

Le poling thermique des verres

Microstructuration et multifonctionnalité

Marc Dussauze, Antoine Lopicard, Flavie Bondu, Frédéric Adamietz, Vincent Rodriguez, Thierry Cardinal et Evelyne Fargin

Résumé Dans un verre, un traitement de polarisation électrique thermique (poling thermique) peut induire une charge d'espace au sein du matériau pouvant atteindre des valeurs de champ statique proche du gigavolt par mètre. En fonction de la composition du verre polarisé et particulièrement de sa concentration en alcalin, il est possible d'accompagner ou non l'implémentation de cette charge d'espace d'une modification locale de la structure vitreuse et donc de sa fonctionnalité physico-chimique. On peut ainsi envisager une multifonctionnalisation optique, électrique et chimique de la surface d'un verre. Ce type de traitement peut également être utilisé comme un procédé d'impression permettant une structuration de ces propriétés à l'échelle micrométrique.

Mots-clés Verres, études structurales, poling thermique, gradient d'indice optique, optique non linéaire, réactivité de surface.

Abstract **Thermal poling of glasses: micro-structuring and multi-functionality**
In a glassy material, a thermal poling treatment allows to induce a space charge within the glass structure which can reach the gigavolt per meter. By playing with the material composition and notably its concentration in mobile cations, additional variations of the glass structure can be induced which can modify its physical and chemical properties. One can then expect to use such poling treatment to induce optical, electrical and chemical functionalities on a glass surface. Moreover, such approach can be used as an imprinting process for micrometer scale structuring.

Keywords Glasses, structural characterizations, thermal poling, refractive Index gradient, non-linear optics, surface reactivity.

Les résultats présentés dans cet article font partie d'une stratégie de recherche combinant la chimie de nouveaux matériaux vitreux et la structuration de leurs propriétés physico-chimiques par des processus électriques à fort champ (volt/nanomètre). Ce type de traitement de polarisation électrique thermique, communément appelé poling thermique, a été utilisé pour la première fois afin de coller un substrat de verre à un métal dans l'industrie de la microélectronique à la fin des années 1960 par Wallis et Pomerantz [1]. Quelques décennies plus tard et après l'essor de la photonique, le poling thermique a trouvé une nouvelle utilité dans le domaine de l'optique non linéaire lorsque Myers *et coll.* ont découvert qu'un verre polarisé peut créer de la génération de second harmonique, un phénomène optique d'ordre deux interdit dans les matériaux vitreux [2]. Aujourd'hui, l'objectif est de permettre un contrôle tridimensionnel à des échelles micrométriques des réponses électrochimiques au sein d'une matrice vitreuse afin de contrôler l'intégration de nouvelles propriétés/fonctionnalités optiques, électriques ou chimiques au sein d'un système unique.

Après une brève description du principe de ce type de procédé, l'approche fondamentale menée pour l'étude des mécanismes de polarisation sera décrite. Une deuxième partie concerne l'influence de la polarisation sur la réactivité de surface de verres oxydés. Pour finir, la possibilité de maîtriser la microstructuration des réponses optiques linéaires et non linéaires sur des systèmes vitreux polarisés maîtrisés et performants sera présentée.

Principe du poling thermique et implémentation d'une charge d'espace au sein d'une matrice vitreuse

Le principe d'un traitement de polarisation thermique est simple : il consiste à chauffer une lame de verre et à lui appliquer une tension électrique pendant un temps donné avant de refroidir le système sous champ (*figure 1*). Les conditions de traitement peuvent varier entre 0,5 et 5 kV de tension électrique appliquée sur une lame de verre d'un millimètre d'épaisseur avec des températures comprises entre 150 et 300 °C en fonction du type de matériau vitreux traité.

Les mécanismes de polarisation électrique thermique sont dirigés par des processus de réarrangements de charges sous l'action de très forts champs électriques. Ces champs électriques, pouvant atteindre localement le volt par nanomètre, induisent un processus de séparation de charges amenant la formation d'une zone de déplétion en cations mobiles (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}). Un exemple de cette déplétion en cations, formant une couche de plusieurs micromètres sous la surface anodique d'un verre borophosphate de sodium, est présenté en *figure 1C*.

En plus de cette importante variation en composition, une charge d'espace est implémentée au sein de la matrice vitreuse. Cette charge d'espace induit un champ électrique statique interne qui peut être quantifié grâce à la réponse optique du second ordre ($\chi^{(2)}$) induite par un effet électro-optique. Cette réponse d'optique non linéaire résulte de

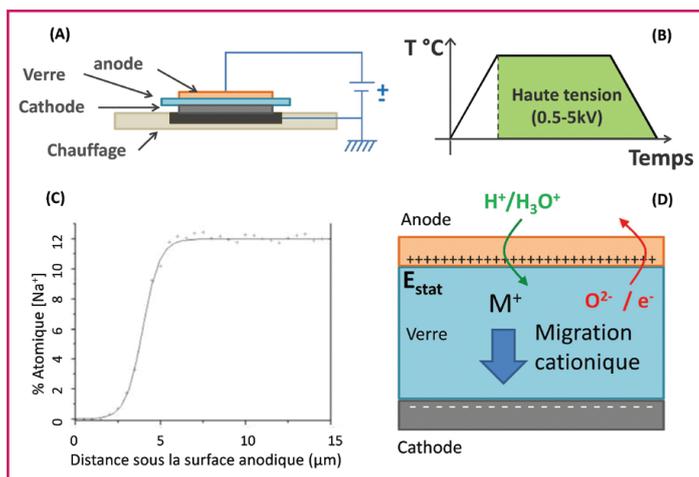


Figure 1 - A et B) Schéma et principe d'une expérience de poling thermique. C) Exemple d'une dépletion en sodium formée sous la surface anodique d'un verre de sodium-borophosphate de niobium. D) Représentation schématique des différents porteurs de charge mis en jeu lors du traitement (déplétion en cations M^+ et compensation de charge par injection (H^+/H_3O^+) ou restructuration de réseau vitreux (conduction anionique ou électronique)).

