N° d'ordre : *Année : 2008*

UNIVERSITÉ JEAN MONNET DE SAINT-ÉTIENNE

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité :« Optique Photonique Hyperfréquence »

préparée au laboratoire ***Dispositifs et Instrumentation en Optoélectronique et Micro-Ondes***

présentée et soutenue publiquement

le 28 mai 2008

par

Fadi CHOUEIKANI

Titre

Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés

Jury

M. C. Amra	, Rapporteur
M. J. E. Broquin	, Rapporteur
M. J. C. Plenet	, Examinateur
Mme. S. Neveu	, Examinatrice
M. D. Jamon	, Examinateur
M. A. Siblini	, Directeur de thèse
M. J. Charara	, Co-directeur
M. F. Royer	, Co-encadrant

Je dédie ce travail à Darine,
mon épouse et mon ange, Léo
pour avoir accepté tant de sacrifices
durant ces dernières années.

Cette thèse est réalisée en co-direction entre l'Université Jean Monnet de Saint Etienne et l'Université Libanaise grâce au soutien financier de la Région Rhône Alpes. L'intégralité du travail s'est déroulé au sein du laboratoire Dispositifs et Instrumentation en Optoélectronique et Microondes (DIOM-EA3523) de l'Université Jean Monnet.

Tout d'abord, j'ai le devoir et le plaisir de remercier Monsieur le Professeur Jean Jacques Rousseau directeur du laboratoire DIOM de l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son laboratoire pour préparer d'abord mon stage de Master et ensuite ma thèse de doctorat. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance et de mon profond respect.

Je remercie vivement Monsieur Ali Siblini, Maître de conférences Habilité à Diriger des Recherches à l'université Jean Monnet, et Monsieur Jamal Charara, professeur à l'Université Libanaise, qui m'ont fait l'honneur d'être mes co-directeurs de thèse. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie tous particulièrement Monsieur Jean Emmanuel Broquin, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble (INPG), ainsi que Monsieur Claude Amra, Directeur de recherche de première classe à l'Institut Fresnel, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je souhaite également remercier Monsieur Jean Claude Plenet, Professeur à l'Université Claude Bernard, qui m'a fait l'honneur d'être le président du jury.

Mes remerciements s'adressent ensuite à Madame Sophie Neveu, Maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie et membre du Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C UMR CNRS 7612). Son aide précieuse ainsi que son implication très appréciable dans mon travail ont permis de mettre au point des ferrofluides d'excellente qualité qui sont à la base de nombreux résultats rapportés dans ce mémoire. Qu'elle ait accepté de faire partie du jury fut un grand honneur pour moi.

Je tiens à remercier François Royer, Maître de conférences à l'Institut Supérieur des Techniques Avancées de Saint-Etienne (ISTASE) qui a encadré cette thèse dans la continuité de mon stage de Master. Tout au long de ces trois années, il a su être toujours à mon écoute et m'orienter dans la bonne direction. Il m'a laissé découvrir l'optique guidée et ses diverses applications au travers de son expérience pluridisciplinaire, tout en tirant partie de ma formation de physicien. Il a toujours été disponible pour discuter avec moi de mes nombreuses interrogations. Pour tout cela, sa confiance, l'amitié qu'il m'a témoignée et son soutien en fin de thèse, je le remercie vivement.

Je voudrais également exprimer toutes mes sincères reconnaissances à Damien Jamon, Ingénieur de recherche au laboratoire DIOM, pour le rôle fondamental qu'il a joué dans le déroulement de la thèse. En tant qu'opticien pluridisciplinaire et passionné, il m'a apporté une solide expérience sur le plan expérimental. Ses conseils et ses qualités humaines m'ont permis d'accomplir ma tâche dans les meilleures conditions.

Je remercie bien évidement Stéphane Robert pour son travail de relecture. Ses remarques et ses conseils avisés m'ont été judicieux et constructifs.

Que tous les enseignants chercheurs du laboratoire DIOM veuillent recevoir mes sincères remerciements. J'adresse également mes salutations à tous les doctorants, les anciens doctorants et les stagiaires du laboratoire. Je n'oublie jamais les footballeurs : Thomas (C), François, Issam, Ismail, Oussama, Christophe, Harouna ...

Je pense à ma splendide épouse Darine qui m'a aidé, motivé et encouragé tout au long de mon parcours universitaire, Je ne cesserai jamais de la remercier d'avoir su m'entourer au cours de ces années d'une inestimable affection.

