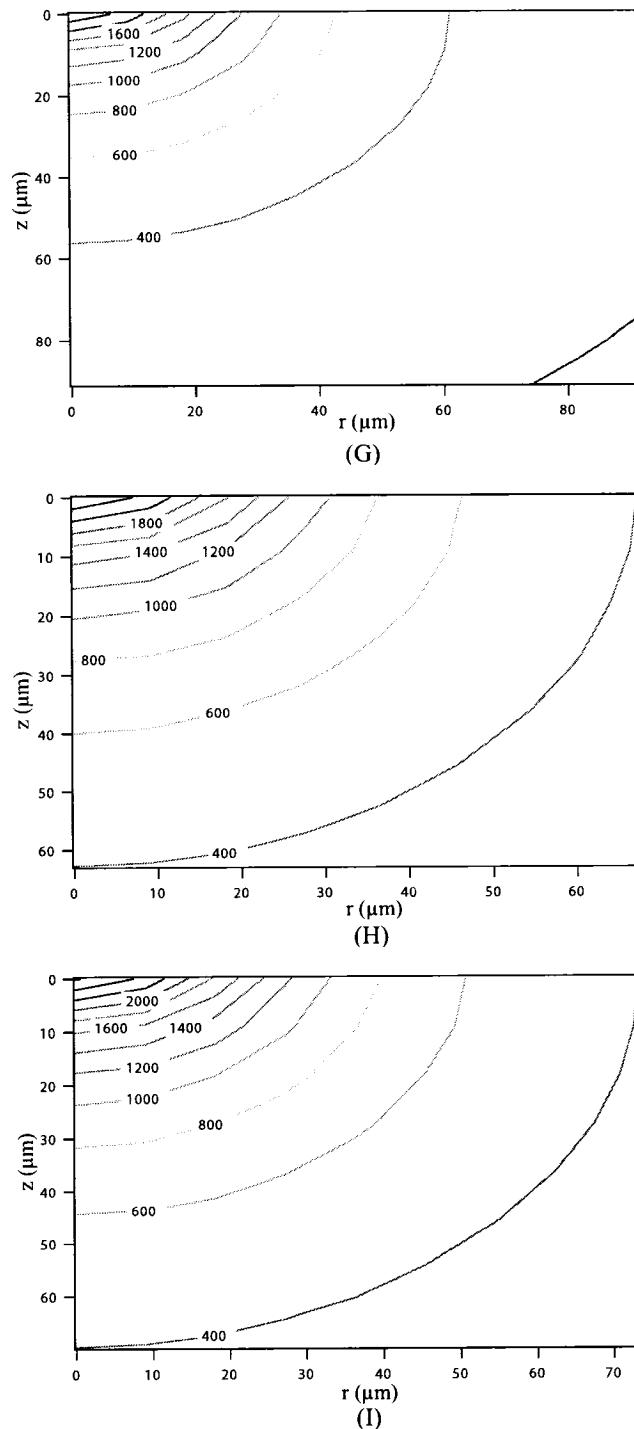


Figure 3.8 : Augmentation de la température en Kelvin lors du chauffage par laser CO_2 telle que déduite de l'équation 3.22 et représentée par IgorTM où z est la profondeur et r le rayon de distribution. Les distributions (G), (H) et (I) correspondent respectivement à une puissance injectée d'environ 104 mW, 117 mW et 129 mW.

Nous devons alors quantifier l'intensité ambiante pour déduire la température surfacique. En estimant que lors de ces mesures nous étions dans une demi-obscurité (une luminosité ambiante normale vaut typiquement $1,2 \text{ W/m}^2$), nous fixons approximativement l'intensité ambiante à $0,6 \text{ W/m}^2$). Le dernier facteur à évaluer dans l'équation 3.26 afin de déduire la température surfacique est l'absorption (émissivité normalisée). L'absorption dans le visible est principalement associée à la diffusion Rayleigh. En n'évaluant le coefficient d'absorption non sur toutes les longueurs d'onde du visible mais qu'à la longueur d'onde centrale de 540 nm, nous estimons le coefficient d'absorption α à environ $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ pour les verres de silice [Agrawal 1995]. Avec une épaisseur d'échantillon L de 1,2 mm, nous trouvons pour les verres de silice une émissivité normalisée ε ($\varepsilon = \alpha \cdot L$) dans le visible de l'ordre $2,6 \cdot 10^{-6}$. En substituant les valeurs estimées, nous déduisons une température surfacique de l'ordre de 1500°C. Dans les échantillons de SuprasilTM et d'InfrasilTM, nous pouvons donc nous attendre à la formation d'un flash lumineux perceptible par l'œil à une température surfacique de cet ordre de grandeur lorsque nous chauffons suffisamment par laser. Rappelons que la température évaluée n'est qu'approximative.

Dans le cas où le diamètre du faisceau laser est de $50 \mu\text{m}$, nous trouvons expérimentalement un seuil de puissance injectée d'environ 150 mW considérant un coefficient de réflexion de 14%. L'équation 3.22 prévoit que l'augmentation prévue de la température est proportionnelle à la puissance injectée par la source laser. Nous pouvons alors approximer une relation linéaire simple entre la puissance à injecter et la température surfacique à obtenir de la forme $\Delta T = \gamma P_{\text{inj}}$ où γ est une constante de proportionnalité déterminée expérimentalement. Considérant les puissances injectées lors des manipulations (figures 3.6 à 3.8), nous trouvons une plage expérimentale de température s'étendant environ de 573 K à 1573 K.

Puisque les limites supérieures de la plage correspondent à des hautes puissances, il est important de s'assurer de maintenir l'intégrité physique du verre et donc d'éviter un changement de phase ou des contraintes importantes lors des expérimentations. Si

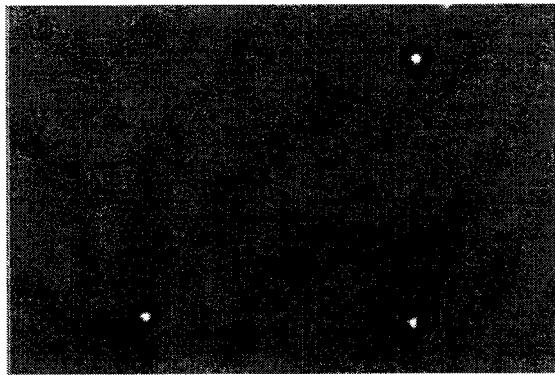


Figure 3.9 : Destruction du verre de silice observée à l'aide d'une microscope optique. Le diamètre des trous causés par la chauffage laser est d'environ $27 \mu\text{m}$.

nous maintenons les échantillons en deçà de la température de transition vitreuse T_g , nous pouvons considérer le matériau comme élastique et les contraintes thermiques et de relaxation ne sont pas attendues. Par ailleurs, si le verre continue d'être chauffé à une température bien supérieure à T_g (section 1.2.1.2), nous pouvons nous attendre à une modification physique du verre soit à sa fusion et sa vaporisation. La puissance du laser peut être augmentée au point de vaporiser le verre. Nous atteignons alors une température typique de 2600 K pour la silice [Weeks 1985][Guignard, Autric & Baudinaud 1998]. La figure 3.9 montre l'exemple d'une matrice chauffée où la bornes supérieures en puissance (Diagonales D_8 et D_9) dépassent le seuil de vaporisation du verre pour une durée d'exposition de 1 seconde. Considérant un espacement entre les trous de $250 \mu\text{m}$, nous constatons des trous sur la surface du verre d'un diamètre d'environ $27 \mu\text{m}$. La profondeur de ces trous n'a pas été évaluée. Durant les expérimentations, les échantillons retenus ont tous été observés au microscope après chauffage laser afin de s'assurer que la surface n'ait pas été altérée.

Nous pouvons résumer les paramètres de chauffage à l'aide du tableau 3.1 où la puissance incidente correspond à la puissance injectée dans l'échantillon majorée d'un facteur de 14% associé à la réflexion à l'interface calculée à la section 3.1.2. Nous retrouvons dans le tableau l'augmentation de la température simulée obtenue

Tableau 3.1 : Paramètres expérimentaux fixés pour le chauffage par laser CO₂ des échantillons de SuprasilTM et InfrasilTM.

		Suprasil A, Suprasil B et Infrasil A			
Temps de chauffage $t_{\text{chauffage}}$		1 s			
Diamètre du faisceau CO ₂		50 μm			
	Puissance injectée P_{inj}	Puissance incidente P_{inc}	$\Delta T_{\text{simulé}}$	$\Delta T_{\text{réelle}}$	$\Delta T_{\text{estimé}}$
Diagonale D ₁	30 mW	34,2 mW	550 K	741 K	573 K
Diagonale D ₂	42 mW	47,9 mW	750 K	869 K	698 K
Diagonale D ₃	54 mW	61,6 mW	1000 K	1015 K	823 K
Diagonale D ₄	67 mW	76,4 mW	1350 K	1197 K	948 K
Diagonale D ₅	79 mW	90,1 mW	1600 K	1317 K	1073 K
Diagonale D ₆	92 mW	104,9 mW	1800 K	1406 K	1198 K
Diagonale D ₇	104 mW	118,6 mW	2000 K	1492 K	1323 K
Diagonale D ₈	117 mW	133,4 mW	2200 K	1574 K	1448 K
Diagonale D ₉	129 mW	147,1 mW	2400 K	1653 K	1573 K

par la résolution analytique de l'équation de la chaleur, l'augmentation réelle de la température considérant la conductivité thermique variant en fonction de la température et l'augmentation de température estimée expérimentalement avec le phénomène d'émission de radiation lors du chauffage laser. Nous remarquons que la température cible devrait en réalité être atteinte près de la diagonale D₂ et la surestimation de la température simulée est notée pour des températures supérieures à 1000 K.

3.3 Le montage expérimental

Nous présentons dans cette section le montage expérimental élaboré pour effectuer le chauffage par laser CO₂ des échantillons de SuprasilTM et d'InfrasilTM polés thermiquement. Par ce montage, il doit nous être possible de bien contrôler la puissance injectée et la taille du faisceau, les deux principaux paramètres directement liés au gradient de température induit dans l'échantillon.

3.3.1 Schéma du montage

La figure 3.10 illustre les différentes parties constituant le montage expérimental de chauffage par laser CO₂. Nous retrouvons :

- 1 laser CO₂ Synrad modèle 48-1-28 à polarisation linéaire verticale émettant une puissance maximale de 12,5 W
- 1 laser He-Ne Melles Griot servant d'outil d'alignement
- 1 obturateur optique Oriel Instruments avec un temps de délai de 2,5 ms noté S permettant de contrôler le temps d'exposition laser
- 2 lames demi-onde notées $\lambda/2$
- 2 polariseurs linéaires horizontaux notés P
- 3 miroirs plans notés M_1 à M_3
- 2 lentilles convergentes en ZnSe notées L_1 (focale $f_1 = 10,16$ cm) et L_2 (focale $f_2 = 3,81$ cm)
- 3 moteurs de translation avec un incrément minimum de 0,1 μm notés Moteur x , Moteur y et Moteur z . Le porte-échantillon est fixé au Moteur y en position E
- 2 détecteurs Ophir de puissance moyenne avec leur console (non illustrés sur la figure 3.10) : un détecteur faible puissance (jusqu'à 3W pour un faisceau continu) et un détecteur haute puissance (Niveau de bruit à 3 mW et jusqu'à 30 W pour un faisceau continu)
- 1 ordinateur (non illustré sur la figure 3.10) contrôlant les moteurs de translation, l'obturateur optique et le puissancemètre

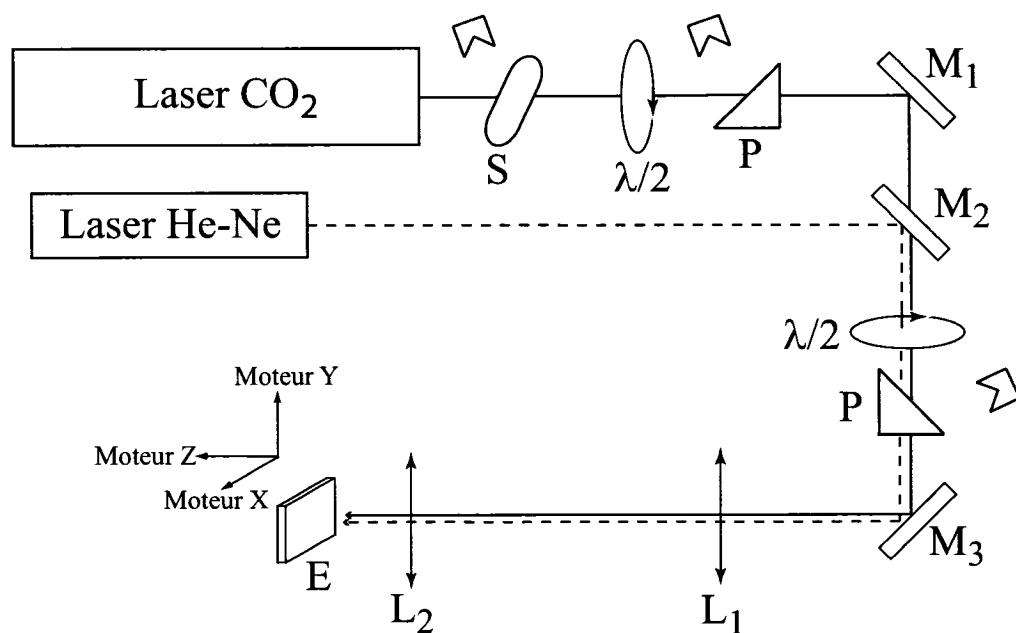


Figure 3.10 : Montage expérimental du chauffage par laser CO_2 .

3.3.2 Laser CO₂

3.3.2.1 Stabilité en puissance

Les spécifications techniques du laser CO₂ utilisé précisent une stabilité en puissance de $\pm 10\%$ du régime fixé. L'étude de stabilité faite du laser CO₂ utilisé et représentée à la figure 3.11 met en évidence l'écart relatif à la puissance moyenne mesurée pour le laser à différents régimes d'opération. Le mode d'opération fixé pour les expérimentations est un régime de 5,5 W qui représente une variation en puissance d'environ 5 %. Il faut conserver à l'esprit qu'une fluctuation en puissance résulte en une fluctuation de la température dans l'échantillon. Considérant que les puissances incidentes sur l'échantillon lors des manipulations sont de l'ordre de dizaines de mW, il faut ainsi nous assurer que l'amplitude des fluctuations laser soit minimisée.

3.3.2.2 Divergence et caractéristiques du faisceau

Dans le but de bien caractériser le laser CO₂ utilisé, la divergence du faisceau a été mesurée expérimentalement avant l'installation du système de lentilles et se retrouve en figure 3.12. La divergence a été mesurée en *x* et en *y* et chaque point circulaire de la figure correspond à une mesure de la taille de faisceau à une distance précise de la sortie du laser. Une fente de 0,1 mm de largeur a été utilisée pour déterminer les tailles de faisceau qui dans le cas de cette série de mesures, pouvaient se déduire adéquatement d'une distribution gaussienne compte tenu que la largeur de la fente est considérée beaucoup plus petite que la taille réelle du faisceau. Cette approximation est valide considérant que la taille minimale du faisceau selon les spécifications techniques [Synrad 1999] du laser est de 3,5 mm de diamètre en l'absence du système de lentilles. L'annexe D présente le calcul effectué permettant de déduire la taille du faisceau du profil en puissance obtenu en balayant le faisceau à travers la fente.

La mesure expérimentale de la divergence nous permet d'abord de constater que le faisceau du laser CO₂ n'est pas circulaire mais légèrement elliptique, ce qui diffère

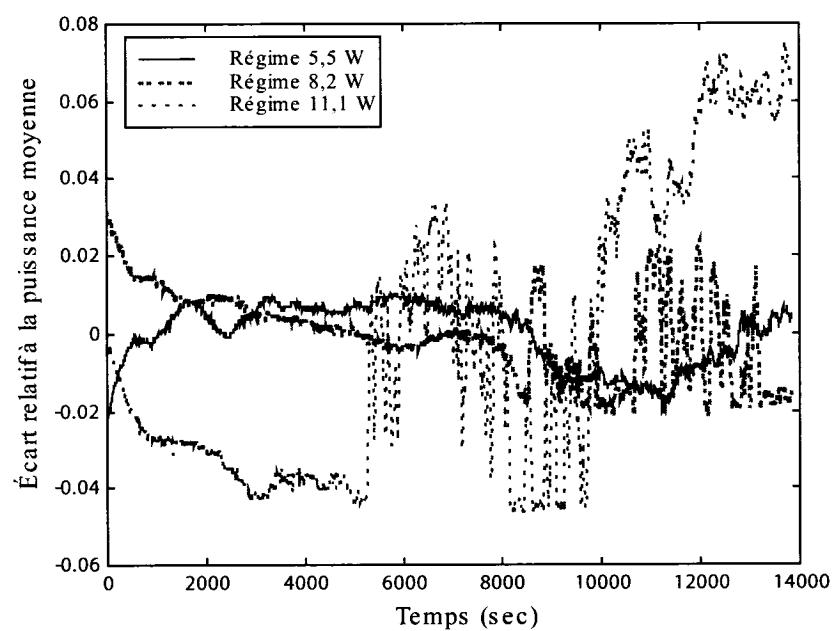


Figure 3.11 : Étude de stabilité en puissance du laser CO₂ pour trois différents régimes d'opération du laser.

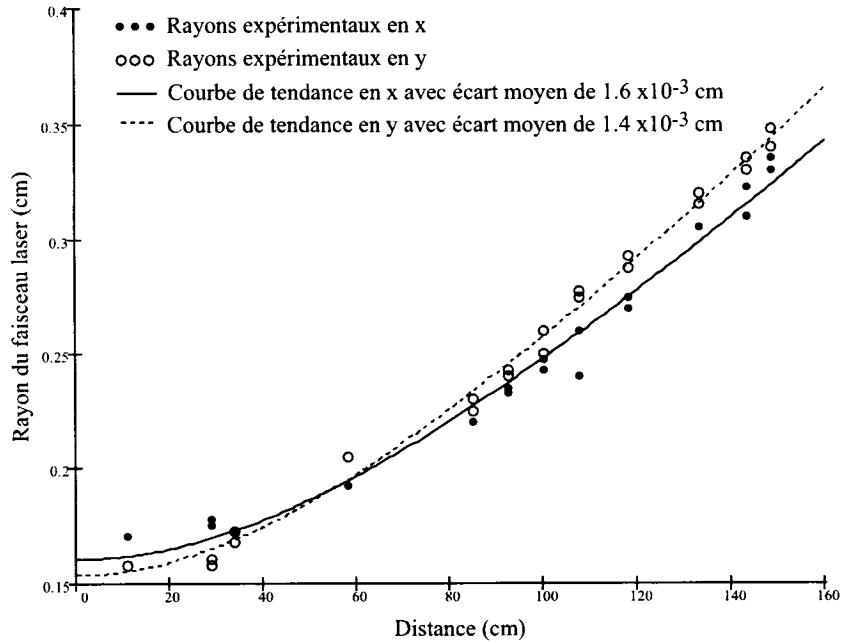


Figure 3.12 : Mesure de la divergence expérimentale du faisceau laser CO₂ en *x* et en *y*. Le faisceau apparaît ici elliptique.

des spécifications du laser qui mentionne un faisceau circulaire à une distance de trois pieds et plus de la sortie. Le faisceau peut être elliptique dans la mesure où les miroirs optiques internes du laser ne sont pas parfaitement ajustés.

Les données expérimentales issues de la figure 3.12 permettent ensuite de déterminer les valeurs réelles de l'étranglement maximal du faisceau w_{ox} et w_{oy} , de sa distance de Rayleigh z_{ox} et z_{oy} et subséquemment de son rayon de courbure R_x et R_y à n'importe quelle distance de la sortie du laser (voir annexe E pour le calcul). Ces données sont alors utiles pour les simulations avec le logiciel ParaxiaTM afin d'établir les paramètres optimaux d'utilisation du système de lentilles convergentes pour atteindre une taille de faisceau de 50 μm de diamètre.

3.3.3 Système de contrôle de la puissance

Le montage expérimental comporte deux couples de lame demi-onde et polariseurs linéaires à titre d'atténuateurs. Étant donné la plage étendue de puissances utilisées lors des manipulations et considérant que nous travaillons à un régime de 5,5 W, un seul couple n'est pas suffisant pour obtenir l'extinction ou de très faibles puissances. Ces deux couples permettent également de contrôler plus précisément la puissance incidente sur l'échantillon polé.

3.3.4 Système de lentilles

Pour atteindre une taille de faisceau de $50 \mu\text{m}$ de diamètre, un système d'au moins deux lentilles est nécessaire puisqu'une seule lentille ne permet pas à la longueur d'onde de $10,6 \mu\text{m}$ d'obtenir une taille de faisceau aussi restreinte. Dans le cas des expériences menées, le système de focalisation est constitué de deux lentilles convergentes.

3.3.4.1 Choix des lentilles

Le système de lentilles convergentes doit nous permettre non seulement d'atteindre la taille de faisceau visé, mais il nous faut s'assurer que le point de focalisation ne soit pas trop proche de la deuxième lentille afin de faciliter l'installation et la manipulation des échantillons polés de verre en préparation au chauffage laser. Le choix retenu pour les lentilles L_1 et L_2 est une distance focale de 10,16 cm et 3,81 cm respectivement. Par ailleurs, dans le but de minimiser l'effet des aberrations sphériques, la lentille L_2 a été choisie asphérique.