l'interaction entre le champ électrique statique (E_{stat}) et la susceptibilité optique du troisième ordre du verre ($\chi^{(3)}$) [3-4] :

$$\chi^{(2)} = 3 \chi^{(3)} \cdot E_{stat} \quad (1)$$

La technique des franges de Maker*, que l'on peut considérer comme une technique d'ellipsométrie optique de génération de second harmonique, est classiquement utilisée pour obtenir une mesure quantitative du tenseur $\chi^{(2)}$, induit lors du traitement de polarisation [5]. On peut alors estimer que les champs électriques implémentés peuvent atteindre des valeurs proches du claquage diélectrique : 0,1-1 GV/m. Pour une charge d'espace de quelques micromètres en épaisseur, cela implique des densités volumiques de charges piégées au sein de la matrice vitreuse de l'ordre de 10^3 - 10^4 C/m³. Ainsi, si l'on considère un verre polarisé possédant une concentration en cations mobiles de quelques ppm, comme par exemple une silice de type infrasil, une déplétion complète des cations (Na^+ , Li^+) correspond bien à la densité volumique de charge attendue. À l'inverse, si l'on considère un verre ionique, la concentration en cations est de l'ordre de 10^{27} ions/m³. La densité de charges positives déplacées pour former la zone de déplétion peut donc être estimée autour de 10^8 C/m³. Dans ce cas, le déplacement d'autres porteurs de charges doit être pris en compte, permettant de compenser le départ des cations mobiles. Il faut alors envisager deux mécanismes de compensation différents : (i) soit un déplacement de charges négatives (anioniques et/ou électroniques) *via* des changements structuraux au sein de la matrice vitreuse, (ii) soit une injection d'espèces chargées positivement *via* l'électrode ou l'atmosphère du traitement (voir figure 1D).

Cette première approche, uniquement basée sur l'estimation des densités volumiques de charges mises en jeu lors du traitement, fait clairement apparaître l'importance de la nature et de la mobilité des différents porteurs de charge dans la matrice vitreuse ; mais également l'importance de la configuration du traitement (nature des électrodes, atmosphère...) permettant une maîtrise expérimentale des mécanismes de compensation.

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

EDS : technique de quantification des éléments par analyse du spectre X émis après excitation d'un échantillon par un faisceau d'électrons. L'analyse du spectre X est faite en énergie, d'où le nom EDS pour « energy dispersive X-ray spectroscopy ».

GSH : abréviation utilisée pour génération de second harmonique. Il s'agit d'un phénomène d'optique non linéaire (aussi noté ONL) d'ordre 2 que l'on caractérise par le tenseur de polarisabilité quadratique, $\chi^{(2)}$. Son principe est simple : deux photons à la fréquence ω sont convertis en un photon à la fréquence double 2ω . Ce type de réponse optique nécessite des matériaux non centrosymétriques, par conséquent pour l'ensemble des verres $\chi^{(2)} = 0$.

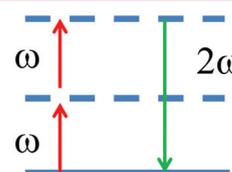


Diagramme d'énergie du phénomène de GSH.

Technique des franges de Maker : cette technique consiste à enregistrer l'intensité de l'onde de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence entre le laser incident et l'échantillon. Les variations du trajet optique, induites par la rotation de l'échantillon, permettent l'observation de franges d'interférences. Les mesures sont faites avec un contrôle très fin de la polarisation de la lumière (incidente et harmonique). La simulation des données expérimentales permet l'obtention des coefficients du tenseur de polarisabilité quadratique $\chi^{(2)}$.

Étude des mécanismes de polarisation par imagerie corrélative spectroscopie Raman et génération de second harmonique

Afin de caractériser les mécanismes mis en jeu, les études expérimentales ont porté sur (i) les changements structuraux induits par le traitement de polarisation et (ii) la quantification et la localisation de la charge d'espace induite. Pour cela, nous combinons, *via* une technique d'imagerie corrélative, une analyse par spectroscopie Raman pour caractériser les variations structurales induites avec une mesure de génération de second harmonique (GSH*) en réflexion pour quantifier et localiser le champ électrique statique implémenté (voir encadré). Une large variété de compositions vitreuses ont été investiguées telles que des verres silicate, borosilicate, borate, phosphate, germanate, tellurite et chalcogénure.

Un exemple est donné en figure 2 concernant les effets d'un traitement de polarisation thermique sur un verre silicate sodocalcique. Une analyse par imagerie corrélative Raman/GSH, réalisée sur la tranche du verre polarisé, permet d'observer deux types de variations structurales : une injection de groupement hydroxyle, et une réticulation du réseau vitreux (D1 « ring map »). Ces réarrangements du réseau vitreux sont corrélés spatialement à la charge d'espace visualisée sur l'image de GSH (figure 2D). Notons que les changements structuraux observés peuvent être reliés aux deux mécanismes de compensation attendus et donc à la nature semi-bloquante de l'anode utilisée dans cette expérience [6].

Imagerie corrélative de génération de second harmonique et spectroscopie Raman

Dans le cadre de l'étude des relations entre propriétés d'optique non linéaire (ONL) et structures de matériaux, une nouvelle technique d'imagerie corrélative a été mise au point. Cette nouvelle approche d'analyse en microscopie est basée sur la possibilité de combiner des techniques de spectroscopie vibrationnelle (hyper Raman, Raman) avec des techniques d'optique non linéaire, notamment la génération de second harmonique (voir *figure*) [a]. Ce système expérimental d'imagerie corrélative est basé sur un microscope optique confocal permettant d'effectuer de l'imagerie 3D au sein d'un matériau transparent à l'échelle du micromètre. Cette combinaison d'informations permet d'effectuer un lien direct entre les propriétés structurales et la réponse d'optique non linéaire des différents matériaux étudiés. Cette technique a permis de lever des verrous importants, particulièrement dans le cadre d'études sur les vitrocéramiques pour le doublage de fréquence et sur les mécanismes de polarisation thermique de verres oxydes.