Diala !, nous avons beaucoup apprécié ta présence entre nous durant la période de préparation pour la soutenance de thèse ainsi que ton aimable participation à son organisation.

Merci enfin à mes parents et mes beau-parents pour leur confiance et leur soutien tout au long de mes études.

Table des matières

Introduction 1

I Guide d'onde magnéto-optique par voie sol-gel 5

I.1 Généralités 5

I.1.1 Isolateur optique 5

I.1.2 Capteur de courant à effet Faraday 7

I.1.3 Rotation Faraday 7

I.1.3.1 Non réciprocité 9

I.1.3.2 Cas de matériaux ferro ou ferri-magnétique 11

I.1.3.3 Cas de matériaux diamagnétiques 11

I.2 Guide d'onde magnéto-optique 12

I.2.1 Guide d'onde optique 12

I.2.1.1 Guide d'onde plan asymétrique à saut d'indice 12

I.2.1.2 Guide d'onde plan asymétrique à gradient d'indice 15

I.2.1.3 La méthode WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) 17

I.2.2 Effet non réciproque en configuration guidée 18

I.2.3 Matériaux magnéto-optiques 22

I.2.3.1 Matériaux utilisés en réflexion 22

I.2.3.2 Matériaux utilisés en transmission 22

I.3 Voie sol-gel 24

I.3.1 Introduction 24

I.3.2 Matrice sol-gel dopée 25
I.3.3 Guide magnéto-optique par voie sol-gel 26
I.3.4 Spécificités des nanoparticules magnétiques 26
I.4 Cadre de travail et objectifs 28
I.5 Conclusion 31
II Elaboration et caractérisation de couches minces 33
II.1 Elaboration des couches minces 34
II.1.1 Synthèse du sol 34
II.1.1.1 Préhydrolyse de l'alcoxyde de silicium 36
II.1.1.2 Complexation de l'alcoxyde de zirconium 37
II.1.1.3 Hydrolyse 38
II.1.1.4 Polycondensation 38
II.1.1.5 Insertion du photoinitiateur 40
II.1.2 Dopage du sol à l'aide des nanoparticules magnétiques 40
II.1.2.1 Nanoparticules magnétiques 41
II.1.2.2 Stabilité et homogénéité 41
II.1.2.3 Distribution en diamètre 42
II.1.2.4 Description des échantillons utilisés 43
II.1.3 Choix et préparation du substrat 45
II.1.4 Dépôt en couches minces 46
II.1.4.1 Centrifugation « Spin-coating » 46
II.1.4.2 Trempage-retrait « Dip-coating » 47
II.1.5 Traitement des couches minces 50
II.1.5.1 Traitement thermique 50
II.1.5.2 Traitement UV 50
II.2 Techniques de caractérisation 52
II.2.1 Excitation de modes guidés 52
II.2.1.1 Injection par la tranche 52
II.2.1.2 Couplage par réseau 54
II.2.1.3 Couplage par prisme 54
II.2.2 Spectroscopie des lignes noires (M-lines) 56
II.2.2.1 Principe 56
II.2.2.2 Dispositif expérimental 57

II.2.2.3 Calcul d'indice et d'épaisseur 58
II.2.2.4 Reconstruction du profil d'indice 59
II.2.2.5 Détermination de la biréfringence modale 62
II.2.3 Technique de diffusion en surface 64
II.2.3.1 Mesure de l'atténuation 65
II.2.3.2 Mesure de la biréfringence modale 66
II.2.4 Ellipsométrie en transmission 68
II.2.4.1 Banc expérimental - modulateur à effet Faraday . . . 68
II.2.4.2 Banc expérimental - modulateur photoélastique . . . 71
II.3 Conclusion 75

III Etude paramétrique de couches minces non dopées 77

III.1 Epaisseur 78
III.1.1 Etude de la vitesse de tirage 78
III.1.2 Influence de la viscosité 80
III.1.3 Effet du traitement appliqué 81
III.2 Indice de réfraction 82
III.2.1 Influence du taux de zirconium 82
III.2.2 Courbe de dispersion 83
III.2.3 Influence du traitement UV 84
III.2.4 Influence de l'âge des couches minces 86
III.2.5 Influence du traitement thermique 87
III.2.6 Influence de l'épaisseur de la couche 89
III.2.7 Homogénéité de l'indice 90
III.3 Biréfringence modale 91
III.3.1 Biréfringence géométrique 91
III.3.1.1 Variation avec la longueur d'onde 92
III.3.1.2 Influence du profil d'indice 93
III.3.2 Biréfringence intrinsèque 94
III.3.2.1 Influence du traitement UV 94
III.3.2.2 Effet du traitement thermique 95
III.3.2.3 Gradient d'anisotropie 97
III.3.3 Comparaison avec une matrice minérale 101