3.3.4.2 Mesure de profils et taille du faisceau

Pour déterminer la distance expérimentale optimale entre les lentilles et la position prévue du point focal du système, nous effectuons des simulations sur le logiciel

ParaxiaTM. Compte tenu des rayons de courbure du faisceau ainsi que de sa taille à l'entrée du système de lentilles déduit de l'étude de la divergence du faisceau, le logiciel ParaxiaTM indique la distance optimale entre les lentilles pour atteindre un faisceau de 50 μm de diamètre. Nous trouvons qu'une distance de 39,2 cm entre les deux lentilles permet d'obtenir la taille de faisceau désirée à une distance de 4,4 cm après la deuxième lentille. Une fois les lentilles installées au montage, des mesures supplémentaires du profil du faisceau nous permettent de déterminer sa taille et ainsi valider les simulations en vue d'obtenir la bonne taille de faisceau à l'étrangelement. Par contre, il n'est pas possible d'utiliser la méthode de la fente de 0,1 mm de largeur qui n'est pas adéquate pour de faibles tailles de faisceau. La méthode retenue pour mesurer les très faibles tailles de faisceau est le balayage du faisceau avec une lame de rasoir; la puissance est mesurée simultanément avec le détecteur faible puissance. Le détecteur faible puissance permet une meilleure résolution que le détecteur haute puissance. Le profil attendu avec de telles manipulations est une fonction erreur. Nous retrouvons en annexe F le détail des calculs permettant de déterminer expérimentalement la taille du faisceau avec l'utilisation d'une lame de rasoir. La figure 3.13 montre l'excellente concordance entre les données expérimentales et les simulations faites avec le logiciel ParaxiaTM. Nous obtenons bien expérimentalement une taille de faisceau de 50 μm de diamètre.

3.3.5 Procédure expérimentale

Dans le but de limiter la caractérisation optique à la zone chauffée par laser CO₂, il faut pouvoir repérer cette zone facilement. Rappelons qu'une fois la matrice de 5 × 5 points inscrite sur l'échantillon polé, la zone modifiée par laser CO₂ ne fait que 1 mm² sur une surface totale polée de plus de 144 mm².

Le moyen retenu pour repérer facilement la zone chauffée par laser est l'utilisation d'un papier photosensible Zap-itTM régulièrement employé pour visualiser le faisceau d'un laser. Le papier photosensible sert non seulement de repère pour le chauffage par

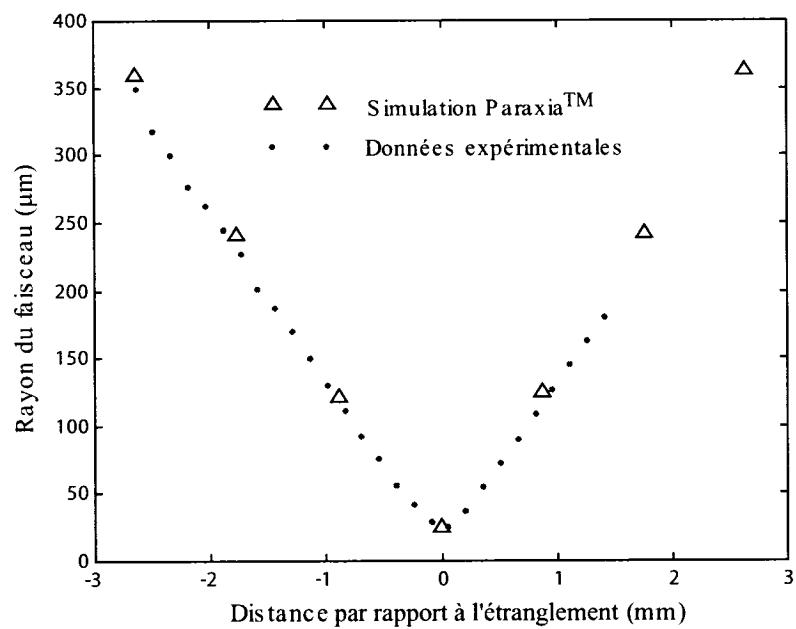


Figure 3.13 : Focalisation du faisceau laser à $50 \mu\text{m}$ de diamètre après le système de lentilles convergentes L_1 et L_2 . Les mesures expérimentales de taille de faisceau corroborent les simulations avec le logiciel ParaxiaTM.

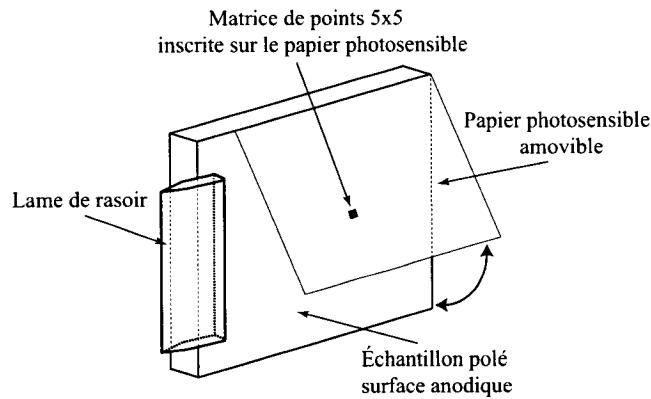


Figure 3.14 : Illustration de l'échantillon polé en préparation au chauffage laser. Nous retrouvons fixé à l'échantillon un papier photosensible Zap-it™ pour le repérage et une lame de rasoir pour les mesures de taille de faisceau.

laser CO₂, mais également pour la caractérisation optique avant et après chauffage. Il est donc conservé sur l'échantillon jusqu'à la fin des manipulations. Le papier photosensible est fixé de manière à couvrir la surface de l'échantillon polé du côté anodique mais peut se soulever facilement afin d'exposer la surface du verre au laser CO₂ ou au laser Nd:YAG lors de la caractérisation optique.

Lorsque nous inscrivons par laser CO₂ la matrice de points sur le papier photosensible, nous devons nous assurer que l'énergie absorbée par le papier ne soit pas supérieure à sa limite pour empêcher d'altérer la surface de l'échantillon polé. Par ailleurs, nous nous assurons d'inscrire la matrice au centre de l'échantillon : nous pouvons nous attendre durant le poling à une plus forte pression des électrodes au centre de l'échantillon et donc à un meilleur contact. Rappelons qu'un meilleur contact favorise l'amplitude des effets non-linéaires induits et une meilleure uniformité du signal généré.

Une fois la position de la matrice à inscrire déterminée, nous devons nous assurer qu'une fois l'échantillon polé installé dans son porte-échantillon motorisé, nous ayons bien un diamètre de faisceau de $50 \mu\text{m}$ à l'endroit exact où l'échantillon sera chauffé par laser. L'alignement est donc très critique. La figure 3.13 montre bien qu'il suffit d'un décalage en position de moins d'un demi-millimètre pour tripler le diamètre du faisceau. Pour nous assurer de la taille adéquate du faisceau, nous installons la même lame de rasoir utilisée pour les profils antérieurs sur le bord de l'échantillon sans obstruer la zone polée ni le papier photosensible (figure 3.14). Dès le moment où l'échantillon muni d'une lame de rasoir est installé sur le porte-échantillon, il n'est retiré qu'après le chauffage laser. Tel que nous l'avons fait auparavant pour vérifier les paramètres optimaux du système de lentilles (section 3.3.4.2), nous mesurons le profil du faisceau afin de déterminer sa taille. Une fois la position longitudinale de l'étranglement maximum du faisceau identifiée, elle est donc corrigée par la demi épaisseur de la lame de rasoir. La surface de l'échantillon coïncide alors avec une taille de faisceau de $50 \mu\text{m}$. La matrice de points sur l'échantillon polé peut alors être chauffée par laser CO₂. Nous pouvons résumer la procédure expérimentale par les quelques lignes qui suivent :

1. Installation du papier photosensible sur l'échantillon
2. Inscription de la matrice sur le papier photosensible par laser CO₂ à puissance fixe
3. Caractérisation optique avant chauffage laser
4. Installation de la lame de rasoir sur l'échantillon et l'échantillon sur le porte-échantillon motorisé
5. Détermination de la position longitudinale pour une taille de faisceau de $50 \mu\text{m}$ de diamètre
6. Chauffage par laser CO₂ de la matrice à la position longitudinale déterminée

7. Observation au microscope de la surface des échantillons

Le chauffage de la matrice est faite une diagonale à la fois, en ajustant la puissance incidente après inscription de chaque diagonale. La puissance incidente est mesurée avec le détecteur faible puissance et ajustée par les couples de lame demi-onde et polariseurs. La localisation du détecteur pour la mesure de la puissance incidente est critique car nous devons à la fois nous assurer que la surface ne soit pas abîmée par la forte intensité incidente (pour des positions à taille de faisceau très petites) et que le faisceau soit contenu en totalité dans la surface effective du détecteur. L'obturateur optique est programmé pour une durée d'exposition de 1 seconde.

Une fois les deux échantillons de SuprasilTM et l'échantillon d'InfrasilTM chauffés par laser, nous obtenons des échantillons polés modifiés où la modification est limitée à une matrice de points chauffées à différentes températures. Il nous faut maintenant savoir si le chauffage par laser CO₂ a amplifié ou non les effets non-linéaires de deuxième ordre. Le prochain chapitre approfondit la méthodologie expérimentale menant à la caractérisation optique des échantillons.

Chapitre 4

Caractérisation optique

Après le traitement des échantillons de SuprasilTM et d’InfrasilTM par poling thermique et par chauffage laser, nous en effectuons la caractérisation optique via le phénomène de génération de second harmonique. Dans un premier temps, nous approfondissons le phénomène de génération de second harmonique en utilisant dans le cadre de ce projet la méthode connue des franges de Maker. Cette technique se base sur la mesure du signal de second harmonique d’un laser pulsé en faisant tourner une lame sur elle-même. Avec certaines modifications simples au montage, il est possible de non seulement déterminer l’amplitude des effets non-linéaires induits par poling thermique, mais également d’en déterminer la distribution et l’effet du chauffage par laser CO₂. Nous décrivons la méthodologie expérimentale menant à la caractérisation avant et après chauffage par laser CO₂. En fonction des résultats obtenus, nous tentons d’expliquer le comportement de la matrice de silice après les divers traitements physiques.

4.1 Génération de second harmonique et équations couplées

Nous avons brièvement exploré au chapitre 1 la génération de second harmonique pour lequel deux photons de pulsations ω sont convertis en un photon de pulsation 2ω . La condition d'accord de phase doit par contre être respectée pour assurer la meilleure conversion possible entre l'onde pompe et l'onde de second harmonique. La résolution des équations couplées régissant la génération de second harmonique nous permet de prédire le comportement du signal mesuré en fonction des caractéristiques du faisceau pompe incident sur le matériau. Ces équations sont [Tréanton 2005] :

$$\frac{dE_i^\omega}{dZ} = \frac{-i\omega}{2cn_\omega} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; 2\omega, -\omega) E_j^{2\omega} E_k^\omega e^{-i\Delta k Z} \quad (4.1)$$

$$\frac{dE_i^{2\omega}}{dZ} = \frac{-i\omega}{2cn_{2\omega}} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) E_j^\omega E_k^\omega e^{i\Delta k Z} \quad (4.2)$$

où $\chi_{ijk}^{(2)}$ sont les éléments du tenseur de susceptibilité électrique non-linéaire de deuxième ordre et E le champ électrique. Le désaccord de phase Δk est défini comme

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega \cong \frac{4\pi(n_{2\omega} - n_\omega)}{\lambda} \quad (4.3)$$

Étant donné que la silice est un milieu dispersif, l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde si bien que nous nous attendons à ce que l'indice pour l'onde pompe de pulsation ω soit, dans le cas du régime de dispersion normale, inférieur à l'indice de l'onde de second harmonique de pulsation 2ω . Si une onde plane et monochromatique est incidente sur une lame de silice à un angle incident θ_i (figure 4.1), les angles de réfraction aux deux fréquences sont ainsi différents. Dans la pratique, la variation d'angle est très faible si bien que nous considérons les deux faisceaux colinéaires, ce qui se traduit par un désaccord de phase de la forme de l'équation 4.3. Pour que la conversion de fréquence soit la plus efficace possible, les vitesses de phase de l'onde

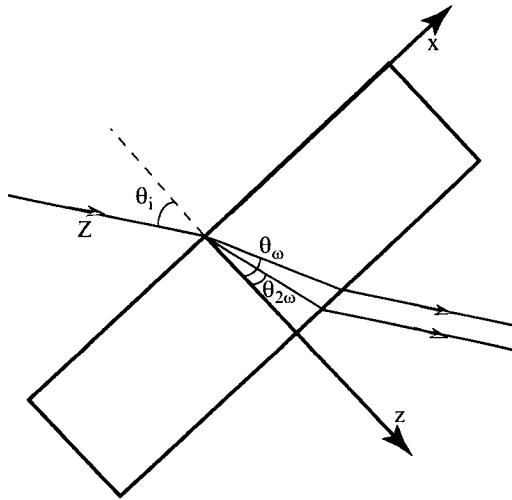


Figure 4.1 : Propagation du faisceau Nd:YAG de pulsation ω dans la silice polée considérant un angle externe incident θ_i .

pompe et l'onde de second harmonique doivent être égales, ce qui se traduit par $\Delta k = 0$.

Dans la résolution des équations couplées, d'autres hypothèses sont posées. Une autre consiste à supposer que les indices de réfraction n_ω et $n_{2\omega}$ sont indépendants de la position dans le matériau. Comme la variation d'indice de réfraction est très faible pour les échantillons de silice polés (variation maximale de l'ordre de 10^{-4}), nous pouvons considérer cette hypothèse valable. Par ailleurs, nous considérons la variation de l'amplitude de la pompe comme étant faible. Pour un taux de conversion faible, cette hypothèse est acceptable si bien que l'équation 4.1 peut être ramenée à zéro. Finalement, comme le montage expérimental de la méthode des franges de Maker permet de contrôler la polarisation incidente sur le matériau, soit une polarisation unique et linéaire, l'équation 4.2 est simplifiée en

$$\frac{dE_i^{2\omega}}{dZ} = \frac{-i\omega}{2cn_\omega} \chi_{\text{eff}}^{(2)}(Z) (E^\omega)^2 e^{i\Delta k Z} \quad (4.4)$$

En intégrant l'équation 4.4, considérant que l'intensité d'une onde plane est donnée par :

$$I^\omega = \frac{\varepsilon_0 c n_\omega}{2} |E^\omega|^2 \quad (4.5)$$

et que la lame de silice possède une épaisseur L , nous pouvons lier l'intensité de l'onde de second harmonique et l'onde pompe en fonction de la distance z dans le matériau où $z = Z \cos \theta$:

$$I^{2\omega}(\theta) = \frac{\omega^2 (I^\omega)^2}{2 \varepsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_\omega^2 \cos^2 \theta} \left| \int_0^L \chi_{\text{eff}}^{(2)}(z) e^{\frac{i \Delta k z}{\cos \theta}} dz \right|^2 \quad (4.6)$$

avec θ l'angle de propagation interne. Comme nous utilisons lors des expériences un laser pulsé focalisé à la surface de la lame et considérant que la projection du faisceau sur la lame en rotation est elliptique, nous trouvons la puissance crête de second harmonique en fonction de l'angle comme [Tréanton 2005] :

$$P_c^{2\omega}(\theta) = \frac{\omega^2 (P_c^\omega)^2}{2 \varepsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_\omega^2 \cos^2 \theta \pi w_{ox} w_{oy}} \left| \int_0^L \chi_{\text{eff}}^{(2)}(z) e^{\frac{i \Delta k z}{\cos \theta}} dz \right|^2 \quad (4.7)$$

où le waist minimum est donné par :

$$w_{ox} = w_{oy} \frac{\cos \theta_i}{\cos \theta} \quad (4.8)$$

où θ_i est l'angle d'incidence. Il ne manque qu'un seul terme à l'équation 4.7 pour compléter l'expression de puissance crête de second harmonique qui est le coefficient de transmission de Fresnel $T(\theta)$ fonction de la polarisation de l'onde pompe et qui tient compte d'une première réfraction à l'interface air-verre et d'une deuxième réfraction pour l'onde de second harmonique à l'interface verre-air. Pour une polarisation de la pompe dans le plan d'incidence (polarisation P), nous avons [Tréanton 2005] :

$$T(\theta) = 64 \frac{n_{2\omega} n_\omega^2 \cos^3 \theta_i \cos^3 \theta}{(\cos \theta + n_\omega \cos \theta_i)^4 (n_{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_i)^2} \quad (4.9)$$

Il est connu que la réfraction limite les informations pouvant être obtenues par la méthode des franges de Maker à un angle interne de $43,2^\circ$ pour l'onde de second harmonique [Quiquempois 1999]. Ceci restreint grandement les possibilités de déterminer avec précision la distribution des non-linéarités dans un échantillon polé, en particulier l'épaisseur de la couche active et par le fait même l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre. Il faut donc s'attendre à modifier le montage expérimental des franges de Maker de façon à augmenter la plage angulaire et ainsi extraire le maximum d'information du profil du signal de second harmonique mesuré.

En combinant les équations 4.7 et 4.9, il est possible de résumer la puissance de second harmonique sous la forme suivante :

$$P^{2\omega}(\theta) = C \frac{f(\theta)T(\theta)}{\cos^2(\theta)} \quad (4.10)$$

où C est une constante, $T(\theta)$ déterminé par l'équation 4.9 et :

$$f(\theta) = \left| \int_0^L \chi_{\text{eff}}^{(2)}(z) e^{\frac{i\Delta k z}{\cos \theta}} dz \right|^2 \quad (4.11)$$

En posant un certain profil spatial de l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire effective, il est alors possible d'identifier la signature correspondant au profil de puissance de second harmonique mesuré. Cette approche est utilisée pour déduire des échantillons de silice polés la géométrie de la couche active de même que l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre effective.

4.2 Le montage expérimental de la méthode des franges de Maker

La méthode des franges de Maker consiste à faire tourner un échantillon plan tout en l'insolant d'un laser pulsé pour générer une onde de second harmonique qui est simultanément mesurée en fonction de l'angle incident ou interne. Dépendamment de l'angle que le faisceau fait avec l'échantillon, il y a ou pas un accord de phase. Les courbes mesurées peuvent être traitées considérant l'équation 4.10 et nous pouvons en déduire l'amplitude et la forme de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre induite dans une lame de verre polée. Dans la présente section, nous présentons le schéma du montage des franges de Maker et ses composantes et nous décrivons les modifications apportées au montage afin de déterminer avec précision non seulement les caractéristiques non-linéaires d'un échantillon polé, mais également l'effet du chauffage par laser CO₂. La méthodologie expérimentale est développée de façon à extraire avant et après chauffage laser le maximum d'informations pour analyser son effet sur l'amplitude de la non-linéarité.

4.2.1 Schéma du montage

Le montage expérimental permettant de reproduire l'expérience des franges de Maker sur un échantillon polé thermiquement est illustré à la figure 4.2. Nous retrouvons principalement deux lignes de mesure du second harmonique : une ligne pour un échantillon de quartz coupe *x* servant de référence aux mesures (ligne 1) et une ligne pour l'échantillon de silice polé à caractériser (ligne 2). Voici les principales composantes du montage :

- Un Laser Nd:YAG de marque Quantronix pouvant fonctionner en mode continu ou Q-commuté. En mode continu le laser fournit une puissance moyenne allant jusqu'à 8 Watts. Utilisé en mode Q-commuté, le laser permet de fournir des impulsions d'une durée de 200 ns à un taux de répétition de 1 kHz. La puissance

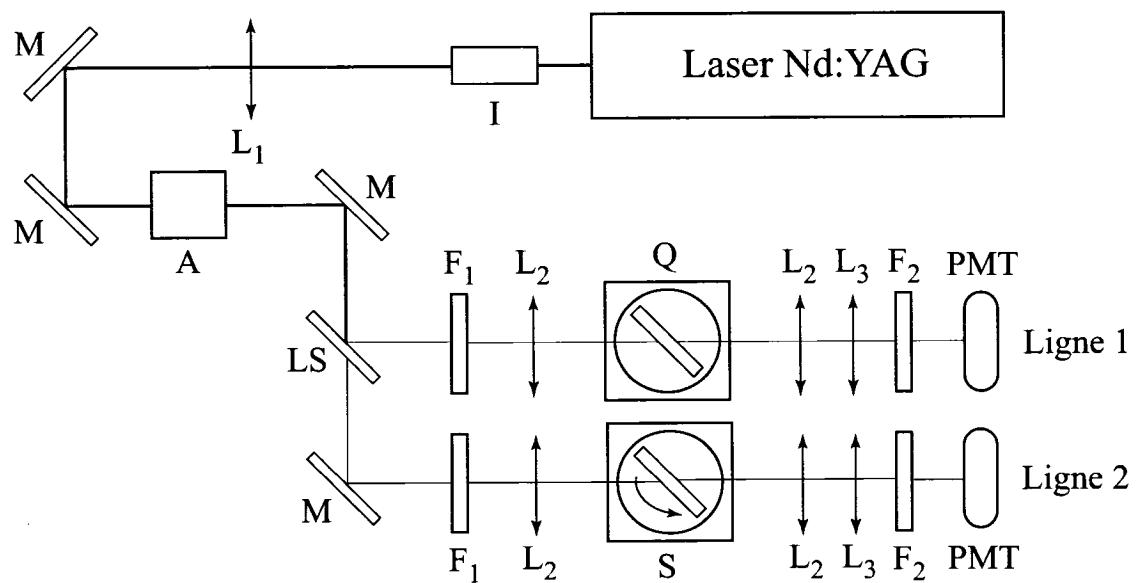


Figure 4.2 : Montage expérimental de la mesure des franges de Maker. Le signal de second harmonique de l'échantillon à caractériser est mesuré en fonction de son angle de rotation. Le signal de la ligne de référence est simultanément mesuré.

moyenne maximale mesurée en mode pulsé est d'environ 900 mW. La polarisation du laser est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation S). Dans le cadre des manipulations, nous utilisons le laser Nd:YAG en mode Q-commuté.