[a] Rodriguez V., Talaga D., Adamietz F., Bruneel J.L., Couzi M., Hyper-Raman macro- and micro-spectroscopy in materials: towards high quality signals and good spatial resolution, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 431, p. 190.

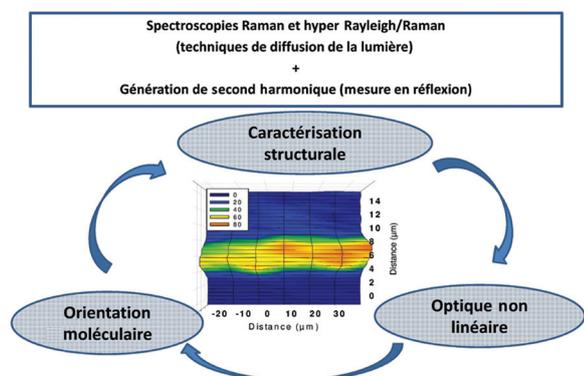


Schéma de principe présentant les combinaisons d'informations obtenues par une analyse corrélative de microscopie Raman/GSH*.

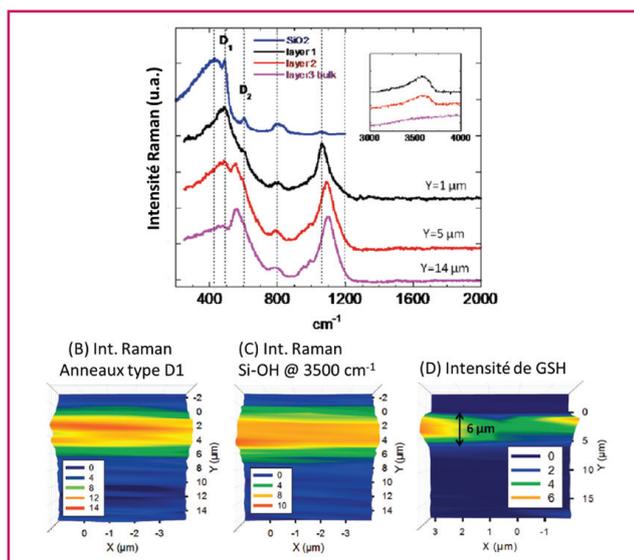


Figure 2 - Exemple d'analyse par imagerie corrélative Raman/GSH effectuée sur la tranche d'un verre sodosilicate polarisé. A) Spectres Raman mesurés sur la tranche du verre et comparés à celui de la silice. B-D) Imagerie Raman (B et C) et de GSH (D) permettant d'observer une couche de 6 μm d'épaisseur où sont localisés les changements structuraux et la charge d'espace induite par le traitement de polarisation.

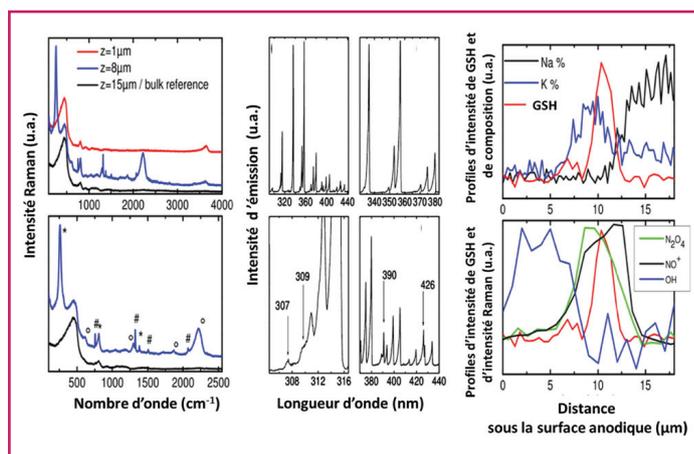


Figure 3 - À gauche : spectres Raman mesurés à différentes profondeurs de la zone polarisée. L'ensemble des modes Raman attendus pour les espèces NO₂/N₂O₄ et NO⁺ sont annotés sur le spectre mesuré 8 μm sous la surface. Au centre : émission du plasma d'air formé à l'interface anode/verre. À droite : profils spatiaux (i) des différents porteurs de charges positives mis en jeu (Na⁺, K⁺, H⁺/H₃O⁺, NO⁺), (ii) des entités neutres formées NO₂/N₂O₄, et (iii) du champ électrique implémenté représenté par le signal de GSH.

Un deuxième exemple d'étude est donné dans le cas d'un traitement « sans contact ». L'anode se trouve alors à une distance de quelques dizaines de microns de la surface du verre à traiter. Dans la description des mécanismes de polarisation, il faut alors prendre en compte la formation d'un plasma aux interfaces anode/atmosphère/verre. L'émission du plasma a été mesurée *in situ* lors du traitement de polarisation (voir partie centrale de la *figure* 3). Ce type d'émission est typique d'un plasma froid, d'azote ou d'air à pression atmosphérique, observé dans le cas de décharges électriques de types corona ou à barrière diélectrique.

Après ce type de traitement, la spectroscopie Raman a mis en évidence la présence au sein d'une matrice borosilicate des entités moléculaires et ioniques de type NO₂/N₂O₄ et NO⁺ dont les signatures Raman peuvent être observées sur la partie de gauche de la *figure* 3. Ces entités d'oxyde d'azote ont ainsi été injectées, formées et piégées durant le processus de polarisation. La relation étroite existant entre la formation de ces espèces moléculaires et l'implémentation de la charge d'espace peut notamment être symbolisée par la localisation du champ électrique qui forme un point de symétrie entre les profils spatiaux des entités N₂O₄ et NO⁺ (voir partie de droite de la *figure* 3) [7].