III.4 Qualité optique 103
III.5 Bilan et conclusion 105

IV Propriétés des couches minces dopées 107

IV.1 Ferrofluide 108
IV.1.1 Propriétés magnéto-optiques 109
IV.1.1.1 Comportement paramagnétique 110
IV.1.1.2 Anisotropie circulaire 112
IV.1.1.3 Comportement spectral 115
IV.1.2 Transmittance 116
IV.2 Anisotropie circulaire des couches minces dopées 118
IV.2.1 Rotation Faraday 119
IV.2.2 Application à la conversion de mode 120
IV.3 Cycle d'hystérésis 121
IV.3.1 Faible anisotropie magnétique 125
IV.3.2 Forte anisotropie magnétique 125
IV.3.2.1 Rotation Faraday rémanente 128
IV.3.2.2 Champ coercitif 131
IV.3.2.3 Bilan de l'étude du phénomène d'hystérésis 135
IV.4 Orientation des nanoparticules 136
IV.4.1 Diminution de la biréfringence modale 137
IV.4.2 Influence sur l'anisotropie planaire 141
IV.4.3 Allure de la Rotation Faraday 142
IV.5 Etude de l'atténuation 144
IV.6 Etude de la conversion de mode TE-TM 146
IV.7 Bilan et perspectives 149
IV.7.1 Bilan du travail 149
IV.7.2 Perspectives 151
IV.8 Conclusion 152

Conclusion 155

Bibliographie 159

Table des figures

I.1 *Fonctionnement schématique d'un isolateur.* 6

I.2 *Principe de fonctionnement des amplificateurs à fibre EDFA.* 6

I.3 *Configuration conventionnelle du capteur de courant à effet Faraday.* 7

I.4 *Évolution de l'état de polarisation d'une onde rectiligne au cours de la traversée d'un matériau soumis à un champ magnétique.* 9

I.5 *Évolution de l'état de polarisation d'une onde rectiligne lors d'un aller-retour au sein d'un matériau soumis à un champ magnétique.* 10

I.6 *Principe de fonctionnement d'un isolateur optique en espace libre.* 10

I.7 *Représentation d'un guide plan asymétrique et son profil d'indice.* 13

I.8 *Représentation graphique des équations de dispersion I.16 et I.17 pour* $\lambda = 633$ *nm. Il s'agit d'un guide d'indice 1,55 déposé sur un substrat de pyrex (indice 1,47). Pour* $h = 800$ *nm le guide est monomode TE-TM. Pour* $h = 1900$ *nm le guide possède 3 modes TE-TM.* 14

I.9 *Evolution de la différence de phase géométrique correspondant au mode fondamental pour un guide planaire isotrope à saut d'indice déposé sur pyrex (n=1,472) : en fonction de l'épaisseur avec indice valant 1,51 (cas a) et en fonction de l'indice pour une épaisseur de 1100 nm (cas b). Dans tous les cas, l'épaisseur est prise inférieure à l'épaisseur de coupure du deuxième mode TE, garantissant un guide monomode.* 15

I.10 *Représentation d'un guide plan asymétrique à gradient avec son profil d'indice* 16

I.11 *Configuration permettant le couplage de mode TE-TM. L'application d'un champ longitudinal crée une aimantation au sein du guide. Celle-ci est à l'origine du couplage entre les composantes* E_y^{TE} *et* E_x^{TM}. 19

I.12 *Évolution du rendement de conversion* $R_M(z)$ *en fonction de la longueur de propagation* z *pour deux guides possédant deux différentes biréfringence modale pour une* $\theta_F = 250\ °/cm$ *à* $1550\ nm$. 21

I.13 *Représentation d'une nanoparticule magnétique possédant une anisotropie linéaire* $\vec{n}$ *et un moment magnétique* $\vec{\mu}$. 27