- Un isolateur optique noté I permettant de protéger le laser Nd:YAG contre les rétro-réflexions. L'isolateur optique tourne également le plan de polarisation du laser qui devient alors parallèle au plan d'incidence (polarisation P).
- Une lentille convergente L_1 de longue focale (environ 4 mètres) permettant au faisceau d'être collimé sur tout le parcours du montage.
- Quatre miroirs réfléchissants notés M.
- Un atténuateur noté A constitué de deux cubes polariseurs et d'une lame demi-onde. Les deux cubes polariseurs permettent d'obtenir une meilleure pureté de la polarisation horizontale (polarisation P) et la lame demi-onde, combinée aux polariseurs, permet de contrôler la puissance incidente sur l'échantillon.
- Une lame séparatrice notée LS permettant de diviser la puissance incidente à $1/4$ pour la ligne 1 et $3/4$ pour la ligne 2. La puissance incidente est divisée de cette façon puisque le signal de second harmonique généré par le quartz coupe x est bien supérieur à celui généré par un échantillon polé thermiquement.
- Deux filtres passe-haut notés F_1 , un pour chaque ligne de mesure, permettant de bloquer tout signal de second harmonique (532 nm) pouvant être produit par les différentes composantes du montage tels l'isolateur optique et le module Q-commuté du laser (constitué de quartz).
- Quatre lentilles notés L_2 ayant une focale de 10 cm et permettant de focaliser le faisceau pulsé sur la surface de la lame à une dimension de $180 \mu\text{m}$ de diamètre pour ensuite le défocaliser.

- Deux lames à faces parallèles : une lame de quartz coupe x notée Q ayant une épaisseur de 0,485 mm pour la ligne 1 et une lame de silice polée notée S ayant une épaisseur de 1,2 mm pour la ligne 2. Les lames sont placées sur un porte-échantillon muni de mouvements de translation pour l'ajustement de la position gauche-droite et avant-arrière ainsi que d'un moteur de rotation ayant une résolution de 0,02°. L'ajustement haut-bas du porte-échantillon est fait à l'aide d'un aligneur cinq axes.
- Deux lentilles notés L_3 , une pour chaque ligne de mesure, ayant une focale de 20 cm et permettant de focaliser le faisceau de second harmonique généré sur le photomultiplicateur.
- Deux systèmes constitués de lames dichroïques et de filtres passe-bas notés F_2 , une pour chaque ligne de mesure, permettant de séparer l'onde pompe et l'onde de second harmonique et d'avoir une isolation du second harmonique de plus de 100 dB.
- Deux photomultiplicateurs notés PMT, un pour chaque ligne de mesure, alimentés par une source de haute tension. Le courant généré par les photomultiplicateurs est mesuré par un oscilloscope de marque Yokogawa (non illustré sur la figure 4.2).
- Un ordinateur (non illustré sur la figure 4.2) permettant d'enregistrer le signal de second harmonique simultanément à la rotation des lames. Les mesures optiques sont contrôlées par un programme élaboré en LabView™ qui permet d'enregistrer les signaux de second harmonique pour des lames en rotation ou en position angulaire fixe.

Pour éliminer toute luminosité parasite, l'ensemble du montage est protégé par une cage sombre. Pour toute la durée des mesures, la lame de quartz servant de référence est positionnée à un angle fixe de 49°. Cette angle correspond à un des

maxima du signal de second harmonique généré pour ce type de lame. Comme les caractéristiques non-linéaires du quartz sont bien connues, nous utilisons cette lame comme référence pour la ligne 2 où nous caractérisons optiquement un échantillon de silice polé. Le signal mesuré du quartz coupe x sert à la normalisation du signal de l'échantillon que nous verrons dans une prochaine section.

Lors de la caractérisation optique de la silice polée, ce n'est qu'une partie de la puissance maximale du laser qui est incidente sur l'échantillon. De plus, la puissance incidente n'est pas la même pour un échantillon de SuprasilTM et pour un échantillon d'InfrasilTM puisque les effets non-linéaires induits dans l'InfrasilTM sont supérieurs à ceux induits dans le SuprasilTM par poling thermique. Typiquement, en mode pulsé, nous utilisons une puissance moyenne incidente sur l'échantillon de l'ordre de 200–250 mW pour le SuprasilTM et 150 mW pour l'InfrasilTM. Nous couvrons pour les deux types d'échantillons une plage d'angles externes θ_i de -80° à $+80^\circ$ à l'aide du moteur de rotation .

Les figures 4.3 et 4.4 illustrent les résultats des franges de Maker typiques obtenus respectivement pour un échantillon polé d'InfrasilTM et de SuprasilTM. Tel qu'attendu, le signal obtenu pour un échantillon d'InfrasilTM est bien supérieur à celui obtenu pour des conditions de poling similaires avec un échantillon de SuprasilTM. Nous notons que le maximum du signal de second harmonique est aux alentours de 60° . Le poling de volume présente dans le SuprasilTM polé se traduit par de oscillations au niveau des franges principales. Ces oscillations ne sont évidemment pas présentes dans les verres polés d'InfrasilTM. L'incrément angulaire utilisé pour les mesures optiques illustrées sur les figures 4.3 et 4.4 est de 1° . Pour une meilleure résolution des mesures (surtout aux alentours de 0°), il est possible de diminuer l'incrément angulaire et le programme LabViewTM élaboré permet même de modifier l'incrément angulaire pour différentes zones angulaires de mesure. Le temps de chaque mesure s'en trouve par contre augmenté. Nous remarquons finalement clairement l'effet des réflexions de Fresnel dont l'enveloppe limite les informations qu'il est possible de tirer

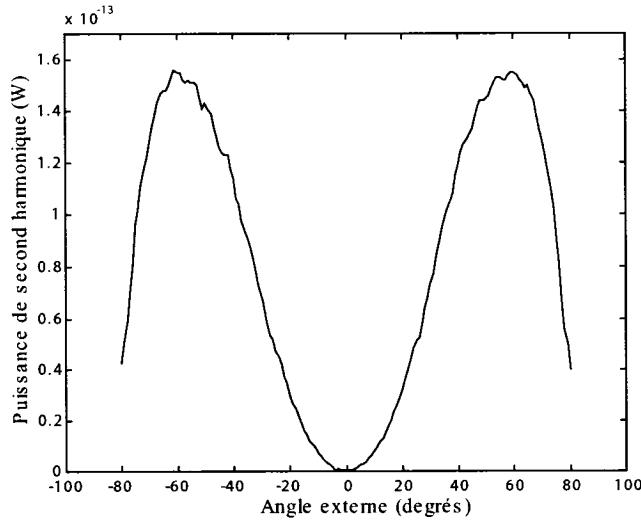


Figure 4.3 : Franges de Maker typique pour un échantillon polé d’InfrasilTM. Le maximum du signal correspond à un angle externe d’environ 60°.

de la mesure de l’onde de second harmonique.

4.2.2 Modifications au montage de base

Le montage de mesures de franges de Maker illustré à la figure 4.2 doit être adapté de façon à extraire précisément des mesures optiques le profil et l’amplitude de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre de même que visualiser l’effet du chauffage par laser CO₂. Deux principales modifications au montage ont été faites : l’utilisation de lentilles hémi-cylindriques pour la mesure des franges de Maker et l’installation d’un moteur de translation pour le balayage automatisé de la surface chauffée par laser de l’échantillon de silice. Nous explorons brièvement ces modifications au montage.

Lentilles hémi-cylindriques : D’abord, pour contourner les limites des réfraction, nous effectuons des mesures de franges de Maker en plaçant l’échantillon polé à caractériser entre lentilles hémi-cylindriques faites de BK7 et d’un rayon de 20 mm. Entre les lentilles hémi-cylindriques et l’échantillon, nous utilisons un liquide adap-

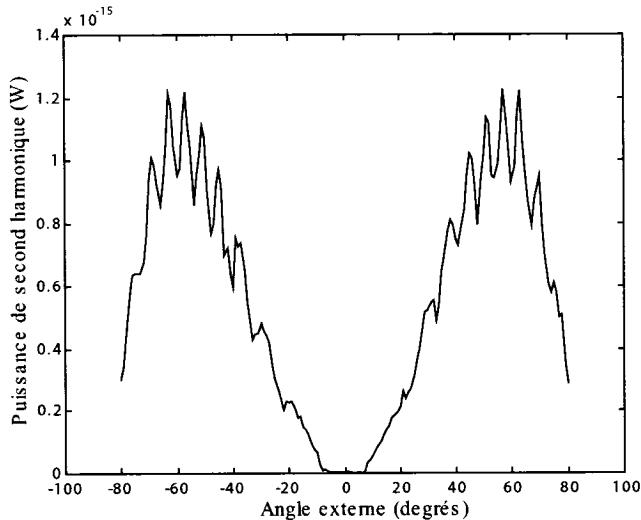


Figure 4.4 : Franges de Maker typique pour un échantillon polé de SuprasilTM. Le maximum du signal correspond à un angle externe d'environ 60°. Les oscillations sur les franges sont associées à un poling de volume.

tateur d'indice de manière à éviter un interstice d'air entre les deux matériaux. La figure 4.5 schématise la situation. Le faisceau incident, étant en tout temps à incidence normale sur la lentille, permet de minimiser l'impact des réfractions (sans pour autant les éliminer). Considérant que la plage angulaire est plus étendue, il est possible d'extraire davantage d'information du signal de second harmonique et ainsi déterminer plus précisément et plus exactement les caractéristiques non-linéaires de l'échantillon polé. Mentionnons que l'utilisation de lentilles hémicylindriques modifie l'équation du désaccord de phase Δk étant donné que le faisceau pompe n'est plus dans les conditions colinéaires avec le faisceau de second harmonique. Le désaccord de phase, utilisé dans l'équation 4.10, possède alors la forme suivante [Treanton, God-

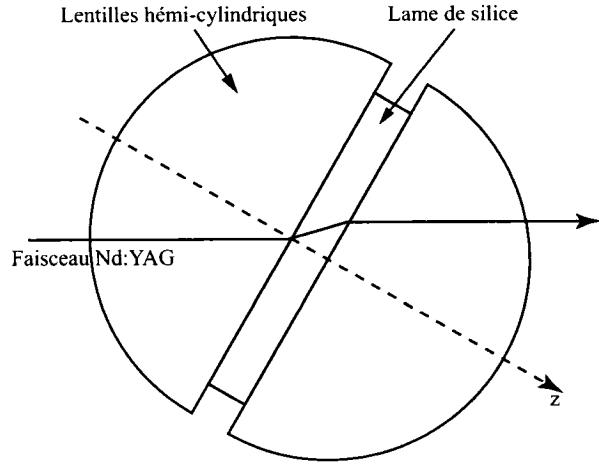


Figure 4.5 : L'échantillon plan de silice polé installé entre lentilles hémicylindriques permet d'augmenter la plage angulaire des mesures optiques et ainsi d'extraire du signal de second harmonique davantage d'informations.

bout & Lacroix 2004] :

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega \quad (4.12)$$

$$= \frac{2\omega}{c} (n_\omega \cos \theta_\omega - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) \quad (4.13)$$

$$= \frac{2\omega}{c} \frac{(n_\omega - n_{2\omega})}{\cos \frac{\theta_\omega + \theta_{2\omega}}{2}} \cos \frac{\theta_\omega - \theta_{2\omega}}{2} \quad (4.14)$$

où nous avons utilisé :

$$n_\omega \sin \theta_\omega = n_{2\omega} \sin \theta_{2\omega} \quad (4.15)$$

Un porte-échantillon amovible a été usiné afin de permettre ou non la mesure avec les lentilles hémicylindriques. Par ailleurs, la configuration de l'échantillon en sandwich entre les lentilles hémicylindriques ne permet pas de maintenir une plage externe θ_i de -80° à $+80^\circ$ lors des mesures optiques de franges de Maker. En effet,

aux grands angles d'incidence, la réfraction du faisceau laser se fait par la tranche de l'échantillon et il est également possible que le faisceau sortant arrive loin du centre géométrique de la lentille de sortie L_2 . Les mesures entre lentilles sont tout de même importantes car elles permettent de mesurer expérimentalement le profil spatial de la susceptibilité non-linéaire pour des couches non-linéaires très minces, de l'ordre de quelques microns.

Moteur de translation horizontal : Tel que mentionné à la section 2.2.6, pour étudier l'uniformité du poling thermique et l'effet du chauffage par laser CO₂ de l'échantillon de silice, nous avons besoin d'effectuer le balayage horizontal de la surface chauffée. Pour ce faire, nous remplaçons une des tables de translation du porte-échantillon par un moteur de translation MM-4M-F de National ApertureTM. Cette modification au montage permet non seulement d'automatiser le déplacement horizontal (de translation x) de la lame de silice avec une meilleure résolution, mais également d'éliminer toute luminosité parasite. En effet, bien que le montage est dans une cage sombre, il nous faut retirer cette protection pour manipuler manuellement les tables de translation durant la prise de mesures. La présence du moteur de translation, ayant une résolution de 0,5 μm , permet d'effectuer les mesures optiques de balayage latéral lors des caractérisations avant et après chauffage laser sans entacher de lumière parasite (bruit) les signaux mesurés.

La figure 4.6 permet de visualiser l'empilement des composantes dans le porte-échantillon. Le balayage horizontal du signal de second harmonique est fait à différentes hauteurs couvrant la zone chauffée. Pour des considérations pratiques où la hauteur du faisceau laser Nd:YAG est limitée, il n'est pas possible d'automatiser complètement les mesures optiques, soit automatiser à la fois le déplacement latéral et vertical. L'aligneur manuel cinq axes a été utilisé pour modifier manuellement la position en hauteur de la lame de silice lors des mesures de balayage. Nous décrivons plus spécifiquement dans la prochaine section en quoi consistent les mesures de balayage de la surface chauffée par laser CO₂.

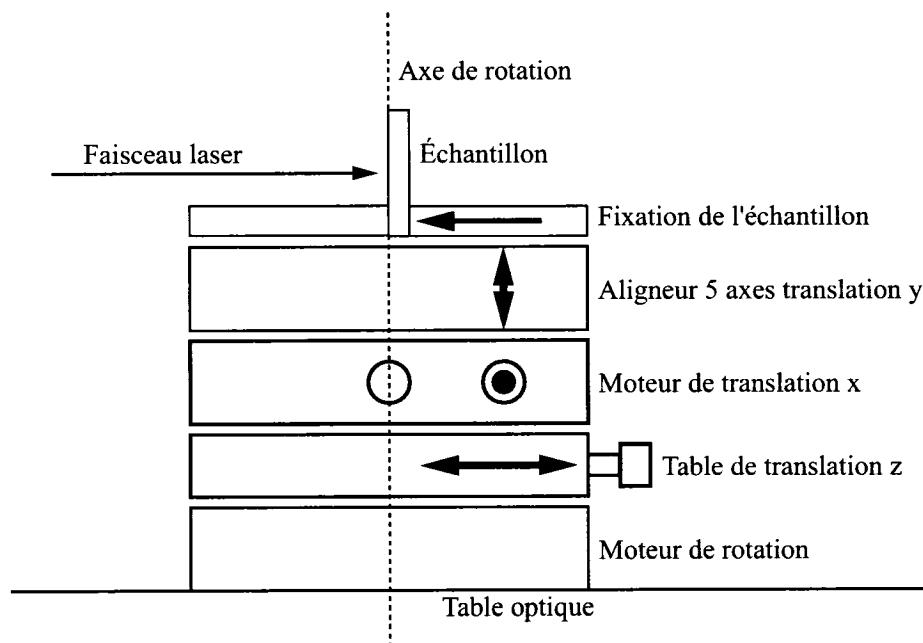


Figure 4.6 : Représentation du porte-échantillon modifié du montage de base des franges de Maker. En plus d'un moteur de rotation, nous munissons le porte-échantillon d'un moteur de translation permettant d'automatiser le plus possible les mesures optiques.

4.2.3 Méthodologie expérimentale

La présente section résume la méthodologie expérimentale permettant d'effectuer diverses caractérisations optiques. Tel que mentionné précédemment, le montage développé, illustré à la figure 4.2, est contrôlé par ordinateur via un programme Lab-ViewTM. Deux principaux types de mesures sont effectués. D'abord, des mesures de franges de Maker avec et sans lentilles hémi-cylindriques pour chaque échantillon de silice polé thermiquement. Un balayage sommaire de la zone à chauffer par laser est également fait. Ces mesures constituent la base de la caractérisation optique avant chauffage par laser CO₂. Ensuite, après avoir procédé au chauffage laser de l'échantillon, nous effectuons des mesures complètes de balayage pour étudier l'effet du chauffage laser.

4.2.3.1 Prérequis aux mesures optiques

Avant de d'effectuer les mesures optiques, nous devons porter une attention particulière à l'alignement et à l'ajustement de certains des instruments de mesure. Outre l'alignement des diverses parties du montage, nous effectuons en temps réel un premier traitement du signal de second harmonique généré par l'échantillon et nous effectuons l'étalonnage des photomultiplicateurs afin de permettre d'évaluer l'amplitude du signal généré.

Normalisation du signal de second harmonique : Tel que mentionné précédemment, le montage des mesures de franges de Maker est constitué d'une ligne de référence munie d'une lame de quartz coupe x . De manière à éliminer l'impact des fluctuations du laser Nd:YAG ainsi que pour rendre le système de mesure indépendant de la puissance incidente, nous effectuons la normalisation du signal de second harmonique provenant de la ligne de mesure (échantillon polé). Pour ce faire, nous divisons le signal de second harmonique de la ligne de mesure par le signal de la ligne de référence. Rappelons que la lame de quartz de la ligne de référence est maintenue à une position fixe de 49°. Cette procédure est effectuée en temps réel

par l'oscilloscope YokogawaTM lors de chaque mesure et tel que commandé par le programme LabViewTM.

Étalonnage des photomultiplicateurs : Comme l'oscilloscope retourne une valeur en Volts pour l'amplitude normalisée du signal de second harmonique de l'échantillon, il faut déterminer la correspondance Volts/Watts des photomultiplicateurs. C'est pour cette raison que nous procédonnons à l'étalonnage des photomultiplicateurs pour les tensions d'alimentation utilisées soit 600 V pour la ligne de référence et 1200 V pour la ligne de l'échantillon polé. Pour déterminer les facteurs de correspondance, un cristal de BBO, fortement non-linéaire, est utilisé. La puissance de second harmonique générée par ce cristal est mesurée après un système d'atténuateurs positionné devant le photomultiplicateur à calibrer. Connaissant le facteur d'atténuation du système, il est possible de déduire le facteur de correspondance Volts/Watts associé aux impulsions mesurées de second harmonique. Cet étalonnage n'est effectué qu'une seule fois à conditions de conserver pour l'ensemble des manipulations les mêmes tensions d'alimentation des photomultiplicateurs.

Alignement du porte-échantillon : Outre l'alignement général du montage illustré à la figure 4.2, nous devons porter une attention particulière à l'alignement des composantes du porte-échantillon (figure 4.6). Lors de l'installation de chaque constituant, nous devons nous assurer que les mouvements de translation en x , en y et en z soient bien perpendiculaires. De même, il faut que la position initiale du moteur de rotation corresponde à un angle d'incidence de 0° . Autrement, les franges de Maker ne sont pas symétriques par rapport à la position angulaire de 0° . L'alignement des composantes du porte-échantillon est généralement fait à l'aide de la rétro-réflexion.

Alignement de l'axe de rotation : L'alignement de l'échantillon à l'axe de rotation constitue un alignement critique pour les mesures optiques. Avant d'effectuer les mesures, que ce soit avec ou sans lentilles hémi-cylindriques, nous devons nous assurer que l'axe de rotation de la monture illustrée à la figure 4.6 coïncide avec la face d'entrée de la lame lorsque la lame est solidement fixé. La figure 4.7 schématisé la sit-

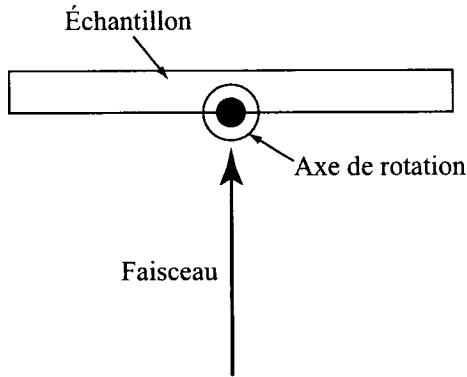


Figure 4.7 : Alignement de l'axe de rotation de la monture du montage des franges de Maker (vue de dessus). L'axe de rotation est considéré aligné lorsque sa position coïncide avec la face d'entrée de l'échantillon de silice à caractériser.

uation désirée où l'axe de rotation est confondu avec la face d'entrée de l'échantillon. Sans l'alignement de l'axe de rotation, il y a asymétrie des franges de Maker en amplitude de part et d'autre du 0° . Par ailleurs, comme nous effectuons des mesures du signal de second harmonique pour un angle fixe en effectuant un balayage longitudinal, l'alignement de l'axe de rotation est critique. Deux aspects sont à considérer lors de l'alignement. D'abord, il faut s'assurer que l'axe de rotation en position initiale se trouve le plus possible au centre de l'échantillon et confondu avec le faisceau laser incident. Ensuite, il faut que l'axe de rotation coïncide avec la face d'entrée tout en s'assurant qu'elle se trouve à distance focale de la lentille d'entrée L_2 .