Afin d'expliquer la formation de ces espèces moléculaires, le processus d'implémentation de la charge d'espace peut être considéré comme un processus électrochimique à l'état solide. Il faut alors prendre en compte les interactions entre des espèces chargées et chimiquement actives formées à la fois lors de la décharge électrique à l'interface anode/verre, mais aussi lors des réarrangements structuraux de la matrice vitreuse.

Ainsi depuis plus d'une dizaine d'années, nous menons ce type d'études fondamentales sur différentes familles de verre. Cet effort de recherche permet désormais d'envisager un réel contrôle des mécanismes mis en jeu lors de la polarisation d'une grande partie des verres oxydes. Cependant, des travaux sont encore nécessaires afin de comprendre, optimiser et stabiliser les effets de ce type de traitement avec des verres à forte hyper-polarisabilité tels que les verres d'oxyde de tellure ou les chalcogénures.

Vers une microstructuration multifonctionnelle d'une surface vitreuse

Comme introduit précédemment, dans un verre, un traitement de polarisation peut induire une charge d'espace au sein du matériau pouvant atteindre des valeurs de champ statique proches du gigavolt par mètre. De plus, en fonction de la composition du verre polarisé et particulièrement de sa concentration en alcalin, il est possible d'accompagner ou non l'implémentation de cette charge d'espace d'une modification locale de la structure vitreuse et donc de sa fonctionnalité physico-chimique. On peut ainsi envisager une multifonctionnalisation optique, électrique et chimique de la surface d'un verre. Trois exemples de fonctionnalisation optique ou chimique sont détaillés dans la suite de cet article.

Contrôle de la réactivité de surface de verres polarisés

L'enjeu principal des techniques de fonctionnalisation de surface est de réussir l'assemblage de plusieurs éléments ayant des propriétés différentes à des emplacements prédéfinis. Les matériaux et méthodes le permettant sont d'un grand intérêt socioéconomique puisqu'ils sont potentiellement intéressants pour de nombreux domaines d'applications (biotechnologie, nanosystèmes...). La charge d'espace induite dans un matériau vitreux polarisé doit avoir une influence sur l'adsorption et l'orientation des molécules à sa surface. Ce type d'interaction est bien connu dans le cas de cristaux ferroélectriques et de couches minces polymères polarisées où plusieurs résultats récents ont démontré l'influence d'une polarisation électrique statique sur l'adsorption et la réactivité d'atomes ou molécules à leur surface.

Plusieurs approches ont été menées afin de mettre en évidence et caractériser l'influence d'une surface de verre polarisé sur de possibles interactions électrostatiques et modifications de la réactivité de surface. En premier lieu, l'effet de la charge d'espace seule doit être caractérisée. Dans un deuxième temps, les influences combinées de la charge d'espace et des changements de composition/structure induite par le traitement de polarisation doivent être envisagées. Certains groupements tels que les anneaux boroxols dans les matrices borates ou les liaisons de type silanol pour les silicates sont des entités intéressantes du fait de leur réactivité. La combinaison du champ statique et de la création d'entité structurale « réactive » ouvre des voies prometteuses dans l'objectif d'induire une réactivité de surface importante et localisée.

Dans l'exemple suivant, le traitement de polarisation se fait sous atmosphère inerte, ainsi aucune injection d'entité hydroxyle n'est autorisée [8-9]. La composition initiale du verre a été choisie en anticipant les modifications structurales induites par un traitement de poling sous électrode bloquante. Le verre borosilicate étudié se trouve le long de l'anomalie borique et a pour composition : SiO_2 39 % at, B_2O_3 51 % at, Na_2O 10 % at. Le verre ne possède donc que des oxygènes pontés, l'ensemble des charges négatives est porté par des entités borates tétraédriques $[\text{B}\text{O}_4]^-$ (O représente un oxygène pontant) qui compensent la présence des cations sodium modificateurs. Ce type de composition borosilicate est très peu hygroscopique. Les verres synthétisés ont été conservés à l'air libre sans endommagement visible pendant plus d'un an. L'objectif du traitement de polarisation est alors d'induire, par la formation d'une déplétion en sodium à la surface

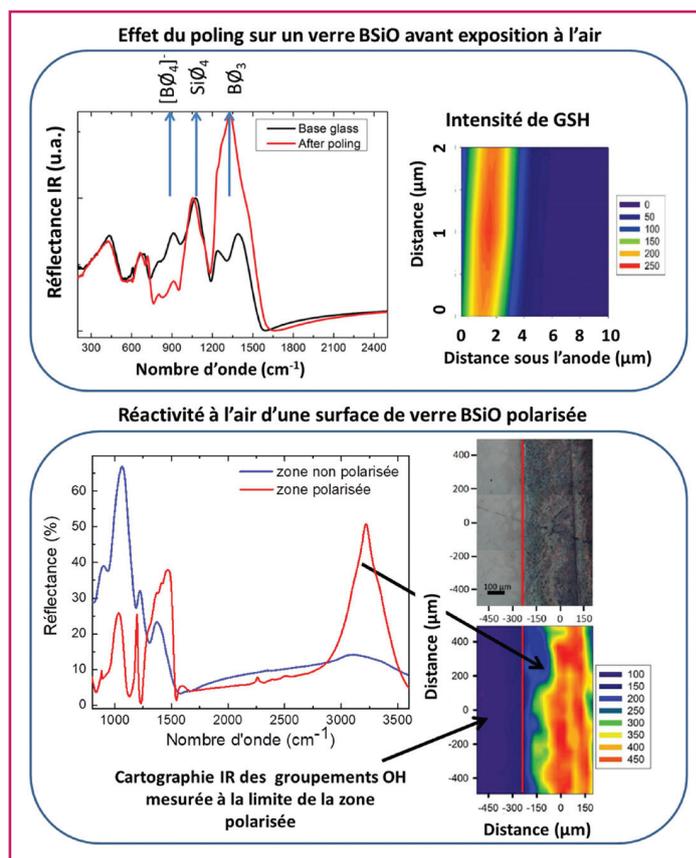


Figure 4 - En haut : spectre IR du verre borosilicate avant et après traitement de polarisation et cartographie du signal de GSH. L'ensemble de ces mesures a été effectué sous atmosphère contrôlée. En bas : analyse IR du verre polarisé après exposition à l'air. Image optique de la limite de la zone polarisée et image IR du mode d'élongation asymétrique des groupements OH.