I.14 *Illustration du comportement des nanoparticules magnétiques au sein d'une tranche verticale soumise à un champ magnétique* $\vec{H}_{gel}$ *lors de la gélification. Chacune de particules possède une anisotropie linéaire uniaxialle* $\vec{n}$ *et un moment magnétique* $\vec{\mu}$. 28

I.15 *Anisotropie linéaire permanente* Δn *au sein d'un gel dopé en nanoparticules de Maghémite. Evolution en fonction de la concentration volumique* ϕ *en nanoparticules pour deux valeurs différentes du champ de gélification. (Source : D. Jamon, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet, St-Étienne, 2000)* 29

I.16 *Représentation de la rotation Faraday créée au sein d'une matrice dopée par des nanoparticules magnétiques, sous l'influence d'un champ magnétique longitudinal. Les particules sont oriéntées lors de la phase de gélification sous un champ* $\vec{H}_{gel}$ 29

I.17 *Rotation Faraday mesurée en espace libre, transversalement au plan d'une couche mince constituée d'une matrice* SiO_2/TiO_2 *dopée en Maghémite et déposée sur Pyrex. (Source : F. Royer, Thèse de Doctorat, INPG, Grenoble, 2004)* 30

II.1 *Protocole adopté pour élaborer des couches minces par voie sol-gel hybride.* 35

II.2 *Réaction d'hydrolyse du méthacryloxypropyltriméthoxysilane* MAPTMS. . . 37

II.3 *Réaction de complexation de l'alcoxyde de zirconium avec l'acide méthacrylique.* 37

II.4 *Réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde de zirconium complexé.* 38

II.5 *Réaction de déshydratation.* 38

II.6 *Réaction de déalcoolisation.* 39

II.7 *Réaction de dé-éthération. Cette réaction a lieu entre deux alcoxydes non hydrolysés.* 39

II.8 *Evolution de la viscosité en phase « sol » et de la constante élastique en phase « gel » en fonction de temps.* 39

II.9 *Distribution en diamètre de type log-normale.* 42

II.10 *Distribution en diamètre de l'échantillon S333. Le résultat est obtenu à partir de la photo placée en insert.* 44

II.11 *Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat* 46

II.12 *Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).* 47

II.13 *Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément. (source [1, 2])* 48

II.14 *Le dispositif du dépôt et du traitement sous champ magnétique.* 50

II.15 *Décomposition du photoinitiateur sous l'effet de l'insolation UV. Le second radical est à l'origine du déclenchement de la conversion en liaison simple.* 51

II.16 *Présentation illustrative de la réaction de polymérisation du réseau organique au sein de la matrice sol-gel.* 51

II.17 *Injection de lumière par la tranche, dans une couche mince.* 53

II.18 *Photo du banc de couplage par tranche réalisé au laboratoire.* 53

II.19 *Illustration du couplage par réseau. Λ est le pas du réseau et $theta_m$ est l'angle d'incidence.* 54

II.20 *Illustration du couplage par prisme. A et n_p sont respectivement l'angle et l'indice du prisme.* 55

II.21 *Représentation de deux géométries du prisme utilisées lors de la caractérisation.* 56

II.22 *Banc de mesure de spectroscopie de lignes noires. Un faisceau convergent de lumière éclaire le prisme. Il y a couplage ce qui apparaît comme une ligne noire sur l'écran.* 57

II.23 *Présentation de la propagation de la lumière dans le film d'un guide à gradient d'indice. Les points tournants x_m sont les profondeurs correspondant aux indices effectifs N_m.* 59

II.24 *Exemple de profil à gradient d'indice avec son interpolation linéaire entre chaque point tournant consécutif.* 60

II.25 *Représentation du logarithme des indices effectifs en fonction de l'ordre de mode, avec l'ajustement polynomial correspondant. Les N_m sont déterminés à la longueur d'onde $\lambda = 633$ nm.* 61

II.26 *Profil d'indice reconstruit par la méthode de IWKB. Il s'agit d'un guide d'onde de $1,535$ d'indice de réfraction et d'épaisseur $13,7$ μm.* 62

II.27 *Représentation de la propagation guidée de l'onde. Deux modes de propagation possibles : TE et TM* 64

II.28 *Mesure de l'atténuation dans une couche mince, par analyse de la lumière diffusée.* 66

II.29 *Dispositif de diffusion en surface. Si la caméra est placée en face à la couche, on observe le trait de guidage. Si la caméra est placée à* 45°*, on observe des franges d'interférences qui apparaissent dans le faisceau.* . . . 67