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour effectuer l'alignement de l'axe de rotation du système. Par exemple, nous pouvons utiliser une lame munie d'une rainure gravée qui est fixée à la monture. Lorsque le faisceau est incident sur la rainure, nous observons une tache de diffraction. L'axe de rotation est considéré aligné lorsque le motif de diffraction est maintenu en effectuant la rotation de la lame. Il est également possible d'effectuer l'alignement de l'axe de rotation en effectuant les mesures de franges de Maker d'une lame de quartz. L'étude de la symétrie des franges

en amplitude permet alors d'ajuster la position de l'axe de rotation. Cette méthode d'alignement est très utile mais prend plus de temps que la méthode précédente soit environ 30 minutes.

Dans le cadre de ce projet, avant chaque série de mesures optiques, nous vérifions l'alignement de l'axe de rotation. Pour ce faire, nous utilisons un papier Zap-itTM que nous fixons sur une lame installée sur la monture. Lorsque l'échantillon est en position angulaire $\theta = 0^\circ$, nous isolons pendant moins d'une seconde le papier photosensible (Zap-itTM). L'isolation produit une brûlure ponctuelle. Si l'axe de rotation est aligné, nous observons qu'aux grands angles $\pm\theta^\circ$, l'isolation du papier produit une brûlure au même point qu'en $\theta = 0^\circ$. Pour les manipulations, nous avons fixé l'angle de vérification de l'alignement de l'axe de rotation à $\theta = \pm 70^\circ$. La brûlure est cependant elliptique considérant la projection du faisceau sur la lame munie du papier Zap-itTM. En fonction des distances entre les points aux trois positions angulaires, il est aisément d'effectuer l'alignement de l'axe de rotation. Cette opération ne prend en pratique que quelques minutes avant chaque série de mesures. Comme il n'est pas fréquent que l'axe de rotation se déplace, cet exercice sert avant tout de vérification de la bonne position de l'axe de rotation.

Positionnement de faisceau sur la zone : De la même façon que nous repérons la zone à chauffer par laser CO₂ avec un papier photosensible, nous utilisons le même papier afin de positionner correctement l'échantillon sur la monture du montage en vue de la caractérisation optique. Ce positionnement est important puisque nous ne caractérisons qu'une petite partie de la surface polée. Une fois l'échantillon positionné à l'aide du moteur de translation et de l'aligneur cinq axes (déplacement horizontal et vertical), nous pouvons débuter les mesures optiques en soulevant le papier photosensible amovible.

4.2.3.2 Caractérisation avant chauffage laser

Avant d'effectuer le chauffage par laser CO₂ d'un échantillon polé, nous effectuons certaines mesures optiques, principalement les mesures de franges de Maker avec et sans lentilles hémi-cylindriques et un balayage sommaire de la zone à chauffer.

Mesures entre lentilles hémi-cylindriques : Les mesures entre lentilles hémi-cylindriques permettent de déduire le profil des non-linéarités de la zone active ainsi que leur amplitude. La distribution de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre effective constitue un élément essentiel dans l'analyse à venir de l'effet du chauffage par laser CO₂. Dans le cadre de ce projet, la caractérisation optique entre lentilles des échantillons étudiés a été effectué par un étudiant au doctorat du Laboratoire de fibres optiques de l'École Polytechnique [Tréanton 2005]. Nous retrouvons dans la prochaine section les résultats expérimentaux de la caractérisation optique par franges de Maker entre lentilles hémi-cylindriques.

Mesures sans lentilles hémi-cylindriques et balayage : Outre les mesures permettant de déduire le profil des non-linéarités induites par poling thermique, la caractérisation optique avant chauffage permet de vérifier l'uniformité du poling thermique des échantillons. La vérification de l'uniformité est faite par deux moyens : par une mesure de franges de Maker sans lentilles en plusieurs points et en balayant pour un angle d'incidence donné quelques lignes horizontales de la surface polée.

Nous procédons à une mesure des franges de Maker pour différentes positions de la zone identifiée qui sera chauffée par laser CO₂. La figure 4.8 illustre les positions dont les franges de Maker sont mesurées soit aux quatre coins et au centre de la zone de 1 mm² (points A à E). En superposant les signaux, il est alors possible de vérifier l'uniformité générale du poling thermique. La prochaine section présente les courbes obtenues pour les trois échantillons à l'étude.

Nous pouvons vérifier de façon plus précise l'uniformité du poling thermique en effectuant le balayage de la surface. Ce balayage consiste à positionner l'échantillon à un angle où le signal est maximal, en l'occurrence 60° pour les échantillons de

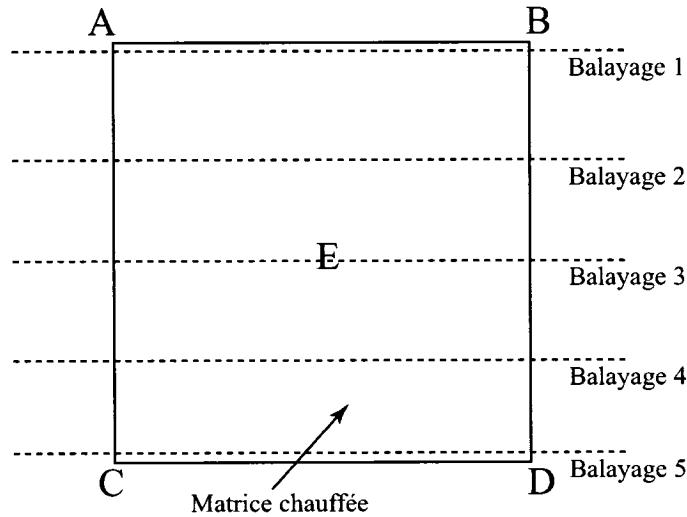


Figure 4.8 : Caractérisation avant chauffage: schématisation des points et lignes de mesures dans le cadre de la caractérisation optique avant chauffage laser pour les échantillons de silice polés thermiquement.

silice polés, et à ensuite mesurer le signal de second harmonique tout en déplaçant latéralement la lame grâce au moteur de translation. Ce balayage horizontal d'une portion de la zone polée est effectué pour différentes hauteurs afin de couvrir la totalité de la zone. La hauteur est ajustée avec l'aligneur cinq axes.

Dans le cadre des expériences menées, nous n'effectuons que cinq balayages tels qu'illustrés sur la figure 4.8. L'incrément utilisé lors des mesures pour le moteur de translation est de 0,02 mm et bien que la matrice à chauffer ne fasse que 1 mm de largeur, nous effectuons le balayage horizontal sur une distance de 1,5 mm afin de nous assurer de couvrir entièrement la zone. L'exemple typique d'une mesure de balayage d'une section polée de l'échantillon est reproduit à la figure 2.10. Considérant le nombre de points de mesure, le balayage d'une ligne de la zone prend environ 25 minutes. Compte tenu du temps important que prend chaque balayage, il n'a pas été considéré pertinent d'en effectuer plus que cinq sur toute la zone afin de vérifier l'uniformité du poling thermique. Dans le cas des trois échantillons de silice

à l'étude, nous avons vérifié l'uniformité en fonction des critères établis à la section 2.2.6. Rappelons que l'uniformité du poling thermique est intimement liée au contact entre les électrodes et l'échantillon dans la monture du montage de poling thermique. Le balayage de la zone est plus serré lors de la caractérisation optique après chauffage laser.

4.2.3.3 Caractérisation après chauffage laser

Après le chauffage par laser CO₂ des échantillons de silice polés thermiquement, nous procédons à la suite de la caractérisation optique. Il s'agit d'effectuer la même méthode de caractérisation optique de balayage qu'avant chauffage mais cette fois-ci, le balayage de la zone ne se limite pas à cinq lignes de balayage sur toute la hauteur de la zone chauffée, le tout pour bien mettre en évidence l'effet du chauffage par laser. Nous utilisons encore un incrément en translation de 0,02 mm. Une fois le balayage d'une ligne complété, nous modifions la position en hauteur de l'échantillon afin d'effectuer le balayage de toute la matrice chauffée. Il ne nous est par contre pas possible d'avoir un incrément identique en hauteur qu'en mouvement horizontal puisque le temps de mesure serait déraisonnablement grand. C'est pourquoi un incrément d'environ 0,05 mm a été utilisé et ajusté avec l'aligneur cinq axes, ce qui se traduit par une trentaine de lignes de balayage du signal de second harmonique.

4.3 Les résultats et l'analyse

Une fois les séries de mesure de balayage après chauffage laser terminées, il suffit de les combiner afin de créer une image tridimensionnelle de l'effet du chauffage par laser. Le logiciel MatlabTM a été utilisé à cette fin. La présente section résume d'abord pour chaque échantillon étudié l'ensemble de ses caractéristiques non-linéaires déterminées par la caractérisation optique par franges de Maker et ensuite illustre l'effet réel du chauffage par laser CO₂ déterminé avec les mesures de balayage. À la vue de

ces résultats, nous concluons que le chauffage par laser ne donne pas les résultats escomptés et au contraire, le chauffage laser important contribue à effacer localement les effets non-linéaires induits par poling thermique. Nous terminons l'étude par une analyse des phénomènes possibles pouvant expliquer un tel résultat. Comme les phénomènes impliqués lors du poling thermique ainsi que lors du chauffage laser peuvent être aussi nombreux que difficiles à mesurer expérimentalement, nous ne pouvons expliquer avec certitude la réaction de la silice mais nous exposons certaines hypothèses.

4.3.1 Résultats et traitement des données

La présente section résume pour chaque échantillon les diverses caractérisations optiques permettant d'extraire le profil des effets non-linéaires induits par poling thermique et de visualiser l'effet du chauffage par laser CO₂. Rappelons que nous avons procédé à l'étude de deux échantillons de SuprasilTM (Suprasil A et Suprasil B) et d'un échantillon d'InfrasilTM (Infrasil A). Notons que nous ne représentons pas dans la présente section les mesures de balayage avant chauffage par laser CO₂ puisque les échantillons chauffés par laser ont été choisis en fonction de leur bon degré d'uniformité du poling thermique.

4.3.1.1 Suprasil A

Caractérisation avant chauffage : La figure 4.9 présente les mesures de franges de Maker sans lentille hémicylindriques à différentes positions de la zone qui sera chauffée par laser CO₂ pour l'échantillon de Suprasil A, soit l'échantillon parmi les trois ayant subi le poling thermique le plus long. Considérant les positions A à E définies à la figure 4.8, nous obtenons de façon générale des franges assez symétriques en amplitude. Nous observons clairement les franges de volume caractéristiques des échantillons de SuprasilTM.

La figure 4.10 illustre quant à elle la mesure de franges de Maker avec lentilles

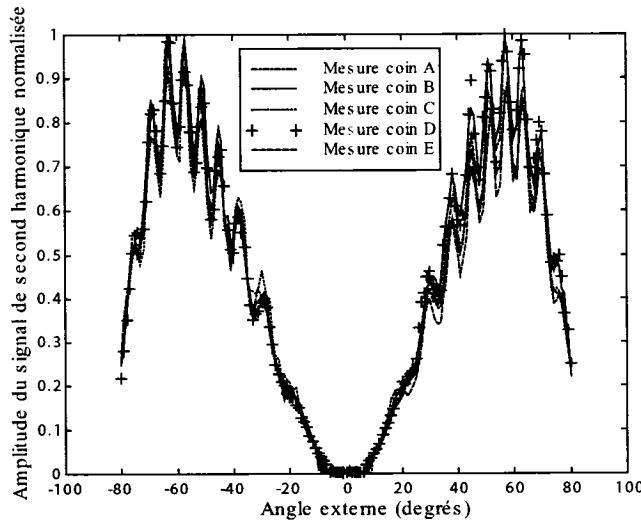


Figure 4.9 : Mesure des franges de Maker sans lentilles hémi-cylindriques de l'échantillon Suprasil A avant chauffage laser à différentes positions de la zone polée. Cette mesure permet de vérifier l'uniformité du poling thermique.

hémi-cylindriques en fonction de l'angle interne de propagation. La ligne pleine représente la mesure expérimentale. Quant à la ligne pointillée, elle représente l'ajustement théorique des franges de Maker. Le profil spatial théorique auquel correspondent les mesures expérimentales est représenté à la figure 4.11. Cette même figure indique l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre effective mesurée pour l'échantillon de silice polé Suprasil A.

Tel qu'illustré à la figure 4.11, l'échantillon polé Suprasil A possède une susceptibilité non-linéaire maximale de surface de $0,018 \text{ pm/V}$ qui est constante sur une distance d'environ $10 \mu\text{m}$, décroît linéairement sur une épaisseur de plus de $30 \mu\text{m}$ et termine par un plateau d'une trentaine de microns. Considérant un modèle de migration à plus qu'un porteur (plusieurs types de charges qui se déplacent, les uns plus rapides que les autres), le profil présente alors plus qu'un type de pente. La figure 4.11 semble d'abord indiquer le déplacement d'un porteur rapide qui s'accumule

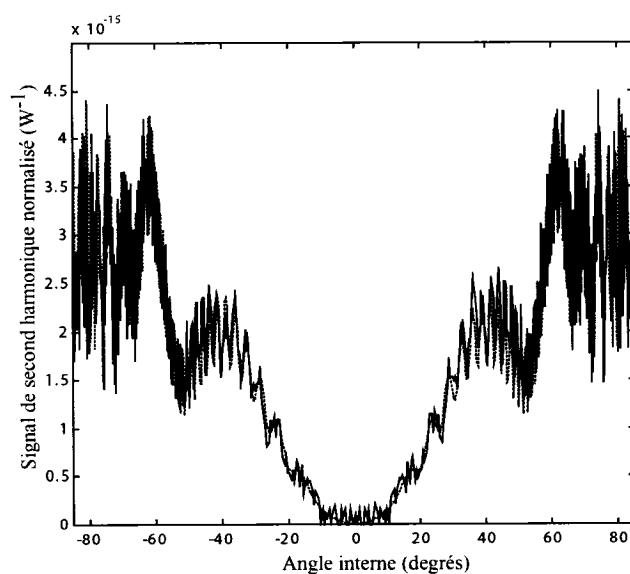


Figure 4.10 : Mesure normalisée des franges de Maker de l'échantillon Suprasil A avec lentilles hémicylindriques. La ligne pleine correspond à la mesure expérimentale et la ligne pointillée représente l'ajustement théorique calculé.

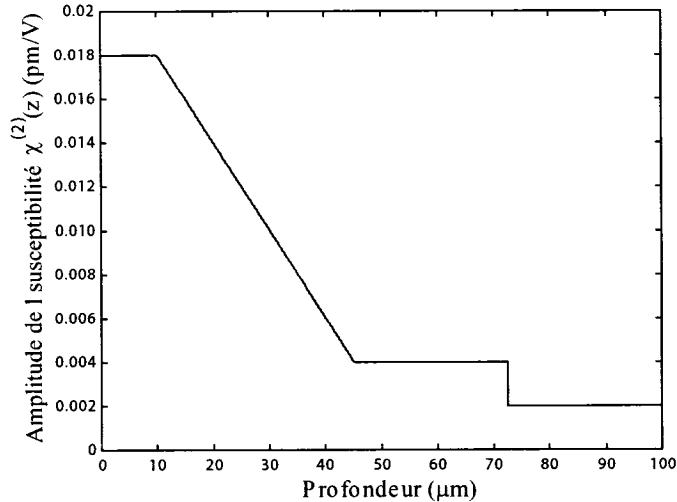


Figure 4.11 : Profil spatial mesuré de la susceptibilité non-linéaire $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ pour l'échantillon Suprasil A déduit des mesures entre lentilles hémi-cylindriques.

à une profondeur supérieure à $70 \mu\text{m}$. Ce déplacement crée une zone de déficit de charges à fort champ électrique et il est plausible qu'un autre porteur, plus lent, se déplace via les sites vacants laissés par le porteur rapide et s'accumule entre 45 et $70 \mu\text{m}$ soit, derrière le premier porteur. Le plateau noté en surface de l'échantillon et illustré sur la figure 4.11, où le profil de la susceptibilité non-linéaire effective est constant, peut être associé à l'injection d'impuretés positives en surface. Tel que mentionné à la section 2.2.6, ces charges injectées peuvent être partie prenante des charges migrant sous l'effet du champ électrique et s'accumulant plus ou moins en profondeur. Comme le temps de poling est long pour l'échantillon Suprasil A, il est raisonnable de penser que l'injection de charges joue un rôle important dans le processus de poling thermique et peut expliquer la présence du deuxième plateau sur la figure 4.11. Nous savons que le phénomène d'injection a tendance à repousser la couche non-linéaire plus en profondeur dans l'échantillon. Notons toutefois que les mesures optiques entre lentilles hémi-cylindriques ne nous permettent pas de déduire

l'enterrement de cette couche.

Le poling de volume génère une susceptibilité de volume très faible de 0,002 pm/V. De façon générale, tel que mentionné à la section 2.2.6, le SuprasilTM a une épaisseur de la couche active d'environ 25 μm pour des conditions de poling typiques. Dans le cas présent, l'épaisseur de la couche est plus grande. La tension élevée de 8kV, comparativement à 3kV pour des conditions typiques de poling thermique, et le temps de poling contribuent à l'augmentation de la quantité de charges déplacées, que ce soit des impuretés ou des charges injectées. Nous pouvons donc nous attendre à une couche active plus épaisse.

Considérant l'amplitude maximale mesurée de la susceptibilité non-linéaire de 0,018 pm/V, nous sommes encore loin de l'objectif de 1 pm/V à s'attendre pour des applications technologiques intéressantes. Notons qu'en dépit du fait que l'épaisseur observée de la zone active est plus grande que la moyenne généralement notée pour un échantillon de SuprasilTM, nous conservons une taille de faisceau du laser CO₂ fixé à 50 μm de diamètre pour les expérimentations de chauffage laser, tel que calculé au chapitre 3. Pour une température de surface 846 K, nous voulons une température inférieure à 200°C à une épaisseur d'environ 40 μm .

Caractérisation après chauffage : La figure 4.12 illustre les premières mesures de balayage après le chauffage par laser CO₂ d'une matrice de cinq par cinq points à puissance incidente croissante. Comme les effets non-linéaires induits par poling thermique pour ce type d'échantillon ne sont pas importants, le bruit sur le signal de second harmonique est plus évident. Malgré le bruit sur le signal, il est possible de distinguer assez clairement l'effet des cinq dernières diagonales chauffées où le signal de second harmonique est atténué (la figure illustre une courbe de niveau où les concentrations de courbes de niveau sont associées à une diminution du signal). La présence d'un signal plus ou moins bruité pourrait être associé aux conditions expérimentales de poling thermique.

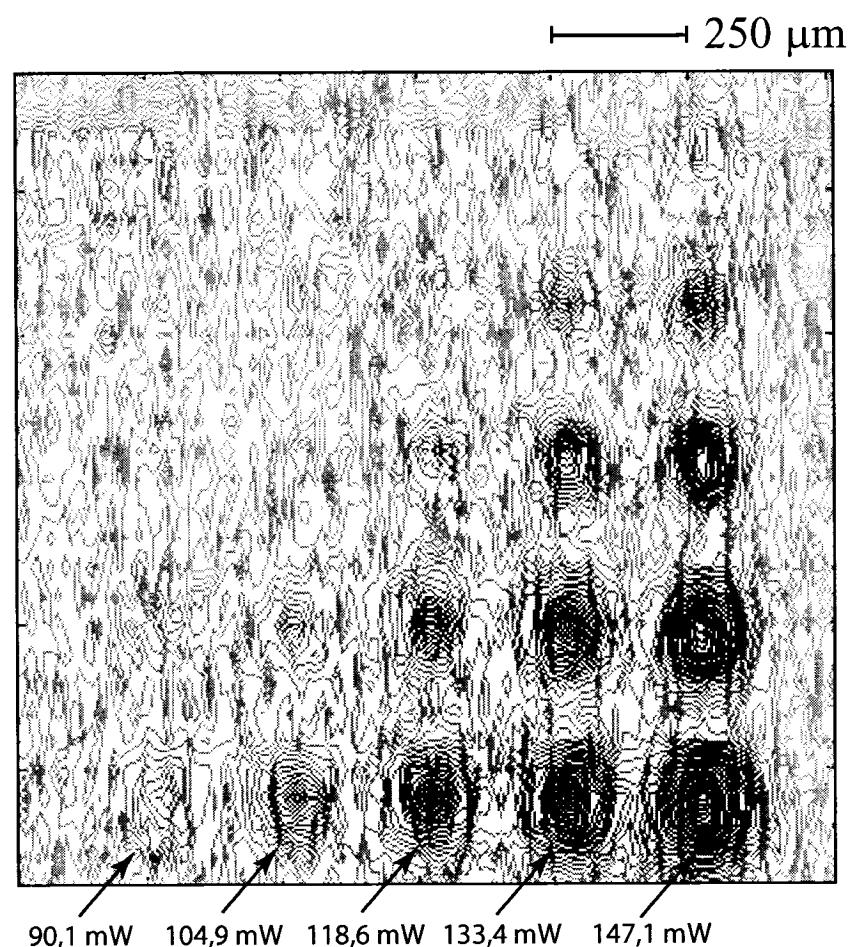


Figure 4.12 : Représentation en courbes de niveau de l'effacement local du signal de second harmonique pour l'échantillon Suprasil A obtenue par le balayage de la matrice chauffée par laser CO₂. Nous remarquons que certaines diagonales chauffées n'ont subi aucune modification au niveau du signal mesuré alors que d'autres ont subi une diminution d'autant plus importante que la puissance incidente est grande.