du verre, un changement de coordination du bore. La partie haute de la figure 4 présente les spectres de réflexion IR mesurés sur le verre borosilicate avant et après un traitement de polarisation sous N_2 . La zone spectrale allant de 850 à 1500 cm^{-1} comprend les élongations asymétriques des principales unités structurales formant le verre, *i.e.* les tétraèdres SiO_4 et $[\text{B}\text{O}_4]^-$ ainsi que les triangles BO_3 . Il apparaît clairement que le traitement de polarisation affecte très peu les modes de vibrations liés au réseau silicate mais induit une très forte augmentation du nombre de triangles de bores et une diminution des tétraèdres $[\text{B}\text{O}_4]^-$. Ces changements structuraux correspondent à la zone de charge d'espace observée par microscopie de GSH formant une couche de $2\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur sous la surface anodique du verre polarisé.

Une fois mise en contact à l'air, la surface polarisée réagit très rapidement. Une mesure IR en réflexion montre la présence d'une très forte bande d'absorption liée aux élongations asymétriques de liaisons OH. Le traitement de polarisation ayant eu lieu sous atmosphère inerte, on peut estimer que l'insertion ou l'adsorption de ces groupements hydroxyle n'a pas eu lieu lors du traitement mais à la suite de l'exposition du verre polarisé avec l'air. La réponse IR du verre polarisé comporte l'ensemble des modes de vibrations attendus pour l'acide borique H_3BO_3 , ce qui confirme la forte implication du réseau borate dans cette réactivité post-traitement. Une cartographie, par imagerie IR, démontre la localisation des groupements hydroxyle au sein de la zone polarisée.

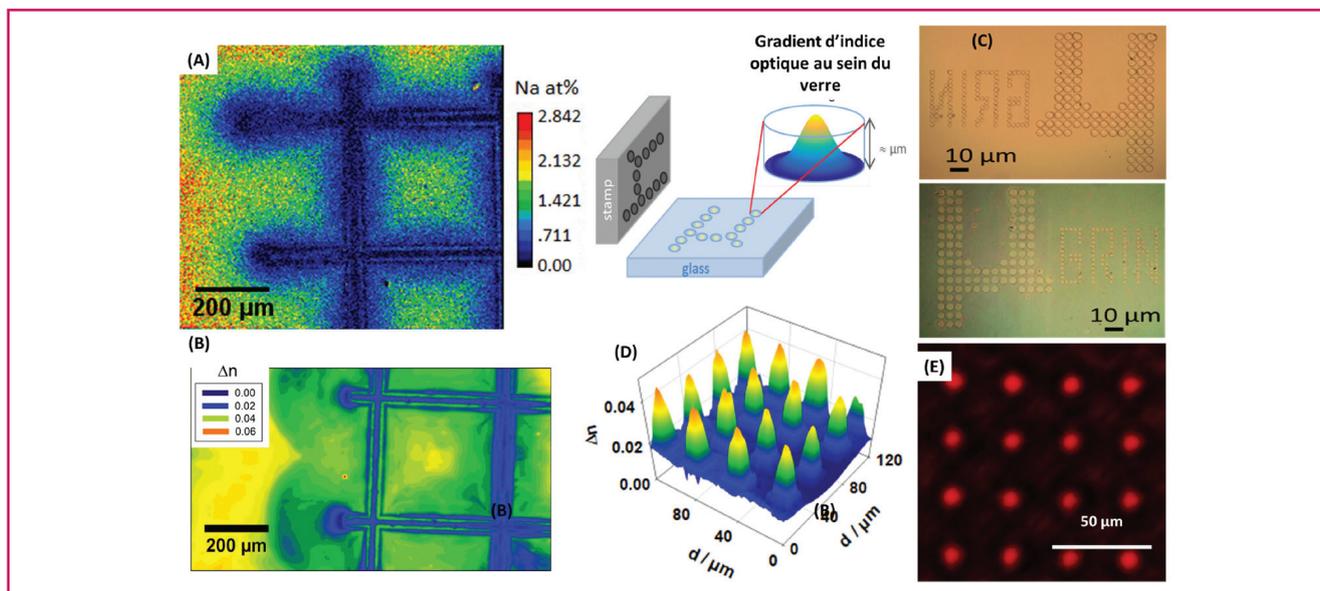


Figure 5 - A) Mesure de la composition en sodium par EDS* sur une surface de verre silicate sodocalcique polarisé avec une grille de nickel en tant qu'anode. Sur le même échantillon, la partie (B) montre les variations d'indice induites. C) Images optiques d'une électrode d'ITO (oxyde d'indium-étain) microstructurée par ablation laser et résultat de l'impression sur une surface de verre. D) Variations d'indice optique inscrites sur un verre chalcogénure pour la fabrication d'un réseau de microlentilles (20 μm de diamètre). E) Image en transmission prise au point focal du réseau de microlentilles (500 μm au-dessus de la surface du verre).

Cette étude a démontré qu'en combinant ingénierie de la chimie du verre et une maîtrise des mécanismes du traitement de polarisation thermique, il est possible de contrôler spatialement l'hydrolyse d'un verre. Notons que la réactivité de surface démontrée dans cette étude est très rapide ; elle induit également, en plus de l'hydrolyse, une disparition de la charge d'espace au cours de la réactivité de la structure vitreuse. Cependant, nous n'avons pas de preuve de l'implication de la charge d'espace, *via* de possibles interactions électrostatiques, sur l'attraction d'eau en surface pouvant influencer la cinétique de réactivité de surface. Des études complémentaires sont en cours afin de caractériser l'influence des effets combinés de la modification de structure du réseau borate et de la présence d'un fort champ électrique statique.