II.30 *Dispositif expérimental utilisant le modulateur à effet Faraday.* 69

II.31 *Montage optique pour la détermination de l'inclinaison* γ*.* 69

II.32 *Représentation de la propagation en espace libre de l'onde à travers du plan transverse de la couche.* 71

II.33 *Dispositif expérimental utilisant le modulateur photoélastique.* 72

II.34 *Courbe d'ellipticité mesurée à* 820 *nm, à l'aide du modulateur photoélastique pour un guide d'onde dopé (couche mince et substrat).* 73

II.35 *Courbe de rotation Faraday mesurée à* 820 *nm, à l'aide du* PEM *pour un guide d'onde dopé (couche mince et le substrat). Les deux parties linéaires de la courbe correspondent à l'effet du substrat.* 74

II.36 *Rotation Faraday, en degré, en fonction du champ magnétique appliqué, pour un substrat de Pyrex. La mesure est réalisée à* 820 *nm en utilisant le dispositif équipé par un modulateur à effet Faraday .* 74

III.1 *Variation du logarithme de l'épaisseur en fonction du logarithme de la vitesse de tirage. La mesure est éffectuée à* 633 *nm.* 79

III.2 *Cartographie de l'épaisseur à deux différentes vitesses de tirage. Les losanges correspondent au points testés sur la lame. A chaque point est indiquée la valeur d'épaisseur.* 79

III.3 *Variation de l'épaisseur de la couche avec la température de différents traitements thermiques appliqués. « Pré », « Post », « Pré+Post », « Sim » signifie respectivement pré-traitement, post-traitement, pré et post-traitement thermique par rapport à celui UV, et traitement UV et thermique simultané.* 81

III.4 *Variation de l'indice de réfraction du matériau en fonction du taux de zirconium. Les valeurs sont mesurées par la techniques M-lines à trois différentes longueurs d'onde.* 82

III.5 *Variation de l'indice du matériau en fonction de la longueur d'onde d'une couche mince constituée d'une matrice 10 :3 :3. Cette évolution de l'indice suit la loi de dispersion de Cauchy.* 83

III.6 *Variation de l'indice de réfraction du matériau en fonction de la durée d'insolation UV à chacune de deux longueurs d'onde* 365 *nm et* 254 *nm. Il s'agit d'un traitement « doux » à la puissance* 1 mW/cm^2. 84

III.7 *Le pourcentage de conversion de liaison double en liaison en fonction de la durée de traitement UV pour chacune de deux longueurs d'onde* 365 *nm et* 254 *nm. (Source : C. Massard, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet, St-Étienne, 2006)* 85

III.8 *Variation des indices de réfraction n de la matrice* SiO_2/ZrO_2 *non dopée, ayant subit un pré-traitement thermique durant* 60 *minutes, avec la température de recuit.* 87

III.9 *Profil d'indice de trois guides d'onde de trois différentes épaisseurs.* 90

III.10*Cartographie de l'indice à deux différentes vitesses de tirage. Les losanges correspondent aux points testés sur la lame. A chaque point sont indiquées les valeurs d'indice issues du calcul* M-*lines, au dessus du point pour les modes TE et en dessous pour les TM.* 91

III.11*Evolution de la différence entre les constantes de propagation* $\Delta\beta$ *correspondante à la biréfringence géométrique fondamentale pour un guide planaire déposé sur pyrex (*n=$1,472$*) en fonction de la longueur d'onde, pour différentes valeurs d'épaisseur.* 92

III.12*Evolution de la biréfringence géométrique en fonction de l'ordre de mode, selon quatre différents profils d'indice.* 94

III.13*Evolution, en fonction de la température du traitement thermique de durée* 30 *min, de la variation de la biréfringence intrinsèque par rapport à celle de la couche « témoin » non traitée thermiquement.* 96

III.14*Evolution de la biréfringence modale en fonction de l'ordre de mode pour une couche d'épaisseur* $4,8\mu m$ *possédant un profil à saut d'indice .* 98

III.15*Profil à gradient d'indice, correspondant à une couche mince élaborée à une vitesse de tirage de* 7 *cm/min, avec l'évolution de la biréfringence modale avec l'ordre de mode.* 98

III.16*Evolution de la biréfringence géométrique, calculée par la méthode WKB pour le profil de figure III.15, en fonction de l'ordre de mode.* 99