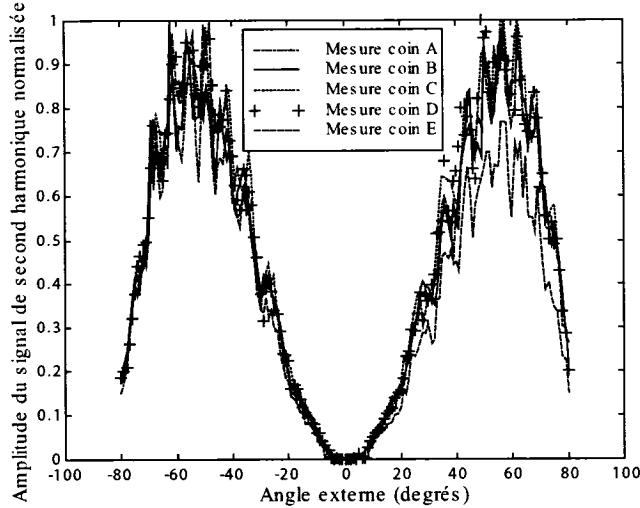


Figure 4.13 : Mesure des franges de Maker sans lentilles hémi-cylindriques de l'échantillon Suprasil B avant chauffage laser à différentes positions de la zone polée. Cette mesure permet de vérifier l'uniformité du poling thermique.

4.3.1.2 Suprasil B

Caractérisation avant chauffage : De façon similaire, les figures 4.13, 4.14 et 4.15 illustrent respectivement les franges de Maker sans lentilles, avec lentilles hémi-cylindriques et le profil spatial et en amplitude du Suprasil B.

Les mesures de franges de Maker sans lentille montrent des franges symétriques d'un point de mesure à l'autre. Les faibles différences en amplitude n'empêchent pas l'obtention de mesures de balayage uniformes pour cet échantillon. Nous remarquons par contre que les franges de volume sont moins bien définies pour un même incrément angulaire de mesure de 1° . D'ailleurs, l'amplitude du signal de second harmonique a été notée bien inférieure à celle obtenue avec le Suprasil A pour une même puissance de pompe incidente.

Quant à la distribution de la susceptibilité obtenue, nous constatons que l'amplitude maximale de la susceptibilité non-linéaire est similaire à l'échantillon Suprasil A et

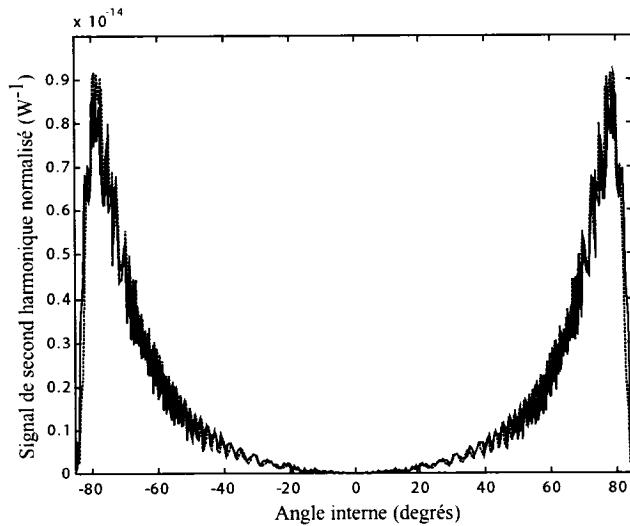


Figure 4.14 : Mesure normalisée des franges de Maker de l'échantillon Suprasil B avec lentilles hémicylindriques. La ligne pleine correspond à la mesure expérimentale et la ligne pointillée représente l'ajustement théorique calculé.

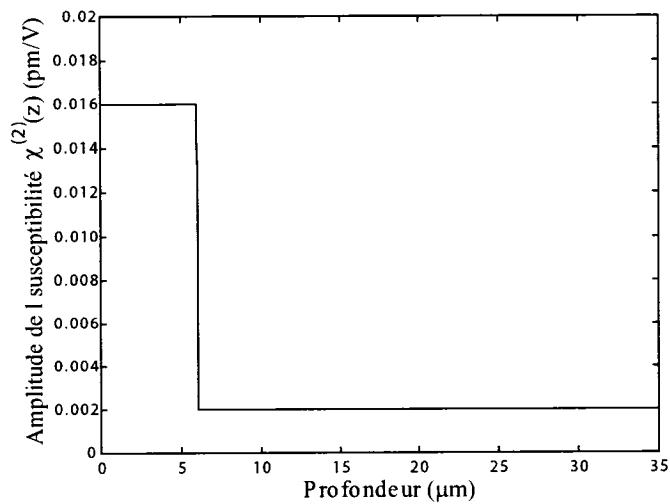


Figure 4.15 : Profil spatial mesuré de la susceptibilité non-linéaire $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ pour l'échantillon Suprasil B déduit des mesures entre lentilles hémicylindriques.

se chiffre à $0,016 \text{ pm/V}$ et constante sur la totalité de l'épaisseur de la couche active qui se limite cette fois-ci à environ $6 \mu\text{m}$. Considérant la faible épaisseur de la couche non-linéaire, nous nous situons à la limite de la résolution que peut nous fournir les mesures entre lentilles hémicylindriques si bien que le profil sur ces $6 \mu\text{m}$ pourrait être aussi bien constant qu'en pente (triangulaire). Ces mesures nous donnent tout de même une meilleur exactitude du profil spatial que les mesures sans lentille hémicylindriques. De toute évidence, il semble qu'il n'y ait qu'un type d'ion soit le porteur le plus rapide qui migre en bloc sous l'effet du champ et de la température et qui s'accumule près de la cathode. Cette faible épaisseur de la couche non-linéaire, en comparaison à l'épaisseur obtenue avec le Suprasil A, semble indiquer une corrélation entre le temps de poling et l'effet de migration pour les échantillons de SuprasilTM. Pour que les effets non-linéaires induits soient plus importants pour le SuprasilTM et tout de même minimiser les effets d'injection de charges, il faut effectuer un poling thermique plus long, un minimum de quelques minutes en l'occurrence.

Par ailleurs, nous remarquons que pour les deux échantillons de SuprasilTM à l'étude, nous obtenons la même susceptibilité non-linéaire de volume soit $0,002 \text{ pm/V}$. Ainsi, le poling de volume semble indépendante du temps de poling et de la dynamique de migration. Pourtant, le poling de volume devrait être fonction de l'épaisseur de la couche non-linéaire. L'explication fournie à l'effet que le poling de volume présent dans le SuprasilTM serait associée à la faible orientation dipolaire des entités OH est alors plausible.

Caractérisation après chauffage : L'effet du chauffage par laser CO₂ de l'échantillon Suprasil B par les mesures de balayage est illustré à la figure 4.16. Nous remarquons pour cet échantillon que six diagonales sont visibles sur l'ensemble de la matrice chauffée par laser. Le bruit de fond du signal de second harmonique est noté moins important pour ce second échantillon de SuprasilTM. Nous approfondissons l'analyse de l'effacement des effets non-linéaires dans la prochaine section.

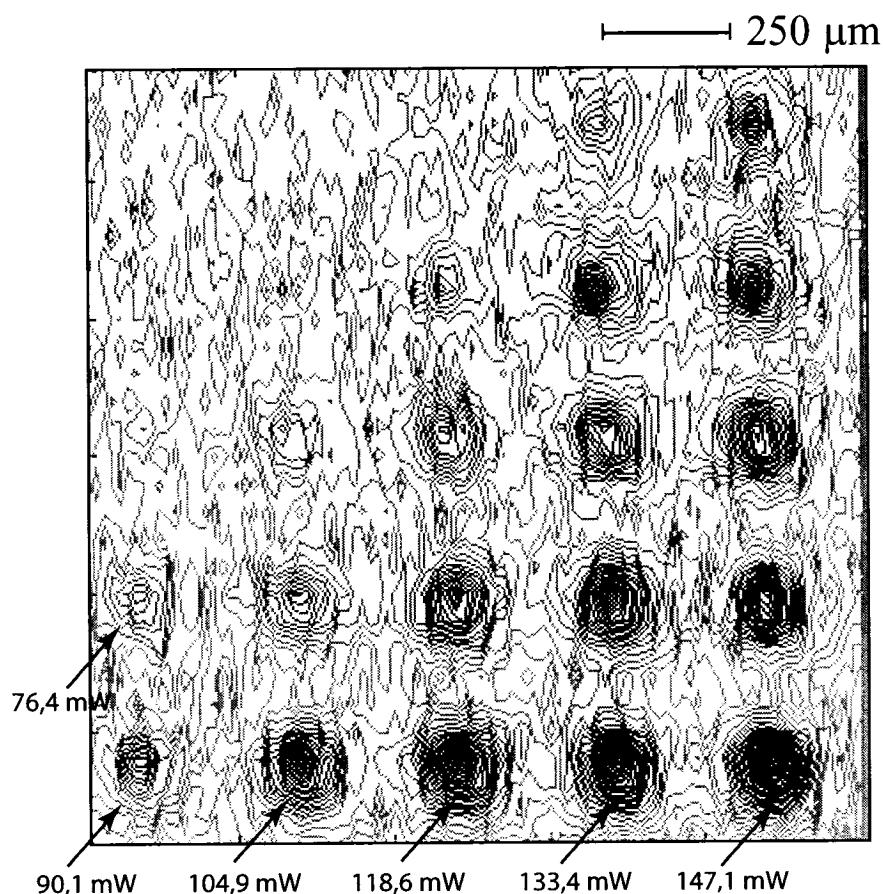


Figure 4.16 : Représentation en courbes de niveau de l'effacement local du signal de second harmonique pour l'échantillon Suprasil B obtenu par le balayage de la matrice chauffée par laser CO₂. Nous remarquons que certaines diagonales chauffées n'ont subi aucune modification au niveau du signal mesuré alors que d'autres ont subi une diminution d'autant plus importante que la puissance incidente est grande.

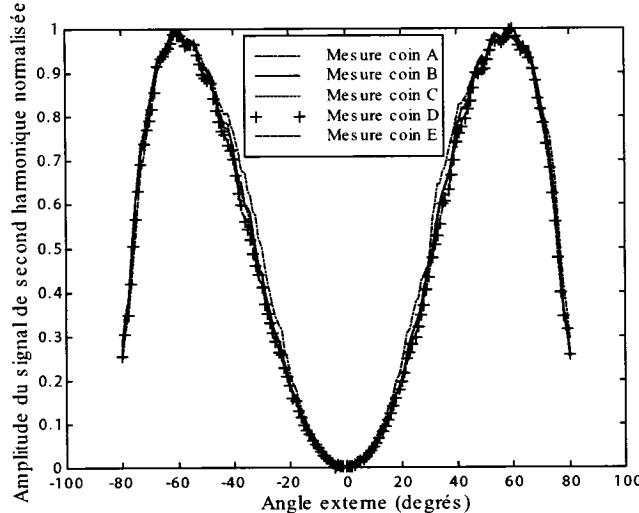


Figure 4.17 : Mesure des franges de Maker sans lentilles hémicylindriques de l'échantillon Infrasil A avant chauffage laser à différentes positions de la zone polée. Cette mesure permet de vérifier l'uniformité du poling thermique.

4.3.1.3 Infrasil A

Caractérisation avant chauffage : Quant à l'échantillon polé et chauffé Infrasil A, nous illustrons les résultats avant chauffage aux figures 4.17, 4.18 et 4.19. Nous obtenons comme prévu un signal beaucoup plus important que pour les échantillons de SuprasilTM. Pour la mesure des franges de Maker sans lentilles hémicylindriques, il s'agit pour ainsi dire d'un échantillon parfait en terme d'uniformité sur une zone de 1 mm^2 . Quant aux mesures entre lentilles hémicylindriques, l'ajustement entre le profil théorique et les mesures expérimentales est en général bonne, exception faite de la variation notée aux angles internes de $\pm 50^\circ$. Cette variation n'est pas associée aux mesures optiques puisque le poling thermique d'autres échantillons d'InfrasilTM dans les mêmes conditions ont montré le même profil à des angles similaires [Tréanton 2005] mais est probablement associée au mouvement d'un des porteurs.

Le profil spatial obtenu montre une susceptibilité non-linéaire maximale de surface

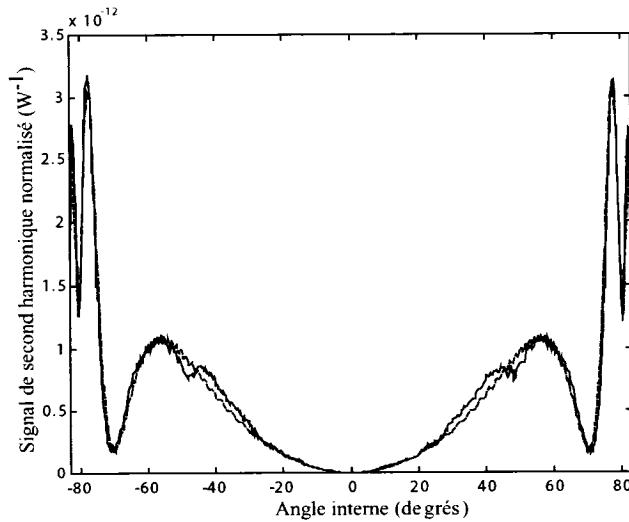


Figure 4.18 : Mesure normalisée des franges de Maker de l'échantillon Infrasil A avec lentilles hémicylindriques. La ligne pleine correspond à la mesure expérimentale et la ligne pointillée représente l'ajustement théorique calculé.

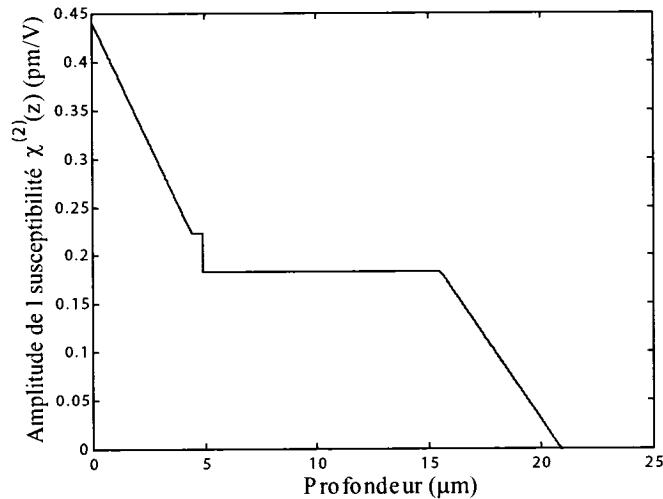


Figure 4.19 : Profil spatial mesuré de la susceptibilité non-linéaire $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ pour l'échantillon Infrasil A déduit des mesures entre lentilles hémicylindriques.

de $0,45 \text{ pm/V}$ qui décroît linéairement en passant par un plateau d'une dizaine de microns d'épaisseur. L'épaisseur totale de la couche active correspond à environ $20 \mu\text{m}$, ce qui est supérieur à la moyenne de $10 \mu\text{m}$ que nous obtenons typiquement pour un échantillon d'InfrasilTM. Le profil spatial montré à la figure 4.19 illustre la dynamique à plusieurs porteurs positifs se déplaçant sous l'effet du fort champ électrique appliqué. Le porteur le plus rapide se déplace et laisse une zone de déplétion d'une vingtaine de microns. Un porteur plus lent semble s'accumuler entre 5 et $15 \mu\text{m}$ de profondeur. Nous ne décrivons ici que la dynamique de déplacement de deux types d'ions alors qu'en réalité, nous déplaçons sous l'effet de la forte tension appliquée probablement plus de deux types d'ions alcalins et peut-être même des charges injectées.

Nous remarquons que le poling thermique court a un effet tout à fait différent pour le SuprasilTM et l'InfrasilTM. Alors qu'un temps de poling court pour le SuprasilTM ne génère pas d'effets non-linéaires important, c'est tout à fait le contraire avec l'InfrasilTM où nous obtenons une susceptibilité non-linéaire effective de surface importante, non loin de la limite théorique accessible par poling thermique.

Caractérisation après chauffage : Le profil de $\chi^{(2)}$ après chauffage laser de l'échantillon Infrasil A est illustré à la figure 4.20. Les trous dans le signal causés par le chauffage laser sont très visibles et nous pouvons distinguer l'effacement du signal de second harmonique sur six diagonales chauffées.

4.3.2 Analyse et discussion

Dans la présente section, nous approfondissons l'analyse des résultats obtenus pour les trois échantillons à l'étude. La comparaison des résultats nous permet d'émettre certaines hypothèses pouvant expliquer le comportement des effets non-linéaires induits par poling thermique lors du traitement par laser CO₂ de la surface anodique de l'échantillon.

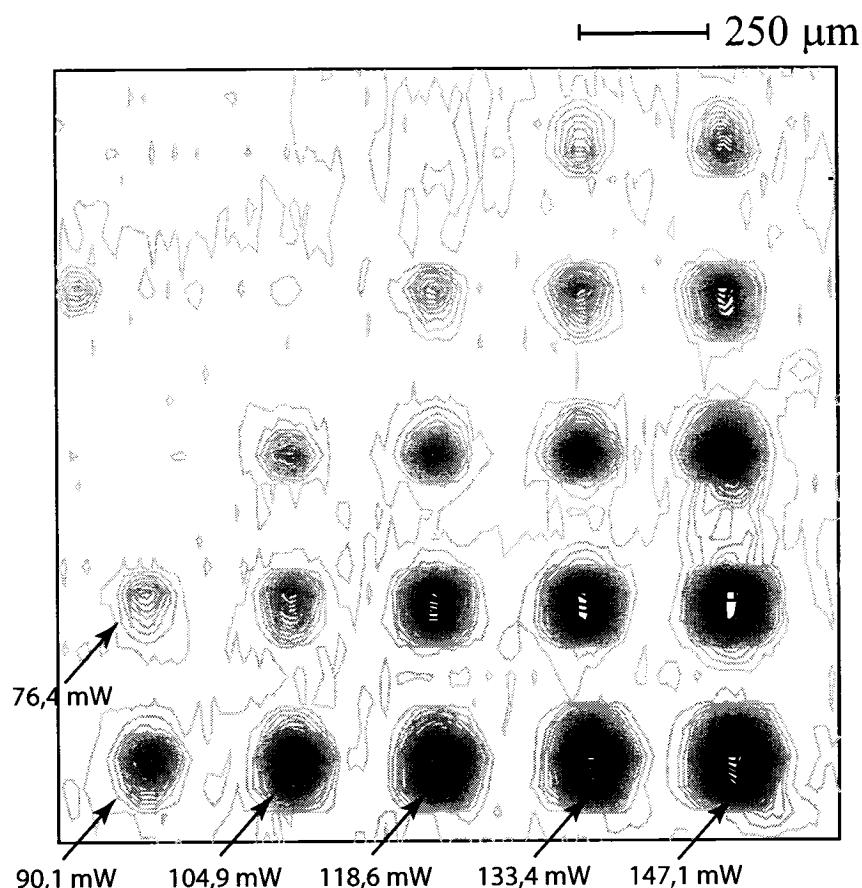


Figure 4.20 : Représentation en courbes de niveau de l'effacement local du signal de second harmonique pour l'échantillon Infrasil A obtenue par le balayage de la matrice chauffée par laser CO₂. Nous remarquons que certaines diagonales chauffées n'ont subi aucune modification au niveau du signal mesuré alors que d'autres ont subi une diminution d'autant plus importante que la puissance incidente est grande.

4.3.2.1 Observations générales

Nous pouvons relater une première observation sur les images reconstituant la matrice de points chauffées par laser CO₂ (figures 4.12, 4.16 et 4.20). Ces figures mettent en évidence que l'injection de puissance laser CO₂ conduit soit à aucun effet sur le signal de second harmonique soit le signal, localement, est plus ou moins détruit. Cette observation se généralise pour tous les échantillons étudiés. En d'autres mots, pour la plage étendue de puissance utilisée, aucune amplification des effets non-linéaires n'a été observée.

Nous pouvons extraire des résultats certaines caractéristiques sur la forme et l'amplitude de l'effacement local des effets non-linéaires. Le tableau 4.1 montre pour chacun des échantillons l'amplitude de l'effacement du signal de second harmonique. L'amplitude de l'effacement est défini comme le rapport entre la variation du signal de second harmonique et sa valeur pour un angle d'incidence du faisceau de 60° sur l'échantillon. Nous remarquons que pour chaque diagonale où nous avons utilisé une puissance incidente constante, l'effacement est à peu près le même. Par ailleurs, l'amplitude de destruction augmente avec la puissance incidente. Les variations sur une même diagonale semblent augmenter par contre lorsque la puissance incidente augmente sur l'échantillon. Comme la distribution de température dans l'échantillon est sensible à la puissance du laser CO₂ incidente sur l'échantillon ainsi qu'à la taille du faisceau, il est possible d'associer les écarts entre les points d'une même diagonale aux conditions expérimentales du chauffage laser. Par ailleurs, ces variations sur une même diagonale peuvent également provenir de faibles variations intrinsèques dans la couche non-linéaire des échantillons polés thermiquement.