Microstructuration de gradient d'indice optique

Récemment, plusieurs études ont démontré la possibilité d'utiliser la polarisation thermique comme un procédé d'impression sous champ électrique et température sur des matériaux vitreux ou amorphes [10-12]. Les motifs ou formes géométriques à inscrire sont obtenus par l'utilisation d'une électrode structurée. Sur la base de cette approche, nous avons développé une méthode permettant la structuration de gradient d'indice optique par polarisation électrique thermique. Le principe consiste simplement à utiliser les fortes variations de compositions induites par un traitement de polarisation afin de modifier l'indice optique d'un verre. Les variations de compositions induisent également des modifications locales de la densité du matériau permettant de maîtriser des modifications d'indice sur une large gamme de valeurs (Δn jusqu'à 0,1).

Le point clé de ce procédé d'impression de gradient d'indice optique est d'utiliser une configuration d'électrode structurée en deux dimensions qui permet un déplacement à la fois longitudinal et latéral des charges électriques au sein du matériau à traiter. Le déplacement latéral des charges est principalement conduit par des courants de surface qui sont

favorisés par le confinement de l'électrode structurée entre deux matériaux diélectriques. Ce contrôle du déplacement des charges en trois dimensions permet de maîtriser au sein du verre traité un gradient de composition et de densité à l'origine des gradients d'indice optique désirés.

Plusieurs exemples sont présentés dans la figure 5. Les parties (A) et (B) mettent en avant le lien entre variation de composition et variation d'indice pour un verre silicate polarisé avec une grille de nickel. Les images de compositions en sodium et de variation d'indice permettent d'observer la portée des courants de surface à l'origine de la formation de gradient d'indice. La fidélité du traitement d'impression est présentée dans la partie (C) avec l'inscription de géométries plus complexes (tailles variant de 2 à 10 μm) observées par microscopie optique. Les variations d'indice ont été optimisées sur des structures de taille inférieure à 30 μm afin de fabriquer des optiques microstructurées fonctionnelles telles qu'une matrice de microlentilles. La forme quasi gaussienne de la variation d'indice observée sur la partie (D) pour des structures de 20 μm de diamètre permet un effet de focalisation de la lumière comme observé sur la partie (E).

Microstructuration des propriétés ONL du second ordre par poling thermique

En photonique, de nombreuses fonctionnalités actives sont liées aux réponses optiques non linéaires (ONL) du second ordre (conversion de fréquence, commutation électro-optique...). Ce type de propriétés optiques n'est autorisé que dans les matériaux ne présentant pas de centre d'inversion dans leur structure (matériaux non centrosymétriques). Les cristaux ferroélectriques tels que le niobate de lithium sont ainsi particulièrement efficaces et très largement utilisés dans les applications. Dans leur mise en œuvre, il est alors nécessaire de maîtriser spatialement l'anisotropie des matériaux utilisés en fonction de la géométrie de propagation et de polarisation de la lumière. Par exemple, dans un dispositif de convertisseur de fréquences, l'anisotropie du matériau

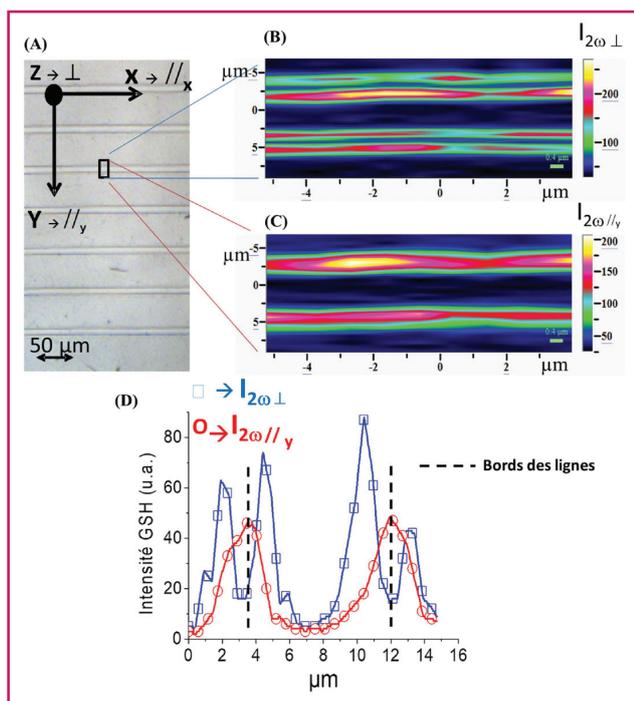


Figure 6 - A) Image optique de lignes structurées sur la surface du verre polarisé. B-D) Signaux de GSH mesurés le long d'une ligne unique en fonction de la polarisation transverse ou longitudinale du laser incident.

doit être contrôlée de façon périodique pour permettre une utilisation constructive des phénomènes d'interférences optiques afin d'optimiser le transfert d'énergie entre longueurs d'ondes. Pour développer ce type de fonctionnalités optiques à partir d'un matériau vitreux polarisé, l'objectif est donc la maîtrise spatiale de l'implémentation de la charge d'espace induisant une anisotropie de type électro-optique. Différentes stratégies ont été envisagées pour contrôler spatialement les effets d'un traitement de polarisation électrothermique, et notamment l'utilisation d'électrodes microstructurées. Ainsi, de la même façon que pour les variations d'indice optique de la partie précédente, le traitement peut alors être décrit comme un procédé d'« impression » des propriétés d'optiques non linéaires du second ordre.

Les résultats présentés dans la figure 6 ont été obtenus en utilisant une électrode formée d'une couche mince d'ITO (oxyde d'indium-étain, matériau conducteur électronique avec une épaisseur de l'ordre de 100 nm) déposée sur un substrat isolant électriquement. Par ablation laser de la couche mince d'ITO, une structuration a été induite alternant zone conductrice et zone non conductrice sous la forme de ligne. L'ensemble substrat et couche mince d'ITO a ensuite été utilisé comme « tampon » dans le procédé d'impression à une température de 230 °C et une tension de 1,5 kV. Dans cet exemple, le matériau traité est une lame de verre borophosphate de niobium d'un millimètre d'épaisseur. Ce type de verre peut être considéré comme un matériau de référence dans le domaine du poling thermique grâce à la stabilité du traitement (plus de dix ans) et la forte réponse ONL du second ordre induite.