III.17*Modèle de gradient d'anisotropie intrinsèque en fonction de la profondeur du guide à étudier.* 100

III.18*Evolution de la biréfringence modale calculée par la méthode WKB en fonction de l'ordre de mode, pour un profil à gradient d'indice.* 100

III.19*courbe de l'intensité de la lumière en fonction de la distance de propagation de lumière dans la couche mince.* 101

III.20*Evolution du taux de conversion TE-TM en fonction de la biréfringence modale, pour une rotataion Faraday spécifique de* 250 °/*cm à* $\lambda = 820$ *nm.* 102

III.21*Photo prise par une caméra CCD placée en face du faisceau réfléchi de la base du prisme en contact avec la couche mince. Les lignes noires correspondent aux modes TE propageant dans le guide d'onde.* 103

III.22*Photos prises à deux différentes longueurs d'onde par une caméra CCD placée en face de l'écran sur lequel est projeté la lumière découple de la couche.* 104

IV.1 *Illustration du comportement des nanoparticules dans un liquide magnétique hors champ et sous champ magnétique.* 108

IV.2 *Rotation Faraday spécifique de trois différents échantillons de ferrite de Cobalt. Evolution en fonction du champ magnétique appliqué. La longueur d'onde de mesure est* 820 *nm.* 109

IV.3 *Courbes d'aimantation de trois différents échantillons de ferrofluide de ferrite de cobalt de même concentration* $\phi = 0,2$ %. 111

IV.4 *Modification de l'état de polarisation dans le cas de l'anisotropie circulaire. L'orientation des moments magnétiques* $\vec{\mu}$ *selon la direction de* $\vec{k}$ *est à l'origine de l'anisotropie circulaire.* 112

IV.5 *Représentation schématique d'une particules.* μ *est le moment magnétique de la particule et n donne la direction de l'anisotropie.* 113

IV.6 *Rotation Faraday spécifique de nanoparticules de ferrite de cobalt calculée pour des distributions identiques aux échantillons dont le diamètre moyen et respectivement de* 5,5 *nm,* 9 *nm et* 12 *nm (*$\lambda = 820$ *nm ;* $\sqrt{\varepsilon_p} = 1,26$ *;* $m_s = 3,5.10^5$ *A/m). Les points correspondent aux relévés expérimentaux.* . 114

IV.7 *Variation de la rotation Faraday spécifique de nanoparticules de ferrite de cobalt en fonction de la longueur d'onde. La concentration en particules est de* 0,2 %. 115

IV.8 *Transmittance d'échantillons de ferrite de cobalt de concentration* 0,16 %. *Les diamètres moyens sont indiqués sur les courbes. Le saut autour de* 1450 *nm est du à la bande d'absorption de l'eau qui donne une valeur très faible de référence.* 116

IV.9 *Variation du facteur mérite F de rotation Faraday avec le diamètre moyen de différents échantillons utilisés ; à deux différentes longueurs d'onde :* 820 *nm et* 1550 *nm.* 117

IV.10*Rotation Faraday spécifique θ_F ($^\circ/cm$) d'une couche magnéto-optique en fonction du champ appliqué. La mesure est faite transversalement au plan de la couche d'épaisseur* 5 μm *en configuration espace libre, et la concentration volumique en nanoparticules (*9 nm*) dans la couche est de* $0,65$ %*. La courbe en insert montre un cycle d'hystérésis plus large obtenu pour une taille moyenne de* 12 nm*.* 119

IV.11*Variation du taux de conversion en fonction de la rotation spécifique du matériau pour trois différentes valeurs de ΔN et à deux longueurs d'onde :* 820 nm *et* 1550 nm*.* 120

IV.12*Evolution de la rotation Faraday normalisée en fonction du champ magnétique pour une dispersion dans un ferrofluide et dans une matrice SiO_2/TiO_2. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 nm*.* 122

IV.13*Nanoparticule magnétique uniaxiale, portant un moment magnétique $\vec{\mu}$, soumise à un champ magnétique $\vec{H}$.* 122

IV.14*Allure de la rotation Faraday d'une matrice sol gel dopée par des nanoparticules de Maghémite. La mesure est effectuée* 633 nm*.* 125

IV.15*Profil de l'énergie libre d'une particule monodomaine et uniaxe en fonction de l'angle θ entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le champ appliqué $\vec{H}$, pour un angle α nul.* 126