La figure 4.21 illustre la moyenne calculée de l'amplitude de l'effacement d'une même diagonale en fonction de la puissance laser incidente. Nous remarquons une dépendance approximativement linéaire avec la puissance incidente. Cette dépendance est cependant moins évidente à plus haute puissance où le nombre de points restreints traduit de façon plus évidente les écarts importants sur une même diagonale. Con-

Tableau 4.1 : Amplitude de l'effacement du signal de second harmonique lors du chauffage par laser CO₂. Les grilles (a), (b) et (c) sont respectivement associées au Suprasil A, Suprasil B et Infrasil A.

0%	0%	0%	10,3%	13,6%
0%	0%	10,3%	25,7%	37,4%
0%	7,1%	19,0%	37,1%	45,7%
9,6%	19,9%	39,5%	56,8%	63,3%
19,0%	39,1%	59,6%	70,4%	77,9%

(a)

0%	0%	7,0%	29,3%	41,9%
0%	8,7%	24,8%	54,3%	53,3%
8,3%	20,2%	32,1%	40,4%	46,5%
22,6%	32,2%	48,3%	57,6%	52,1%
32,3%	57,5%	66,1%	69,7%	75,8%

(b)

0%	0%	0%	17,1%	29,4%
0%	0%	20,5%	31,9%	44,3%
0%	24,6%	44,4%	59,9%	79,2%
17,1%	32,7%	64,4%	74,1%	78,5%
58,0%	68,8%	80,5%	86,3%	88,8%

(c)

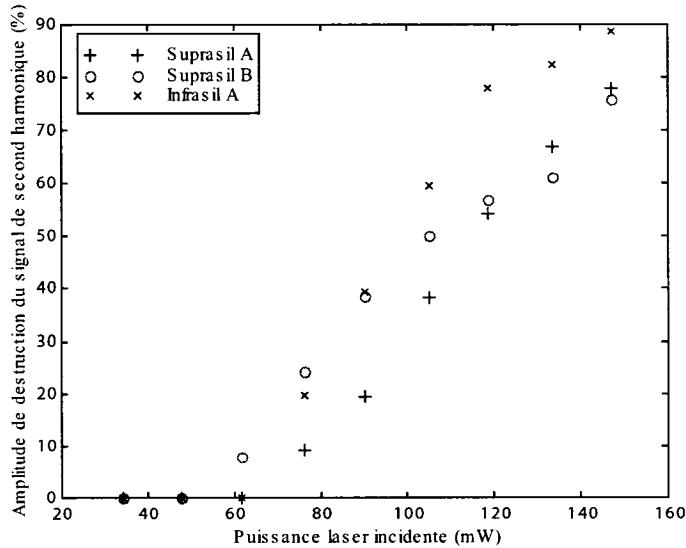


Figure 4.21 : Amplitude moyenne de destruction du signal de second harmonique en fonction de la puissance laser incidente. L'effacement noté est approximativement linéaire pour les trois échantillons testés.

sidérant les tableaux 4.1, nous obtenons un écart maximal à la valeur moyenne calculée de l'effacement de près de 7% pour le Suprasil A, de 11% pour le Suprasil B et 14% pour l'Infrasil A. Nous observons également qu'en dépit du fait que les puissances incidentes sont de plus en plus importantes et se traduisent par des températures surfaciques de proche de 1500 °C, l'effacement des effets non-linéaires n'est pas total. Pour la même puissance incidente sur la dernière diagonale, nous passons d'une destruction de 75,8% pour le Suprasil A, à 77,9% pour le Suprasil B, à 88,8% pour l'Infrasil A. Compte tenu du faible écart entre les deux SuprasilTM, nous pouvons considérer qu'ils possèdent la même amplitude maximale d'effacement des effets non-linéaires. Toutes amplitudes comparées, la destruction des effets non-linéaires est notée plus importante dans l'InfrasilTM que dans le SuprasilTM.

Finalement, que ce soit pour l'un ou l'autre des échantillons testés, nous remarquons assez bien la forme elliptique de l'effacement local, fidèle à l'ellipticité du fai-

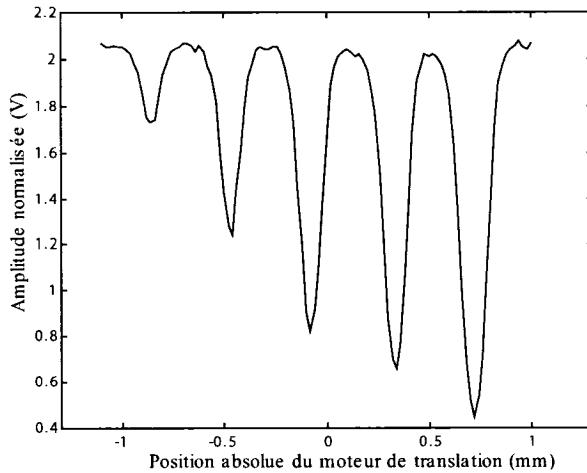


Figure 4.22 : Balayage d'une ligne latérale de la zone polée et chauffée par laser de l'échantillon Infrasil A pour un angle d'incidence du faisceau de 60° . Les creux en amplitude correspondent aux points de chauffage par laser CO₂.

sceau laser CO₂ notée lors des mesures de divergence (figure 3.12) où $w_y > w_x$. Par ailleurs, sans présenter l'ensemble des coupes transversales, la figure 4.22 illustre une mesure typique de balayage d'une ligne pour l'échantillon Infrasil A. Nous observons clairement la forme gaussienne des trous dans le signal de second harmonique, à l'image du faisceau laser CO₂.

4.3.2.2 Hypothèses sur l'effacement des effets non-linéaires

Il nous est possible d'émettre certaines hypothèses pouvant expliquer la raison pour laquelle nous n'obtenons pas d'amplification des effets non-linéaires lors du chauffage par laser CO₂. L'analyse des hypothèses est basée non seulement sur les profils spatiaux obtenus lors de la caractérisation optique avant chauffage mais aussi sur les conditions et paramètres expérimentaux lors du poling thermique et lors du chauffage laser.

En nous attardant d'abord sur l'effacement général noté des effets non-linéaires pour plusieurs des diagonales chauffées par laser, la principale hypothèse pouvant

expliquer le phénomène observé est liée au mouvement des entités ioniques ayant initialement migré lors du traitement par poling thermique. Nous savons que le champ électrique E_{dc} créé au sein du matériau à l'origine de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre induite provient de la migration d'impuretés alcalines. Si la température est suffisamment élevée en profondeur pour augmenter significativement la mobilité de ces ions, ces derniers migrent et reviennent alors vers la couche non-linéaire, ce qui pour effet de détruire localement les effets non-linéaires induits lors du poling thermique et diminuer significativement l'amplitude du champ électrique E_{dc} .

Nous pouvons tenter de vérifier la validité de cette hypothèse avec les résultats obtenus. En comparant les épaisseurs des couches non-linéaires pour les trois échantillons étudiés, nous constatons que l'échantillon Suprasil B possède la couche la plus mince qui ne constitue que quelques micromètres. Nous devons alors nous attendre à observer un effacement du signal de second harmonique pour cet échantillon à une puissance incidente seuil inférieure à celle des deux autres échantillons dont l'épaisseur est beaucoup plus grande. C'est effectivement ce que nous obtenons. Par ailleurs, si une telle hypothèse est vraie, l'amplitude de l'effacement des effets non-linéaires devrait être fonction de la concentration d'ions alcalins ainsi que de la dynamique de migration. Plus la concentration de porteurs de charges déplacée est élevée lors du poling thermique, plus grande est la quantité d'ions susceptible de revenir vers la couche active. C'est ainsi que nous obtenons une amplitude de destruction locale du signal de second harmonique plus important pour l'Infrasil A (jusqu'à près de 89 %) que pour les deux échantillons Suprasil A et B (figure 4.1).

Tel que mentionné précédemment, en dépit du fait que les extrémités de la matrice chauffée correspondent à de fortes puissances incidentes et donc à des températures élevées, nous remarquons que l'effacement n'est pas total. Cette observation n'est pas nécessairement en contradiction avec l'hypothèse formulée. D'abord, lors du processus de migration des charges, les ions se déplacent sous l'effet de la tension appliquée et s'accumulent près de la cathode. Une certaine quantité de ces ions se retrouvent

ainsi en profondeur si bien que même avec une température surfacique importante, la température en profondeur de l'échantillon peut ne pas être suffisante pour augmenter significativement la mobilité de tous les ions alcalins déplacés. Rappelons par ailleurs que pour déplacer significativement les ions, il ne faut pas seulement l'augmentation de température mais également un champ électrique.

Ensuite, nous pouvons nous demander si le temps de chauffage laser de 1 seconde est suffisant pour permettre le retour des ions. Un calcul simple nous permet de le vérifier pour chaque échantillon. Nous savons que la mobilité d'un porteur peut être défini par la relation suivante [Elliot 1998]:

$$\mu_p = \frac{\langle z \rangle}{Et} \quad \Rightarrow \quad \langle z \rangle = \mu_p Et \quad (4.16)$$

où $\langle z \rangle$ est le déplacement moyen de l'ion, E le champ électrique et t le temps. Connaissant la mobilité moyenne des ions dans les échantillons du Suprasil™ et d'Infrasil™ en fonction de la température [Godbout 2000], nous pouvons déterminer le déplacement moyen des ions en fixant le temps à 1 seconde (temps de chauffage laser) ainsi que le champ électrique. Le champ électrique peut être calculé en se référant au profil spatial de l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre effective des échantillons.

Il a été vérifié lors de la caractérisation optique avant le chauffage laser que le passage d'une polarisation incidente P à une polarisation S pour le faisceau pompe Nd:YAG diminue d'un facteur 9 l'amplitude du signal de second harmonique généré par les échantillons polés. Cette observation confirme d'abord la prédominance du processus de migration de charges lors du poling thermique, mais nous pouvons aussi considérer que le tenseur de susceptibilité d'ordre 2 possède les mêmes propriétés de symétrie que le tenseur d'ordre 3. Considérant l'équation 1.3 et sachant que $\chi^{(3)} = 2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$, il nous est possible d'évaluer l'amplitude du champ électrique. Si les ions ne sont pas soumis à un champ électrique, leur déplacement sous l'effet de

l'augmentation de température se limite au processus d'agitation thermique.

Considérant une mobilité moyenne de $0,5 \cdot 10^{-12}$ à 300°C pour les échantillons [Godbout 2000], bien qu'elle soit fortement dépendante de la température, nous obtenons les résultats suivants pour les trois lames de silice étudiées :

- Suprasil A : Le porteur rapide, accumulé au delà de $70 \mu\text{m}$ où nous avons $\chi^{(2)} = 0,002 \text{ pm/V}$ (figure 4.11), est soumis à un champ électrique E de l'ordre de $0,3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$. Nous trouvons alors un déplacement moyen de $1,5 \mu\text{m}$ pour un temps de 1 seconde. Quant aux porteurs plus lents accumulés entre 45 et $70 \mu\text{m}$, nous trouvons un déplacement moyen de $3 \mu\text{m}$ considérant une susceptibilité $\chi^{(2)}$ de $0,004 \text{ pm/V}$ (figure 4.11). Nous notons ainsi que le déplacement n'est pas suffisant pour permettre d'effacer totalement les effets non-linéaires pour un temps de 1 seconde de chauffage. Mentionnons par contre que le déplacement moyen calculé est sous-estimé car les ions se déplaçant de plus en plus vers la couche non-linéaire sont soumis à des températures et des champs électriques plus élevés. Il est donc alors possible que l'effacement réel attendu du signal de second harmonique soit supérieur.
- Suprasil B : Pour cet échantillon, nous trouvons un champ électrique de l'ordre de $0,3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$ soumis aux ions déplacés ce qui correspond à un déplacement moyen de $1,5 \mu\text{m}$ pour un temps de 1 seconde. Bien que la couche active soit mince, la destruction totale n'est pas nécessairement le résultat attendu à cause des ions accumulés en profondeur et considérant un temps de 1 seconde de chauffage laser, les ions ne peuvent tous migrer sur une distance significative pour avoir un effet sur le signal de second harmonique.
- Infrasil A : Quant à l'Infrasil A, les ions alcalins s'accumulant après $20 \mu\text{m}$ ne sont pas soumis à un champ électrique ($\chi^{(2)}$ nul dans cette région) permettant avec l'augmentation de la température d'affecter les effets non-linéaires par le mouvement des ions. Seule l'agitation thermique dans ce cas est responsable du

mouvement des ions. Par contre, la quantité importante d'ions accumulés entre 5 et 15 μm peuvent eux migrer significativement. En effet, nous obtenons un champ électrique de l'ordre de $2 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ ce qui correspond à un déplacement moyen $\langle z \rangle$ d'environ une centaine de micromètres, ce qui est amplement suffisant pour effacer localement certains effets non-linéaires induits près de la surface anodique.

Nous constatons ainsi que l'effacement n'est pas total d'abord parce qu'il ne s'agit pas de la totalité des ions qui sont susceptibles de migrer et de revenir dans la couche non-linéaire mais aussi parce qu'un temps de chauffage laser de 1 seconde n'est pas suffisant pour maximiser la migration et la répartition uniforme des ions de retour dans la zone de déplétion. Les résultats obtenus ne sont donc pas en contradiction avec l'hypothèse formulée expliquant la destruction du signal se second harmonique pour certaines puissances laser incidentes. Cette hypothèse est d'ailleurs tout à fait plausible pour expliquer certains comportements sous le chauffage laser.

Compte tenu qu'il est en pratique très difficile de contrôler avec précision l'épaisseur de la couche non-linéaire de même que le profil de la non-linéarité lors d'un poling thermique, le défi est encore plus grand lors du chauffage laser de s'assurer à la fois d'un bon gradient de température mais également d'empêcher le retour des ions alcalins. L'amplitude de la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre obtenue avec l'orientation dipolaire est directement liée à l'amplitude du champ électrique soumis aux entités hyperpolarisables. Ce champ électrique E_{dc} est lui-même lié à la concentration d'impuretés alcalines ayant migré lors du processus de poling thermique. Dans ces conditions, nous devons bien contrôler le gradient de température de l'échantillon afin de maintenir à sa valeur maximale le champ électrique figé.

Par ailleurs, tel que le précise l'équation 2.2, la susceptibilité non-linéaire induite par orientation dipolaire est directement proportionnelle au nombre de liaisons susceptibles de s'orienter sous l'effet du champ électrique. En excitant le verre à la longueur d'onde de résonance des liaisons Si-O et en amenant le réseau à la température

paramorphique du quartz, nous augmentons alors le nombre de liaisons susceptibles de s'orienter. Il semble que les travaux effectués ne soient pas concluants puisque la combinaison d'un champ électrique figé, de la température de transition paramorphique ainsi que la résonance de la matrice ne provoquent pas d'amplification des effets non-linéaires induits par poling thermique, même pour les régions n'ayant subi aucun effacement des effets. Il est possible que le champ électrique affaibli par le retour des charges ne puisse participer efficacement à l'orientation des atomes de silice. De même, une température élevée ne favorise pas le processus d'orientation dipolaire où l'agitation thermique cherche à briser l'asymétrie créée.

En étudiant plus précisément le phénomène de transition de la silice amorphe à la phase cristalline dans la littérature, nous constatons que les conditions favorables aux transitions cristallines sont la combinaison de fortes pressions et températures, ce qui n'a pas été le cas pour les expériences menées: Il a déjà été mesuré à des températures entre 843 et 873 K et sous des pressions de l'ordre de 20 kbar que la silice amorphe débute sa cristallisation en quartz [Bartenev, Christoserdov, Tsyganov & Gorbachev 1974]. Les combinaisons de la température et de la pression permettant la cristallisation est fonction de la composition du verre et de son historique. Typiquement, pour des températures entre 773 et 1173 K, nous devons compter sur des pressions de plusieurs dizaines de kilobars pour induire une transition de phase où le spectre Raman illustre clairement la modification importante dans l'ordre de la structure de la silice [Mukherjee, Vaidya & Sugandhi 2001b]. Considérant que de fortes températures et pressions peuvent induire des transitions de phase, nous nous attendons donc à ce que les chocs thermiques tels qu'obtenus avec des lasers pulsés puissent induire des transitions de phase. Il a d'ailleurs été observé que l'exposition de particules α -quartz à un laser CO₂ pulsé permettait la transformation en des formes haute pression tel le coesite et stishovite [Alam, DebRoy, Roy & Breval 1988]. Si les lasers pulsés induisant de forts chocs thermiques conduisent à des transitions de phase, alors les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de ce projet n'étaient

donc pas propices d'abord parce que le laser CO₂ a été utilisé en mode continu, mais également parce que les températures impliquées n'étaient pas très élevées en rapport aux températures typiquement notées lors des transitions de phase induits par laser.

De plus, considérant que tout verre de silice amorphe peut, sous des conditions prédéterminées, subir une transition cristalline, nous pouvons nous demander si les échantillons de SuprasilTM et d'InfrasilTM ont les mêmes chances de subir une transition de phase sous des conditions similaires. D'abord, il a été montré que les ions alcalins présents dans les verres et brisant les liens Si-O-Si favorisent la transition de la silice amorphe vers sa forme cristalline du quartz puisque la transition de phase a surtout été observée pour des échantillons à fortes concentrations d'ions alcalins [Venezia, La Parola, Longo & Martorana 2001]. Ainsi, les verres d'InfrasilTM, dont la concentration d'impuretés est supérieure au SuprasilTM, sont davantage propices à la transition de phase que les verres de SuprasilTM. Par ailleurs, nous savons que les verres d'InfrasilTM sont issus de quartz fondu alors que les verres de SuprasilTM sont issus d'un processus chimique d'hydrolyse. Compte tenu que des structures microcristallines sont présents dans les verres amorphes (modèle de Zachariasen), nous pouvons donc nous attendre, considérant l'historique du verre d'InfrasilTM, à une meilleure prédisposition dans ce type de verre à la transition paramorphique à 846 K puisque cette transition est caractéristique du quartz. Cette hypothèse est supportée par les travaux de Yoshikazu [Yoshikazu & Sudo 1997] qui a comparé le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température des verres de type SuprasilTM et InfrasilTM (figure 4.23). Nous remarquons clairement sur la figure 4.23 les variations à 548 et 846 K du coefficient d'expansion thermique pour l'InfrasilTM alors qu'aucune variation locale n'est observée chez le SuprasilTM. Dans la mesure où la composition et le procédé de fabrication des fibres optiques sont semblables à ceux du SuprasilTM, la réalisation de la transition paramorphique à 846 K semble un important défi qui n'est pas nécessairement réalisable dans les conditions expérimentales utilisées.

En résumé, les résultats montrent qu'il n'a pas été possible d'augmenter les effets

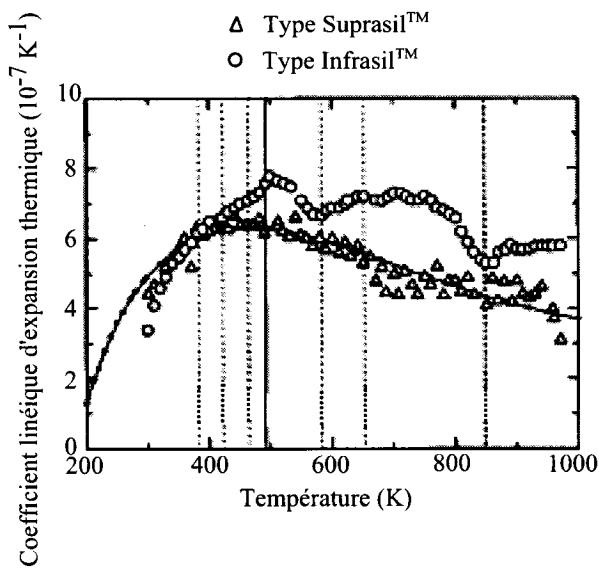


Figure 4.23 : Coefficient linéaire d'expansion thermique des verres de type SuprasilTM et InfrasilTM en fonction de la température [Yoshikazu & Sudo 1997]. Nous remarquons que pour le verre de type Infrasil des variations au coefficient sont notées pour les températures de 548 et 846 K, soit les températures caractéristiques de transition respectives du α -cristoballite au β -cristoballite et du α -quartz au β -quartz. Cependant, ces variations ne sont pas notées pour le verre de type SuprasilTM.

non-linéaires induits lors du poling thermique par le chauffage laser CO₂ en tentant de créer une orientation dipolaire importante. Lorsque la température est supérieure à 200°C en profondeur de l'échantillon, les ions alcalins ayant initialement migrés semblent revenir dans la couche de déplétion ce qui a pour effet de détruire localement les effets non-linéaires en diminuant le champ statique induit E_{dc} . Par ailleurs, dans la mesure où la température surfacique correspond à la température de transition paramorphique de 846 K, les conditions de chauffage laser ne semblent pas adéquats pour forcer certaines liaisons à s'orienter. L'Infrasil_{TM}, verre issu de quartz fondu, semble être davantage prédisposé aux modifications angulaires des liaisons compte tenu que la température de chauffage est associée à une transition typique du quartz. Il est toujours possible de cristalliser les verres amorphes de silice mais ces transitions demandent inévitablement des chocs thermiques et des pressions importantes.