En microscopie de génération de second harmonique (GSH*), nous avons caractérisé la localisation et la géométrie de l'anisotropie induite [13]. Les parties (B), (C) et (D) de la figure 6 représentent les réponses de GSH obtenues suivant différentes directions de polarisation du faisceau incident.

Le signal en optique non linéaire du second ordre, lié à l'implémentation d'une anisotropie au sein du verre, est localisé de façon préférentielle sur les bords des structurations de l'électrode. On observe deux composantes principales orthogonales sur chaque bord de ligne. La composante suivant z (perpendiculaire à la surface du verre) possède deux maximums sur chaque bord de ligne ; la composante suivant y (dans le plan de la surface du verre et perpendiculaire à la ligne) possède un maximum sur chaque bord. Aucun signal n'est mesuré suivant x (dans le plan de la surface du verre et parallèle à la ligne). Ces analyses mettent en avant la possibilité, via ce traitement de type « impression par polarisation », de structurer la réponse d'optique non linéaire d'ordre deux d'un matériau vitreux à l'échelle du micromètre, mais également de contrôler la géométrie de l'anisotropie induite de façon transverse et longitudinale.

Nos études sur plusieurs types d'électrodes ont démontré que le point clé est d'utiliser l'accumulation de charges par effet de bord, de pointe ou de confinement sur les structurations d'une électrode afin de contrôler l'implémentation de l'anisotropie au sein du matériau et donc de ces propriétés d'optique non linéaire du second ordre [14]. Dans l'exemple présenté, l'accumulation de charges sur la structuration de l'électrode se fait par effet de bord. Le bord est alors défini par la limite entre la couche d'ITO et son substrat isolant. Ainsi, pour expliquer la forte influence d'une anode structurée sur la localisation et la géométrie de la réponse optique du second ordre, nous devons considérer une exaltation de champs et des déplacements de charges à la fois dans le plan et hors du plan de l'anode aux limites de l'électrode.

Ces hypothèses ont été testées en utilisant un simple modèle électrostatique. Nous utilisons, dans un premier temps, les variations de signal de GSH observées pour estimer les variations relatives en concentration de charges implémentées aux bords des lignes imprimées. Une différence de deux ordres de grandeur est observée sur le signal de GSH mesuré le long d'une ligne et sur le reste de la surface polarisée, ce qui nous permet d'estimer une variation en concentration de charges d'un ordre de grandeur. Dans un deuxième temps, pour prendre en compte la composante latérale du traitement poling, nous considérons deux régions au niveau de la bordure de l'électrode ayant le même volume et la même concentration de charge mais de signes opposés. Un schéma représentant la répartition de charges estimée sur un bord de l'électrode est donné en figure 7A ; le potentiel résultant ainsi que les composantes latérales et longitudinales du champ électrique statique implémenté sont représentés en figure 7B-D. La comparaison des signaux de GSH expérimentaux et calculés à partir du modèle électrostatique est donnée figure 7E. La corrélation qualitative de ce modèle simple avec l'expérience est satisfaisante. L'effet principal de la polarisation dans le plan de la surface du verre est un changement de signe du potentiel sur une distance d'environ 10 μm. La composante longitudinale du champ (E_z) possède deux principales contributions de directions opposées. La composante latérale du champ est maximum à la bordure de l'électrode.

Ainsi, il a été démontré la possibilité d'induire et de structurer une réponse d'optique non linéaire du second ordre dans un matériau vitreux ou amorphe par l'utilisation d'un traitement de type impression sous température et champ électrique. L'électrode utilisée doit permettre des effets d'accumulation de charges par effet de confinement, de bord ou de pointe. Ce type de traitement permet le contrôle spatial et géométrique (suivant les trois axes principaux)