IV.16*Représentation théorique de la rotation rémanente en fonction du diamètre de nanoparticules. Le trait continu correspond au modèle d'une seule particule monodomaine, uniaxe soumise à un champ magnétique appliqué. Les allures pointillées correspondent respectivement à des assemblés polydisperse de nanoparticules d'écart type $s = 0,2$ et $0,4$.* 129

IV.17*Variation de la rotation rémanente normalisé en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour deux échantillons préparés respectivement sous et hors champ magnétique.* 130

IV.18*Représentation du champ coercitif en fonction de σ. Les traits continu et pointillé correspondent respectivement des assemblées monodisperse et polydisperse de nanoparticules ($s = 0,2$ et $0,4$) monodomaines, uniaxes soumises à un champ magnétique appliqué.* 132

IV.19*Variation de l'allure du cycle d'hystérésis entre trois différentes températures. Le graphe en insert correspond aux parties linéaires.* 134

IV.20*Variation du champ coercitif en fonction de la température du système. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 nm*.* 134

IV.21*Définition des orientations du champ magnétique de gélification par rapport à la couche mince.* 136

IV.22*Biréfringence de mode fondamentale* $\Delta N_0 = N_{TE_0} - N_{TM_0}$ *en fonction de l'orientation du champ de gélification de* $0,5\ T$ *d'amplitude, pour deux différentes concentrations. La longueur d'onde d'étude est* $820\ nm$. 137

IV.23*Décomposition des différentes origines de la biréfringence de mode.* $\Delta N_0^{\perp}$, ΔN_0^{HC} *et* $\Delta N_0^{//}$ *correspondent respectivement à la biréfringence modale des couches minces préparées sous* $\vec{H}_{gel}\perp$, *hors champ et sous* $\vec{H}_{gel}//$. 140

IV.24*Représentation de la biréfringence planaire en terme de* $\gamma - \theta$, *pour des échantillons constitués d'une matrice* SiO_2/ZrO_2 *dopée par des nanoparticules de Cobalt (*$\phi = 1\ \%$*).* θ *est l'orientation de la polarisation incidente,* γ *celle de sortie.* 141

IV.25*Evolution de l'allure de la rotation Faraday avec la direction du champ appliqué par rapport au plan de la couche. La mesure est réalisée à la longueur d'onde* $820\ nm$. 142

IV.26*Visualisation du trait de guidage dans une couche mince dopée à* $0,09\ \%$. *La mesure est réalisée à la longueur d'onde* $820\ nm$. 145

IV.27*Intensité normalisée de la lumière, captée par la caméra CCD placée en face de la couche mince, en fonction de la distance de propagation.* 146

IV.28*Dispositif de mesure de la conversion de mode TE-TM par modulation de champ.* 147

IV.29*Variation du taux de conversion de mode en fonction de la distance de propagation, à* 820 *et* $1550\ nm$, *pour une rotation de* $250\ °/cm$ *et une biréfringence de* 1.10^{-4}. 148

IV.30*Illustration du composant à réaliser.* 152

Liste des tableaux

II.1 *Caractéristiques des divers constituants entrant dans la composition du sol hybride.* 36

II.2 *Caractéristiques des échantillons utilisés. Les échantillons S333C2 et S333C3 sont préparés par concentration du ferrofluide S333. La détermination de la concentration volumique en nanoparticules ϕ en particules se fait par titrage chimique, en tenant compte de la structure de maille cristalline du composé ($CoFe_2O_4$).* 43

III.1 *Variation de l'épaisseur en fonction de la viscosité du sol utilisé pour l'élaboration. La viscosité est mesurée par un viscosimètre équipé d'un bain thermostaté réglé à la température* 25 $°C$. 80

III.2 *Evolution de l'indice de réfraction, selon le traitement UV appliqué, avec l'age des échantillons.* 2 min/λ *signifie une insolation UV de 2 minutes de durée pour chacune des deux longueurs d'onde* 365 nm *et* 254 nm. 86

III.3 *Comparaison entre deux durées de traitement thermique précédent un traitement UV « doux » de* 15 min *par longueur d'onde.* δn *est la différence entre l'indice de réfraction à chaque température et celui correspondant à la couche « témoin ».* 88

III.4 *Variation de l'indice par rapport à la couche « témoin » pour différentes positions de traitement thermique (durée* 30 min*) par rapport au traitement UV.* 88