Conclusion

Dans le cadre du projet de maîtrise présenté dans ce mémoire, il a été possible de réaliser deux traitements aux verres de silice en vue de créer une importante susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre $\chi^{(2)}$ non-nulle alors que ce type de verre n'en possède naturellement pas. Nous avons d'abord développé une procédure expérimentale permettant d'effectuer le poling thermique sous vide d'échantillons de SuprasilTM et d'InfrasilTM. Il a fallu porter une attention très particulière aux conditions de poling thermique permettant d'optimiser d'abord l'induction d'effets non-linéaires, mais également aux conditions de manipulation et d'installation des échantillons sur le montage afin de minimiser la contamination et la non-uniformité du signal ainsi généré par ce type de traitement. Le contact entre les électrodes et l'échantillon de même que l'état de leurs surfaces se sont avérés critiques pour l'uniformité du poling thermique. Compte tenu que les expérimentations ont été menées sous vide, nous avons pu appliquer une tension plus élevée ce qui a alors favorisé l'induction d'effets non-linéaires importants.

Les études menées sur le poling thermique des verres de silice ont mis en évidence que les impuretés présentes et migrant sous l'effet du champ électrique appliqué sont principalement responsables de l'apparition d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$. Cependant, les susceptibilités atteintes par poling thermique ne peuvent théoriquement dépasser 0,6 pm/V, ce qui n'est pas suffisant pour fabriquer des composants actifs efficaces en télécommunications. Dans le but de créer une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre plus grande, il nous fallait faire réagir davantage la matrice de silice en vue

de briser la symétrie d'inversion. L'orientation dipolaire d'entités hyperpolarisables tels des défauts a été choisi comme méthode d'induire des effets non-linéaires plus importants. Pour ce faire, nous avons profité du champ électrique E_{dc} induit près de la surface anodique après poling thermique et nous avons procédé à un second traitement. Le second traitement a consisté à chauffer localement la surface anodique à l'aide d'un laser CO₂. Le choix du laser ainsi que des conditions de chauffage ont été basés sur l'analyse de la structure de la silice et sa ressemblance avec celle du quartz. Comme plusieurs auteurs soutiennent que la silice possède à courte distance une structure cristalline, nous sommes partis de cette hypothèse pour supporter que la silice pouvait réagir à certaines températures typiques de transition du quartz. Comme la température de 846 K correspond pour le quartz à une transition paramorphique où nous observons un réarrangement spatial des atomes sans bris de liaisons, nous avons tenté d'atteindre cette température par chauffage laser. Combiné au champ statique E_{dc} ainsi qu'à la longueur d'onde du laser CO₂ qui correspond à la résonance des liaisons Si-O, nous espérions alors favoriser l'orientation dipolaire et ainsi augmenter significativement les effets non-linéaires préalablement induits par poling thermique.

Lors du chauffage laser, nous devions par contre nous assurer que les ions ayant initialement migré lors du poling thermique ne puissent pas avoir la mobilité suffisante pour revenir dans la zone de déplétion. Si tel était le cas, le champ électrique figé serait alors atténué, ce qui ne contribuerait pas à l'orientation dipolaire. Dans le but de faire une étude complète du chauffage laser, nous avons procédé au chauffage d'une matrice de points où chaque diagonale correspondait à une puissance incidente différente.

Finalement, pour l'analyse de l'effet du chauffage laser sur l'amplitude des effets non-linéaires, nous avons procédé à la caractérisation optique par la méthode des franges de Maker. Les franges de Maker ont d'abord permis de déterminer pour chaque échantillon étudié le profil spatial de la non-linéarité et nous avons alors remarqué qu'un temps de poling thermique court favorisait l'induction d'effets non-

linéaires dans l'InfrasilTM alors que chez le SuprasilTM, un temps de poling court se traduisait par une couche non-linéaire de faible épaisseur. Nous avons ensuite développé une méthode expérimentale de balayage laser de la surface de l'échantillon pour tracer une image tridimensionnelle de l'effet du chauffage laser. L'effet du chauffage était alors clair : aucune amplification des effets non-linéaires n'a été notée.

Plusieurs hypothèses pouvaient expliquer les résultats obtenus mais la principale hypothèse reposait sur le retour dans la zone de déplétion des ions alcalins ayant initialement migré. L'étude complète de l'amplitude d'effacement des effets non-linéaires a supporté cette hypothèse. Par ailleurs, l'augmentation importante de la température ne favorisait pas du tout le processus d'orientation dipolaire et il fallait que le champ électrique induit soit maintenu important pour contrer l'agitation thermique. Nous n'avons donc pas réussi à augmenter la susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre dans des verres de silice polés thermiquement. D'autre part, nous constatons dans la littérature que les verres de silice sont prédisposés à une transition cristalline sous de forts gradients thermique et mécaniques. La capacité de la matrice de silice à modifier son état est fonction non seulement des contraintes appliquées, mais est également fonction de l'historique du verre (méthode de fabrication, concentration d'impuretés, etc.). Un complément au présent travail pourrait être effectué en raffinant la matrice de chauffage pour une plage plus restreinte de températures autour de la température cible déterminée par la résolution de l'équation de la chaleur. Par ailleurs, en diminuant significativement le temps d'exposition au laser CO₂ ou en utilisant le laser en mode pulsé, la silice pourrait être davantage prédisposée à une modification structurelle. Beaucoup de travail reste encore à faire dans le domaine du poling thermique et de façon plus générale dans l'induction d'une susceptibilité non-linéaire de deuxième ordre dans les verres de silice et les fibres optiques.

Bibliographie

- AGRAWAL, G.P. (1995). *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press inc.
- ALAM, M., DEBROY, R., ROY, R. & BREVAL, E. (1988). High-pressure phases of SiO_2 made in air by fedoseev-derjaguin laser process. *Applied Physics Letters*, **53**(18).
- ALLEY, T.G., BRUECK, S.K.J. & MYERS, R.A. (1998). Space charge dynamics in thermally poled fused silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **242**, 165–176.
- ALLEY, T.G., BRUECK, S.K.J. & WIEDENBECK, M. (1999). Secondary ion mass spectroscopy study of space-charge formation in thermally poled fused silica. *Journal of Applied Physics*, **86**(12), 6634–6640.
- AN, H., FLEMING, S. & COX, G. (2004). Visualization of second-order nonlinear layer in thermally poled fused silica glass. *Applied Physics Letters*, **85**(24), 5819–5821.
- ARFKEN, G.B. & WEBER, H.J. (1995). *Mathematical methods for physicists*. Academic Press inc.
- BAKOS, T. (2003). *Defects in amorphous SiO_2 : Reactions, dynamics and optical properties*. Thèse de doctorat, Graduate School of Vanderbilt University, Tennessee.

- BANSAL, N.P. & DOREMUS, R.H. (1986). *Handbook of glass properties*. Academic Press inc.
- BARTENEV, G.M., CHRISTOSERDOV, V.G., TSYGANOV, A.D. & GORBACHEV, V.V (1974). Structural transitions in silica subjected to high pressures. *Journal of Soviet Physics Solid State*, **15**(10).
- BERNAGE, P., MARTINELLI, G., NIAY, P., QUIQUEMPOIS, Y. *et al.* (2000). Création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des fibres ou dans des verres. *Optics Communications*, **176**(7), 479–487.
- BLACKWELL, RICHARD H. (1946). Contrasts thresholds of the human eye. *Journal of Optical Society of America*, **36**(11).
- BOYD, R.D. (1992). *Nonlinear Optics*. Academic Press inc.
- BUERHOP, C. & WEIBMANN, R. (1996). Temperature development of glass during CO_2 laser irradiation. part 1. measurement and calculation. *Glass Technology*, **37**(2), 69–73.
- CHELIKOWSKY, JAMES R., KING, H.E. JR, TROULLIER, N. & MARTINS, J.L. (1990). Structural properties of alpha-quartz near the amorphous transition. *Physical Review Letters*, **65**(26).
- CHELIKOWSKY, JAMES R., TROULLIER, N. & MARTINS, J.L. (1991). Pressure dependence of the structural properties of alpha-quartz near the amorphous transition. *Physical Review Letters*, **44**, 491–497.
- DEGORCE, J.-Y., GILLET, J.-N., MAGNY, F. & MEUNIER, M. (2005). Three-dimensional transient temperature field model for laser annealing. *Journal of Applied Physics*, **97**.
- DOREMUS, R.H. (1994). *Glass science*. Wiley-Interscience Publication.

- DORLOT, J.-M., BAÏLON, J.-P. & MASOUNAVE, J. (1986). *Des matériaux*. Éditions de l'Ecole Polytechnique.
- ELLIOT, S.R. (1998). *The Physics and Chemistry of Solids*. John Wiley & Sons Ltd.
- FACCIO, D., PRUNERI, V. & KAZANSKY, P.-G. (2001). Dynamics of the second order nonlinearity in thermally poled silica glass. *Applied Physics Letters*, **79**, 2687–2689.
- FERREIRA, B. (2002). *Étude de la génération de second harmonique dans les verres polarisés thermiquement*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1.
- GODBOUT, N. (2000). *Effets non-linéaires de second ordre dans les verres de silice*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montréal.
- GUIGNARD, F., AUTRIC, M. & BAUDINAUD, V. (1998). Temperature residual stress evolution in CO_2 laser irradiated glass. *Proceedings of SPIE*, **3343**, 534–545.
- HELEBRANT, A., BUERHOP, C. & WEIBMANN, R. (1993). Mathematical modelling of temperature distribution during CO_2 laser irradiation of glass. *Glass Technology*, **34**(4), 154–158.
- HERAEUSTM (2001). *Fiches techniques SuprasilTM 1, 2, 3 et InfrasilTM 301, 302, 303*. Fournisseur HeraeusTM Amersil inc.
- KARASAWA, S. (1974). Origin of piezoelectricity in an alpha-quartz. *Japanese Journal of Applied Physics*, **13**(5), 799–803.
- KAZANSKY, P.G., DONG, L. & RUSSEL, P.S.T.J. (1994). Vacuum poling: an improved technique for effective thermal poling of silica glass and germanosilicate optical fibres. *Electronics Letters*, **30**(16), 1345–1347.
- KEEN, D.A. & DOVE, M.T. (2000). Total scattering studies of silica polymorphs: similarities in glass and disordered crystalline local structure. *Mineralogical Magazine*, **64**(3), 447–57.

- KUDLINSKI, A., MARTINELLI, G. & QUIQUEMPOIS, Y. (2004). Time evolution of second-order nonlinear profiles induced within thermally poled silica samples. *Optics Letters*, **30**(9), 1039–1041.
- KUDLINSKI, A., QUIQUEMPOIS, Y. & MARTINELLI, G. (2005). Modeling of the $\chi(2)$ susceptibility time-evolution in thermally poled fused silica. *Optics Express*, **13**(20), 8015–8024.
- LECALVEZ, A., FREYSZ, E. & DUCASSE, A. (1998). A model for second harmonic generation in poled glasses. *The European Physical Journal D*, **1**, 223–226.
- LIU, A.C., DIGONET, M.J.F., KINO, G.S. & KNYSTAUSTAS, E.J. (2000). Improved nonlinear coefficient (0,7 pm/v) in silica thermally poled at high voltage and temperature. *Electronics Letters*, **36**(6), 555–556.
- LUI, X.-M. & ZANG, M.-D. (2001). Mecanism study for thermal/electric field poling of fused silica. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, **22**(11).
- Moss, G.W. (1999). *Mathematical models of the alpha-beta phase transition of quartz*. Thèse de doctorat, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- MOZZI, R.L. & WARREN, B.E. (1969). The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, **2**(15), 164–172.
- MUKHERJEE, G.D., VAIDYA, S.N. & SUGANDHI, V. (2001a). Direct observation of amorphous to amorphous apparently firs-order phase transition in fused quartz. *Physical Review Letters*, **87**(19).
- MUKHERJEE, G.D., VAIDYA, S.N. & SUGANDHI, V. (2001b). Direct observation of amorphous to amorphous apperently first-order phase transition in fused quartz. *Physical Review Letters*, **87**(19).
- MYERS, R.A. (1995). *Large second-ordre nonlinearity in amorphous SiO_2 using temperature/electric-field poling*. Thèse de doctorat, University of New Mexico.

- MYERS, R.A., MUKHERJEE, N. & BRUECK, S.R.J. (1991). Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Optics Letters*, **16**(22), 1732–1734.
- NETO, D. & LIMA, C. (1994). Nonlinear three-dimensional temperature profiles in pulsed laser heated solids. *Applied Physics*, **27**, 1795–1805.
- PALIK, E.D. (1985). *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press inc.
- PRUNERI, V., SAMOGGIA, F., BONFRATE, G., KAZANSKY, P.G. *et al.* (1999). Thermal poling of silica in air and under vacuum: the influence of charge transport on second harmonic generation. *Applied Physics Letters*, **74**(17).
- QUIQUEMPOIS, Y. (1999). *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.
- QUIQUEMPOIS, Y., GODBOUT, N. & LACROIX, S. (2002). Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: evidence of a voltage threshold for the onset of the second order nonlinearity. *Physical Review A*, **65**.
- SHARP, D.E. & MOORE, H. (1958). Note on calculation of effet of temperature and composition of specific heat of glass. *Journal of American Ceramic Society*, **41**, 461–463.
- ÖSTERBERG, U. & MARGULIS, W. (1986). Dye laser pumped by nd:yag laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber. *Optics Letters*, **11**(8), 516–518.
- STOLEN, R.H. & TOM, W.K. (1987). Self-organized phase matched harmonic generation in optical fibers. *Optics Letters*, **12**(8), 585–588.
- SYNRAD (1999). *Series 48 Lasers: Operation and Service Manual*. Synrad Inc.
- TRÉANTON, V. (2005). *Détermination absolue de la distribution spatiale de la non-linéarité de second ordre dans des échantillons plans*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montréal.

- TREANTON, V., GODBOUT, N. & LACROIX, S. (2004). Nondestructive interferometric determination of $\text{khi}(2)$ spatial distribution induced in thermally poled silica glasses. *Journal of Optical Society of America B*, **21**(12).
- VARSHNEYA, A.K. (1994). *Fundamentals of inorganic glasses*. Academic Press inc.
- VENEZIA, A.M., LA PAROLA, V., LONGO, A. & MARTORANA, A. (2001). Effect of alkali ions on the amorphous to crystalline phase transition of silica. *Journal of Solid State Chemistry*, **161**.
- WEEKS, R.A. (1985). Some effects of pulsed CO_2 laser heating of silica. *Journal of Non-crystalline Solids*, **71**, 435–442.
- YOSHIKAZU, K. & SUDO, H. (1997). Thermal expansion of vitreous silica: Correspondence between dilatation curve and phase transitions in crystalline silica. *Journal of Applied Physics*, **82**(8).
- ZACHARIASEN, W.H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of American Chemistry Society*, **54**, 3841–51.

Annexe A

Impuretés du SuprasilTM et InfrasilTM

Les principales impuretés présentes dans les verres de silice à l'étude et spécifiées par le fournisseur HeraeusTM sont :

Type d'impuretés	Concentration Suprasil TM (ppm)	Concentration Infrasil TM (ppm)
Al = Aluminium	≤ 0,010	≤ 20
Ca = Calcium	≤ 0,015	≤ 1
Cr = Chrome	≤ 0,001	≤ 0,1
Cu = Cuivre	≤ 0,003	≤ 0,1
Fe = Fer	≤ 0,005	≤ 0,8
K = Potassium	≤ 0,010	≤ 0,8
Li = Lithium	≤ 0,001	≤ 1
Mg = Magnésium	≤ 0,005	≤ 0,1
Na = Sodium	≤ 0,010	≤ 1
Ti = Titane	≤ 0,005	≤ 1
Groupement OH	≤ 1000	≤ 8

Tableau A.1 : Principales impuretés des verres de silice SuprasilTM et InfrasilTM.

Annexe B

Procédure expérimentale du poling thermique

La procédure complète élaborée pour effectuer un poling thermique sous vide est la suivante :

Nettoyage des pièces et cuisson de la pâte de platine

1. Prendre les pinces et les nettoyer avec de l'acétone
2. Vérifier que le bain ultrasonique contient suffisamment d'eau du robinet (environ 1 pouce de la base du bécher)
3. Déposer tous les outils qui seront utilisés dans un bécher d'iso-propanol et le mettre dans le bain ultrasonique pour 5 minutes
4. Pendant ce temps, prendre un bécher contenant de l'iso-propanol
5. Déposer dans le bécher avec les pinces une lamelle de microscope
6. Nettoyer les surfaces de travail avec de l'iso-propanol
7. Retirer les outils du bain et les installer sur un chiffon ContecTM propre à l'abri de la poussière

8. Déposer le bécher dans le bain ultrasonique et faire fonctionner pendant 20 minutes
9. Si au début des manipulations, la cloche est sous vide, à température ambiante et contient un montage et un échantillon précis. Il faut :
 - S'assurer que la source de haute-tension est fermée;
 - Baisser la tension du variac de 120V à 0V et ensuite l'éteindre;
 - Le système est probablement en mode "backing" avec la pompe turbo en marche. Ainsi, il faut fermer l'ouverture de la pompe turbo avec la valve 3 jusqu'à ce que l'on entende un "clack"; s'assurer la valve 1 est fermée; ouvrir très lentement la valve 2 afin de faire entrer de l'air dans le système;
 - Attendre quelques instants et soulever verticalement la cloche en évitant d'accrocher quoi que ce soit;
 - Enlever le plus de pièces mobiles du montage ainsi que l'échantillon. Mettre l'échantillon dans un endroit sûr.
10. Enlever le couvercle rectangulaire et déposer le bouchon circulaire dans le trou prévu à cet effet
11. Sabler délicatement (papier sablé 400) et nettoyer si nécessaire les pièces de nitrate de bore qui ne peuvent être enlevées du montage
12. Nettoyer le support à cloche avec de l'iso-propanol en soulevant la base. Ne pas oublier le creux circulaire servant pour le joint d'étanchéité
13. Nettoyer le joint d'étanchéité avec de l'iso-propanol seulement; nettoyer au besoin l'intérieur de la cloche avec de l'acétone puis de l'iso-propanol
14. En attendant, sabler délicatement et nettoyer si nécessaire les pièces de nitrate de bore avec de l'acétone et de l'iso-propanol; protéger ensuite de la poussière

15. Après environ 15 minutes d'attente (il reste 5 minutes au bain), déposer dans le bécher contenant encore la lamelle les porte-électrodes préalablement nettoyés pour enlever tout résidu de pâte de platine
16. Sortir la pâte de platine du réfrigérateur et la déposer dans le bain ultrasonique pour environ 5 minutes (pour la ramollir)
17. Avant que le bain ne s'arrête, nettoyer les électrodes avec de l'acétone, de l'iso-propanol et de l'eau distillée en essuyant entre chaque traitement; entreposer à l'abri de la poussière
18. Nettoyer la plaque de marbre avec de l'iso-popanol (si ce n'est pas déjà fait); nettoyer la lampe thermique avec un chiffon d'eau distillée
19. Sortir la lamelle de microscope du bécher et la nettoyer avec de l'eau distillée; l'essuyer
20. Disposer la lamelle de microscope nettoyée sur la plaque de marbre à l'abri de la poussière
21. Sortir les porte-électrode du bain et les nettoyer avec de l'acétone, de l'iso-propanol et de l'eau distillée en essuyant entre chaque traitement
22. Déposer les porte-électrode sur la lamelle de manière à ce que les filets soient face à la lamelle (à noter que le porte-électrode possédant le plus gros trou des deux est le porte-anode)
23. Ouvrir le contenant de pâte de platine et avec un bâton mince déposer une goutte sur chaque porte-électrode; étendre afin d'uniformiser la pâte (éviter d'entrer de la pâte dans les trous)
24. Déposer délicatement les électrodes de silicium (type n (phosphore)) de manière à centrer le tout sur chaque porte-électrode (côté brillant vers l'extérieur)

25. Fermer le contenant de platine et essuyer immédiatement le bâton mince avec un chiffon
26. Retourner les porte-électrode possédant leur électrode de façon à ce que les électrodes (côté brillant) soient face à la lamelle; appliquer une légère pression en tenant les porte-électrodes avec les pinces pour bien placer les électrodes (éliminer les inclinaisons dû à la non-uniformité de la pâte)
27. Ouvrir la lampe thermique et la placer à environ 5 cm de la surface des porte-électrode; déclencher le chronomètre pour 20-25 minutes
28. Pendant ce temps, prendre la lame de silice de Suprasil qui est installée au bas complètement du montage et la lame trouée (également du Suprasil) et les déposer dans un bêcher d'acétone; (si la lame de silice du bas est trop tachée, nettoyer plutôt une lame de silice vierge et jeter l'ancienne)
29. Déposer le bêcher dans le bain ultrasonique et faire fonctionner pendant 10 minutes
30. Pendant l'attente, terminer le nettoyage de la cloche et de son support; une fois terminé, placer un "chiffon" sur le montage afin de protéger de la poussière
31. Après le 10 minutes de bain pour les lames, les transférer dans un bêcher d'isopropanol et faire fonctionner le bain pour un autre 10 minutes
32. Pendant l'attente, vérifier sommairement les contacts suivant avec le multimètre en mode ohmmètre (calibré auparavant) : alimentation haute-tension (bouchon noir) et le fil à l'extrémité (près de la vis où se trouvera la pièce carrée de nitrate de bore du côté de l'anode)– contact céramique (à l'intérieur où on installe le fil de raccordement pour le courant de volume) et le fil de courant de volume (résistance de moins de 1 Ohm)–terre/masse des cartouches et terre/masse du système–alimentation des cartouches supérieures et inférieures et mise à la terre

des cartouches (22.5 Omhs chacune)–alimentation entre cartouches inférieures et supérieures (45 Ohms)