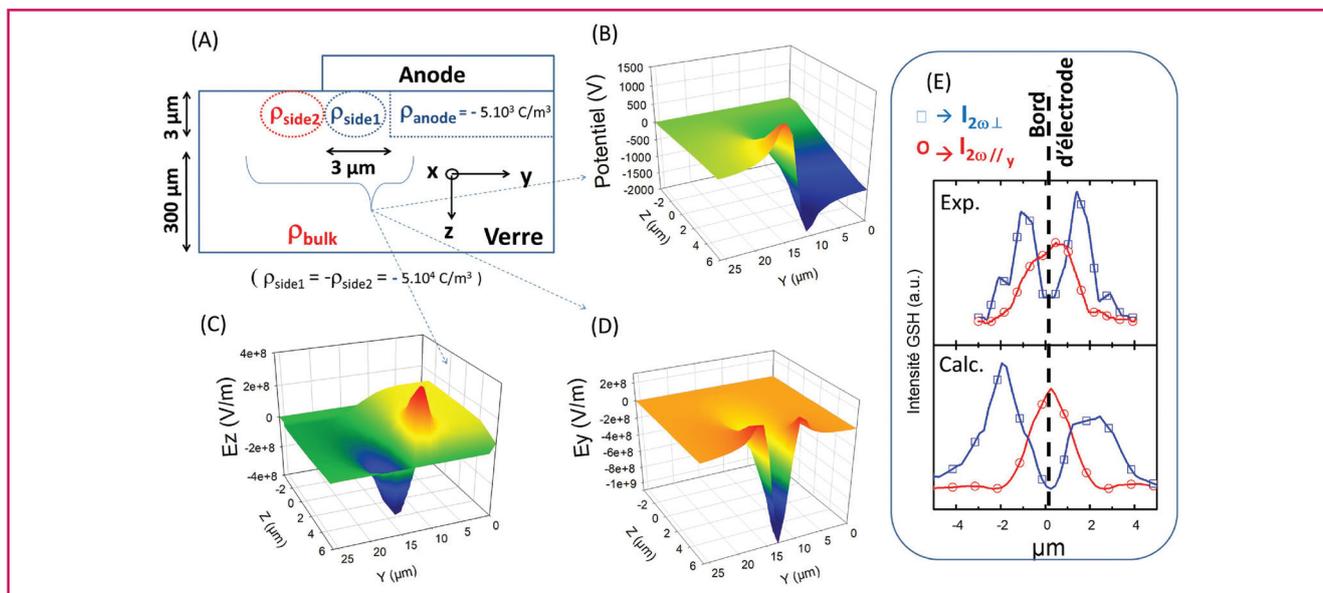


Figure 7 - A) Représentation schématique du modèle électrostatique utilisé pour simuler les effets d'accumulations de charges et de polarisation dans le plan du verre par effet de bord. B-D) Potentiel électrique et composantes (longitudinales (E_z) et latérales (E_y)) du champ électrique statique calculées. E) Comparaison des signaux de GSH mesurés expérimentalement et calculés (les profils d'intensité de GSH sont simplement calculés en mettant au carré les valeurs de champ électrique statique suivant l'équation 1, $I_{2\omega} \propto [\chi^{(2)}]^2 \propto E_{stat}^2$).

de l'anisotropie induite qui gouverne les propriétés d'optique non linéaire du second ordre.

Suite à cette preuve de concept, l'étape suivante est liée à une maîtrise plus aboutie de ce procédé sur des motifs plus complexes et adaptés aux possibilités d'applications. Pour cela, l'approche méthodologique est basée sur la combinaison modèle électrostatique/imagerie de génération de second harmonique comme un outil de prédiction de la répartition de charge dans le verre. Ces données devraient nous permettre de progresser sur la compréhension et la maîtrise des phénomènes physiques gouvernant la répartition des charges au sein de la matrice vitreuse lors du traitement.

Références

- [1] Pomerantz G.W.D.I., Field assisted glass-metal sealing, *J. Appl. Phys.*, **1969**, 40, p. 3946.
- [2] Myers R.A., Mukherjee N., Brueck S.R.J., Large second-order nonlinearity in poled fused silica, *Opt. Lett.*, **1991**, 16, p. 1732.
- [3] Kazansky P.G., Russel P.S.J., Thermally poled glass: frozen-in electric field or oriented dipoles?, *Opt. Commun.*, **1994**, 110, p. 611.
- [4] Dussauze M., Fargin E., Lahaye M., Rodriguez V., Adamietz F., Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses, *Opt. Express*, **2005**, 13, p. 4064.
- [5] Dussauze M., Cremoux T., Adamietz F., Rodriguez V., Fargin E., Yang G., Cardinal T., Thermal poling of optical glasses: mechanisms and second-order optical properties, *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **2012**, 3, p. 309.
- [6] Dussauze M., Rodriguez V., Lipovskii A., Petrov M., Smith C., Richardson K., Cardinal T., Fargin E., Kamitsos E.I., How does thermal poling affect the structure of soda-lime glass?, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, p. 12754.
- [7] Cremoux T., Dussauze M., Fargin E., Cardinal T., Talaga D., Adamietz F., Rodriguez V., Trapped molecular and ionic species in poled borosilicate glasses: toward a rationalized description of thermal poling in glasses, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, p. 3716.
- [8] Lepicard A., Cardinal T., Fargin E., Adamietz F., Rodriguez V., Richardson K., Dussauze M., Surface reactivity control of a borosilicate glass using thermal poling, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, p. 22999.
- [9] Lepicard A., Cardinal T., Fargin E., Adamietz F., Rodriguez V., Richardson K., Dussauze M., Micro-structuring the surface reactivity of a borosilicate glass via thermal poling, *Chem. Phys. Lett.*, **2016**, 664, p. 10.
- [10] Lipovskii A.A., Rusan V.V., Tagantsev D.K., Imprinting phase/amplitude patterns in glasses with thermal poling, *Solid State Ionics*, **2010**, 181, p. 849.
- [11] Kamenskii A.N., Reduto I.V., Petrikov V.D., Lipovskii A.A., Effective diffraction gratings via acidic etching of thermally poled glass, *Opt. Mater.*, **2016**, 62, p. 250.

- [12] Fleming L.A.H., Goldie D.M., Abdolvand A., Imprinting of glass, *Opt. Mater. Express*, **2015**, 5, p. 1674.
- [13] Dussauze M., Adamietz V.R.F., Yang G., Bondu F., Lepicard A., Chafer M., Cardinal T., Fargin E., Accurate second harmonic generation microimprinting in glassy oxide materials, *Adv. Opt. Mater.*, **2016**, 4, p. 929.
- [14] Yang G., Dussauze M., Rodriguez V., Adamietz F., Marquestaut N., Deepak K.L.N., Grojo D., Uteza O., Delaporte P., Cardinal T., Fargin E., Large scale micro-structured optical second harmonic generation response imprinted on glass surface by thermal poling, *J. Appl. Phys.*, **2015**, 118, p. 043105.



M. Dussauze

Marc Dussauze (auteur correspondant) est chargé de recherche CNRS à l'Institut des Sciences moléculaires*.

Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2016.

Antoine Lepicard est doctorant, **Flavie Bondu**, postdoctorante, et **Frédéric Adamietz**, ingénieur d'étude CNRS à l'Institut des Sciences moléculaires*.

Vincent Rodriguez est professeur à l'Université de Bordeaux*.

Thierry Cardinal est directeur de recherche CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux**, et **Evelyne Fargin**, professeur à l'Université de Bordeaux**.

* Institut des Sciences moléculaires, UMR 5255 CNRS, Université de Bordeaux/CNRS, 351 cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex. Courriel : marc.dussauze@u-bordeaux.fr

** Institut de Chimie de la Matière condensée de Bordeaux, ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, 87 avenue du Dr Albert Schweitzer, F-33600 Pessac.