33. Une fois les 10 minutes passées, retirer les lames du bécher et les entreposer à l'abri de la poussière
34. Vérifier la cuisson de la pâte (la pâte doit avoir un teint mât). Si c'est prêt, éteindre la lampe et laisser refroidir. À défaut, continuer encore la cuisson
35. Durant le refroidissement, on peut enregistrer le programme au niveau des contrôleurs de température (programme que suivront les cartouches). Pour ce faire, il faut :
 - Le système se situe en Lv 0 qui est le niveau actif
 - En gardant le bouton d'une boucle fermée enfoncé, on peut accéder aux différents menus comme Lv1, Lv2, PGR, etc. Si on va dans PGR on peut visualiser les différents programmes déjà enregistrés du Pt1 au Pt3 (pattern). Cependant, il n'est pas possible de les modifier car le système doit être en mode Local. Pour y arriver, on choisit Lv 2 et, de là, on a le choix entre Set et Local et il suffit de choisir Local. En appuyant encore sur le bouton d'une boucle fermée longuement, on revient au menu d'où on sélectionne PGR. On peut alors entrer le programme désiré où chaque instruction correspond à un stade en temps et en température
 - Pour revenir au menu actif, il faut d'abord retourner dans Lv2 et sélectionner Set au lieu de Local. Ensuite, revenir à Lv 0 et garder le bouton enfoncé pour revenir aux indications de température

Installation du montage et vérification des contacts électriques

1. Installer la lame de silice au bas du montage à son endroit prévu

2. Prendre la lame de silice trouée et entrer la vis se trouvant au bout du fil de courant de volume
3. Prendre le porte-cathode muni de son électrode et le visser au tout
4. Déposer l'ensemble sur la lame de silice du bas, les deux alignés
5. Vérifier le contact électrique entre le porte-cathode et le fil de courant de volume et au niveau du fil de raccordement (contact céramique à l'intérieur); s'assurer auparavant que le fil de courant de volume ne touche en aucune façon la mise à la terre
6. Prendre la pièce carrée de nitrate de bore et y insérer le fil contenant au bout une vis (pièces utilisées au niveau de l'anode)
7. Insérer l'anneau denté (dents vers le porte-anode) dans la vis puis y insérer le porte-anode muni de son anode; visser
8. Une fois le porte-anode vissé à la pièce de nitrate de bore, installer le tout dans son ouverture prévue; bien centrer le tout
9. Vérifier le contact électrique (mode Ohmmètre) entre le porte-anode et le fil d'alimentation haute-tension
10. Installer les deux pièces métalliques en forme de L en laissant un léger jeu
11. Positionner le bras de nitrate de bore de manière à ce que le fil d'alimentation haute-tension soit complètement caché de l'air ambiant (on plie l'excédent de fil et on l'entre dans la partie supérieure du bras de nitrate de bore)
12. Revérifier le contact électrique (mode Ohmmètre) entre le porte-anode et le fil d'alimentation haute-tension
13. Effectuer le test suivant : appliquer une tension de moins de 100V (très faible déplacement de l'aiguille de tension) et mettant une des sondes à la masse,

déposer l'autre sonde délicatement sur la surface de l'électrode au niveau de l'anode. Mesurer à différents endroits la tension afin de s'assurer de l'uniformité du contact électrique (on peut lire 100V partout)

14. Remettre l'aiguille de tension à 0V et éteindre l'alimentation haute-tension; remettre le multimètre en mode Ohmmètre
15. S'assurer que le Variac est encore éteint
16. Vérifier que les cartouches et les thermocouples soient bien enfoncés
17. Revérifier les contacts au niveau des cartouches soit : chaque cartouche possède une résistance de 45 ohms. On étudie les deux cartouches supérieures, ce qui implique deux résistances en parallèle et donc 22,5 Ohms (par rapport à la masse des cartouches). On fait la même démarche avec les cartouches inférieures (le tout avec la mise à la terre)—on vérifie la mise à la masse des cartouches par rapport à la masse du système—on vérifie encore le non-contact entre les deux alimentations des cartouches ($22,5 + 22,5 = 45$ résistances en série)
18. Prendre l'échantillon et y installer la pince de courant de surface de manière à ce que l'anneau de garde se trouve en dessous
19. Installer l'échantillon sur le porte-cathode en tendant de centrer le tout au mieux
20. Vérifier le contact électrique entre le fil (pince au niveau de l'échantillon) de courant de surface et le raccordement (enlever la pince rouge)
21. Descendre la partie supérieure du montage (porte-anode) sur l'échantillon délicatement en laissant un jeu (ne pas visser le support)
22. Débuter l'alignement du tout par la partie inférieure en alignant le porte-cathode par rapport à la lame de silice du bas

23. Aligner l'échantillon par rapport au porte-cathode de façon à avoir une bonne distance entre l'électrode et l'anneau de garde d'un côté et la pince de l'autre côté; centrer le tout
24. Aligner verticalement de façon à ce que les électrodes (et non les porte-électrode) soient alignées sous n'importe quel angle d'observation; réaligner l'échantillon au besoin
25. Une fois l'alignement terminé, vérifier les contacts électriques suivants : haute-tension et porte-anode–porte-cathode et raccordement pour le courant de volume (particulièrement dans trou)–pas contact entre fil de courant de surface et les cartouches–anneau de garde et fil de courant de surface–fil de courant de volume au niveau du trou et mise à la terre
26. Installer les fils de courant de surface et de volume dans leur fente prévue; s'assurer qu'ils ne se touchent pas et qu'ils ne touchent pas à la masse du système
27. Vérifier que toutes les pièces qui doivent être à la masse le sont; revérifier que les cartouches et les thermocouples soient bien installés au fond de leur support
28. S'assurer que tout le montage est placé de telle sorte que l'on puisse y installer la cloche
29. Installer le joint d'étanchéité sur le montage
30. Effectuer le test suivant : appliquer une tension de 2kV et vérifier qu'aucun courant n'est débité par la source de haute-tension et que les courants indiqués sur les pico-ampèremètres (mode local pour celui de volume) soient inférieurs à une certaine limite (4 nA pour le volume et 2mA pour le surface); une fois le test terminé, remettre l'aiguille à 0V et éteindre la source haute-tension

31. Effectuer le test suivant : ouvrir le Variac et amener l'aiguille à environ 70-75V. Démarrer le programme en appuyant sur RST/START des contrôleurs de température; attendre et observer si la température réelle et cible augmente avec synchronisation; Si c'est le cas, ramener l'aiguille du variac à 0V et l'éteindre
32. Déposer délicatement la cloche sur le montage; une fois au fond, la bouger légèrement de façon à ce qu'elle épouse parfaitement le joint
33. Refaire le test du 2kV (courant débité par la source de haute-tension) (étape 30))
34. Refaire le test des cartouches (étape 31))
35. Démarrer la procédure de vide soit :
 - Le système est dans l'état suivant: valve 1 fermée, valve 2 ouverte, valve 3 fermée et valve 4 en mode backing;
 - Fermer la valve 2;
 - Mettre la valve 4 en mode primaire;
 - Ouvrir lentement la valve 1 (pompage primaire aiguille noire sur indicateur);
Lorsque l'on ouvre une valve, aller jusqu'au fond et revenir de quelques degrés.
36. Ouvrir le Variac et mettre l'alimentation au maximum (120V)
37. Attendre l'arrivée d'une pression de 10^{-2} torr (moins de 10 minutes)
38. Une fois la pression atteinte :
 - Fermer la valve 1;
 - Mettre la valve 4 en mode backing;
 - Ouvrir lentement la valve 3;
 - Attendre un vide de 10^{-5} - 10^{-6} torr.
39. Démarrer le programme Labview; initialiser le sub-VI de température si nécessaire

40. Démarrer le programme de température
41. Démarrer les ventilateurs et les positionner stratégiquement
42. Suivre la procédure de poling ou de rampe prévu en utilisant le chronomètre.
Restreindre l'accès au montage; Venir inspecter les lieux de temps en temps de manière à s'assurer qu'aucun courant n'est débité par la source de haute-tension

Annexe C

Spectre en transmission des échantillons polés

L'annexe A présente les spectres en transmission pour le SuprasilTM et l'infrasilTM tels que spécifiées par le fournisseur HeraeusTM et les mesures expérimentales. Nous remarquons bien le SuprasilTM caractérisé par des pics importants d'absorption à 2,2 μm 2,73 μm liés à la concentration remarquée d'ions OH dans ce type d'échantillon. Ces pics sont beaucoup moins visibles pour l'infrasilTM dont la concentration en ions OH est beaucoup moins importante.

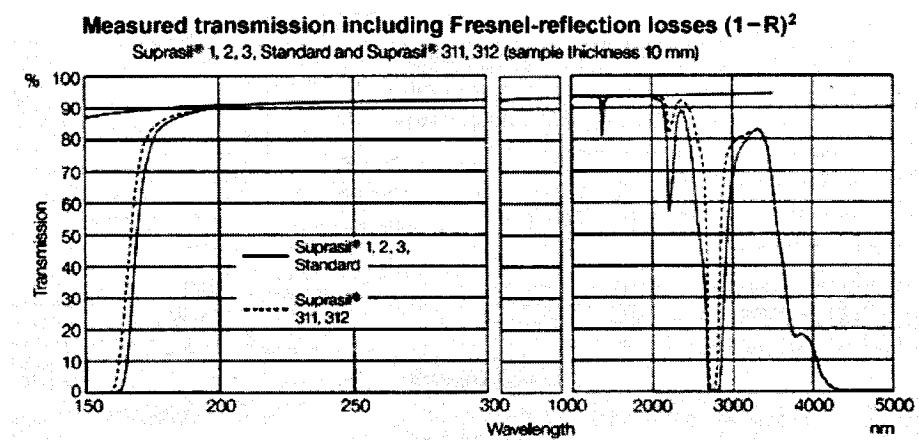


Figure C.1 : Spectre en transmission du SuprasilTM du fournisseur HeraeusTM

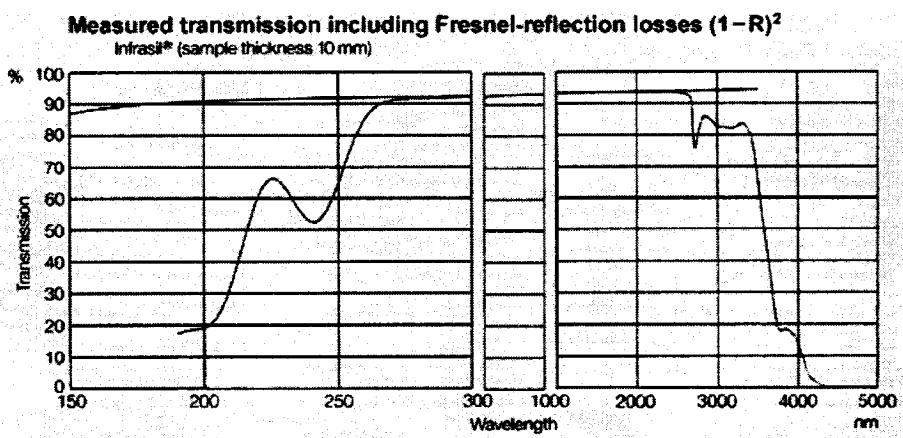


Figure C.2 : Spectre en transmission de l'infrasilTM du fournisseur HeraeusTM

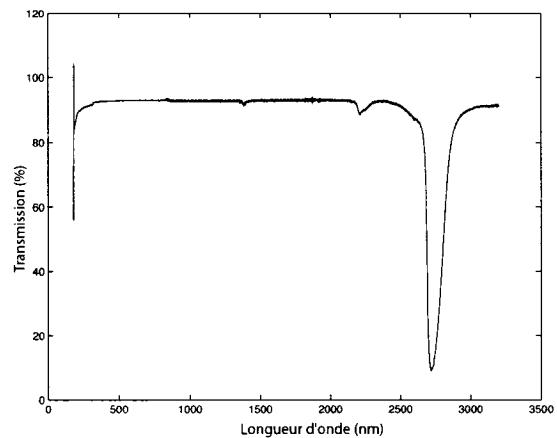


Figure C.3 : Spectre en transmission de l'échantillon polé thermiquement noté Suprasil™ A.

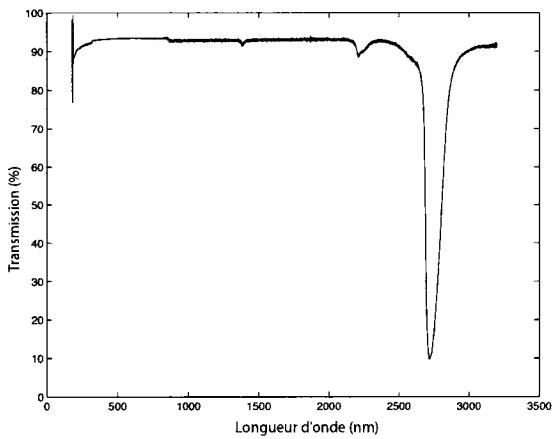


Figure C.4 : Spectre en transmission de l'échantillon polé thermiquement noté Suprasil™ B.

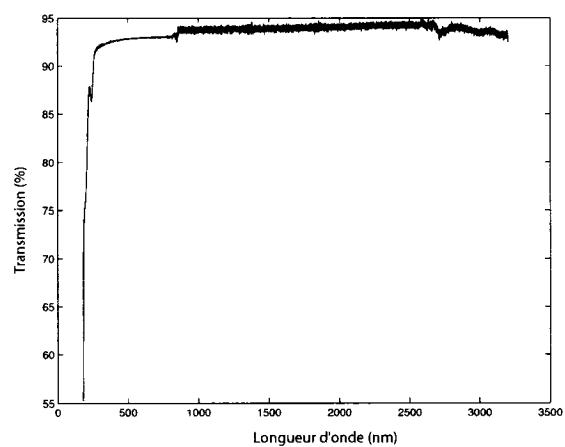


Figure C.5 : Spectre en transmission de l'échantillon polé thermiquement noté Infrasil™ A

Annexe D

Calcul de la taille du faisceau par une fente de 0,1 mm

Le calcul de la taille du faisceau est fait à l'aide du logiciel MathcadTM qui utilise la méthode de Newton via la fonction "genfit(F, V)". Pour déterminer le rayon du faisceau, les vecteurs F et V doivent être définis. Le vecteur F contient toute l'information de la fonction à ajuster sur le profil expérimental et sur ses dérivées en fonction des paramètres qui la caractérise. Considérant une fente de largeur $a = 0,1$ mm de largeur, la fonction à ajuster possède la forme suivante où l'argument de l'intégrale est une gaussienne :

$$D(A, s, m) = \int_{a-\frac{a}{2}}^{a+\frac{a}{2}} A \exp \left[\frac{-(x-m)^2}{s^2} \right] dx \quad (D.1)$$

Dans ce cas, le vecteur F s'écrit :

$$F = \begin{bmatrix} D \\ \frac{dD}{dm} \\ \frac{dD}{ds} \\ \frac{dD}{dA} \end{bmatrix} \quad (D.2)$$

Quant au vecteur V , il s'agit d'un essai initial sur les paramètres m , A , et s . La fonction de MathcadTM retourne un vecteur de sortie contenant la meilleure évaluation des paramètres expérimentaux m , A et s . Puisque les données expérimentales sont en puissance et la fonction d'ajustement en amplitude, la valeur du rayon du faisceau est obtenue du paramètre s de telle sorte que :

$$r_{\text{CO}_2} = \sqrt{2}s \quad (\text{D.3})$$

Annexe E

Calcul des rayons de courbure du faisceau CO₂

Dans le but de déterminer le rayon de courbure R_x et R_y du faisceau laser CO₂, nous mesurons le profil du faisceau à l'aide d'une fente de 0,1 mm pour une plage étendue de distances de la sortie du laser. Une fois les tailles de faisceau évaluées avec la méthode décrite en annexe D, nous obtenons une série de points représentant la divergence du faisceau. La même fonction MathcadTM est utilisée avec la fonction à ajuster suivante :

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{E.1})$$

où w_0 est l'étranglement maximal du faisceau laser et z_0 est la distance de Rayleigh. De la même façon avec le vecteur F où les paramètres sont w_0 et z_0 , nous obtenons le vecteur du meilleur ajustement entre les données expérimentales et le modèle théorique. Les valeurs trouvées sont :

$$w_{0x} = 0,16 \text{ cm}$$

$$z_{0x} = 84,58 \text{ cm}$$

$$w_{0y} = 0,153 \text{ cm}$$

$$z_{0y} = 84,58 \text{ cm}$$

Par ailleurs, nous savons que :

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{z}{z_0} \right) \right]^2 \quad (\text{E.2})$$

Des valeurs trouvées pour z_{0x} , z_{0y} et considérant la position z correspondant à l'entrée du système de lentilles convergentes ($z = 89,85 \text{ cm}$), nous obtenons les valeurs expérimentales du rayon de courbure du faisceau à l'entrée du système de lentilles :

$$R_x = 166,24 \text{ cm}$$

$$R_y = 150,80 \text{ cm}$$

Ces valeurs seront utiles pour les simulations avec le logiciel ParaxiaTM.

Annexe F

Calcul de la taille du faisceau par une lame de rasoir

Lorsque nous cherchons déterminer des tailles de faisceau restreintes, nous balayons le faisceau à l'aide d'une lame de rasoir avec un incrément prédéterminé et nous enregistrons simultanément la puissance transmise. La mesure expérimentale possède alors la forme d'une fonction erreur telle que montrée à la figure F.1. Cette courbe correspond à la fonction générale :

$$D(m, s, A) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_a^{+\infty} A \exp\left(\frac{-(x-m)^2 - (y-m)^2}{s^2}\right) dx dy \quad (\text{F.1})$$

où a est la position absolue du moteur. Il est possible d'évaluer facilement

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-(y-m)^2}{s^2}\right) dy = s\sqrt{\pi} \quad (\text{F.2})$$

La fonction à ajuster se réduit donc à

$$D(m, s, A) = \int_a^{+\infty} s\sqrt{\pi} A \exp\left(\frac{-(x-m)^2}{s^2}\right) dx \quad (\text{F.3})$$

Les paramètres à évaluer sont l'amplitude A , l'écart-type s lié au rayon du faisceau et le paramètre m de positionnement de la courbe. En utilisant le changement de

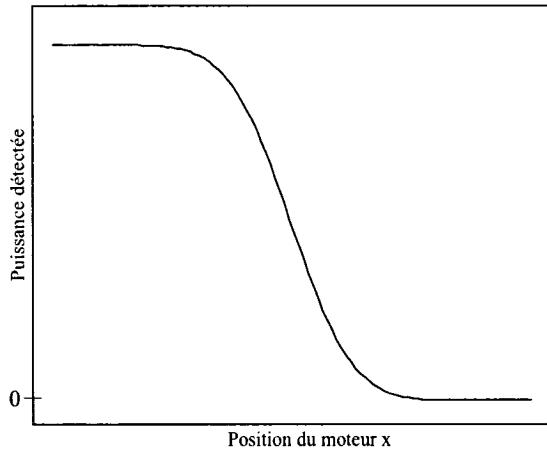


Figure F.1 : Profil expérimental prévu en balayant le faisceau avec une lame de rasoir.

variable

$$u = \frac{x - m}{s} \quad (\text{F.4})$$

l'équation F.3 s'écrit

$$D(m, s, A) = \int_{\frac{a-m}{s}}^{+\infty} \sqrt{\pi} A \exp(-u^2) du \quad (\text{F.5})$$

$$= \frac{\pi A}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{a-m}{s} \right) \quad (\text{F.6})$$

$$= \frac{\pi A}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{a-m}{s} \right) \right] \quad (\text{F.7})$$

De la même façon qu'en annexe D, nous utilisons le logiciel MathcadTM pour faire l'ajustement entre les données expérimentales et la fonction $D(m, s, A)$. Des paramètres évalués nous obtenons le rayon du faisceau

$$r_{\text{CO}_2} = \sqrt{2}s \quad (\text{F.8})$$

La figure F.2 montre un exemple d'ajustement entre les données expérimentales et la fonction d'ajustement qui donne un rayon mesuré du faisceau $r_{\text{CO}_2} \sim 134 \mu\text{m}$.

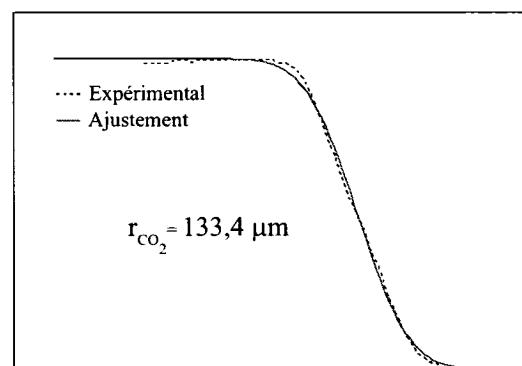


Figure F.2 : Profil expérimental prévu en balayant le faisceau avec une lame de rasoir et fonction d'ajustement correspondante.