III.5 *Evolution de la biréfringence intrinsèque avec le traitement UV appliqué.* . 95

III.6 *Comparaison, en terme de* Δn_i*, entre trois durées de pré-traitement thermique pour un temps* 15 min/λ *de traitement UV « doux ».* 97

III.7 *Comparaison entre une matrice minérale et une matrice hybride traitée UV. Les résultats sont obtenus par la technique* M-*lines à la longueur d'onde* 633 *nm.* 102

IV.1 *Exemples de matériaux utilisés pour réaliser des composants en optique intégrée avec leur facteur de mérite et la longueur d'onde.* 118

IV.2 *Variation de la rotation rémanente en fonction du diamètre moyen des particules. Les valeurs sont relevées à partir des courbes de rotation Faraday obtenues par la technique d'ellipsométrie à transmission à la longueur d'onde* 820 *nm.* 129

IV.3 *Variation du champ coercitif en fonction du diamètre moyen des particules. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 *nm.* 133

IV.4 *Influence de l'intensité du champ magnétique perpendiculaire au plan de la couche appliqué sur la biréfringence du mode fondamental. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 *nm sur des couches minces dopées à* $\phi = 1$ %. 139

IV.5 *Influence de la direction de champ de gélification sur la rotation rémanente. Les valeurs ont été relevées de la figure IV.25.* 144

IV.6 *Evolution du coefficient d'atténuation en fonction de l'ordre de mode. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 *nm.* 145

Introduction

Depuis plusieurs années, le domaine des télécommunications s'est orienté vers l'utilisation des signaux optiques pour une motivation de haut débit. En effet, grâce à la large bande passante des fibres optiques (quelques dizaines de THz), les transmissions optiques bénéficient d'une position privilégiée. Cette nouvelle voie de transfert d'information est accompagnée d'une forte demande de développement de divers composants fonctionnant sur signal optique tels que l'isolateur et le circulateur.

L'isolateur optique permet d'améliorer les performances des systèmes et stabilise les oscillations d'un Laser en bloquant l'intrusion de la lumière réfléchie dans sa cavité [3]. Le circulateur permet physiquement de séparer les voies d'entrée et de sortie dans les systèmes bidirectionnels de transmissions de données [4].

Le principe de fonctionnement de tels composants est basé sur une propriété unique de l'interaction onde-matière au sein d'un matériau magnéto-optique : la non-réciprocité de l'effet Faraday [5].

De part l'évolution rapide des technologies, la qualité des réseaux de télécommunications par fibre optique a été considérablement améliorée grâce à l'avènement des amplificateurs à fibre optique *EDFA* (*Erbium Doped Fiber Amplifier*) [6, 7] et l'apparition de la technique du multiplexage en longueur d'onde *WDM* (*Wavelength Division Multiplexage*) [6]. Ainsi, un élargissement progressif des infrastructures métropolitaines à base de fibres optiques, comme par exemple les réseaux *FTTH* (*Fiber To The Home*) qui consiste à apporter l'information optique au plus près de l'utilisateur, est remarquée. Tout cela accroît la demande de la miniaturisation de dispositifs de télécommunications et la réalisation des circuits intégrés optiques regroupant plusieurs fonctions optiques différentes sur un même substrat.

A l'heure actuelle, dans les réseaux de télécommunications optiques, les isolateurs ou circulateurs sont des composants discrets miniaturisés, construit sur la base de cristaux de grenat d'Yttrium (YIG) ou de matériaux dérivés. Ils ont l'avantage de posséder une forte rotation Faraday qui peut atteindre 3000 $°/cm$ pour une configuration donnée [8].

Par contre, la forte température de recuit (800 $°C$) nécessaire à la cristallisation du YIG [9] a rendu impossible la compatibilté avec d'autres matériaux de la technologie classique à base de verre ou de semi-conducteur (InP, $GaAs$).

Des nouvelles voies de recherche sont donc orientées vers la mise au point de nouveaux matériaux qui soient à la fois candidats à la réalisation des composants à effet non réciproque et compatibles avec les technologies de l'optique intégrée. Ainsi, une équipe japonaise a récemment élaboré un matériau semi-conducteur possédant un magnétisme " dilué ", capable de produire des effets magnéto-optiques d'amplitude comparable à celle de YIG [10]. D'autre part, peu de travaux sont consacrés à l'élaboration de matériaux compatibles avec la technologie sur verre.

Dans ce cadre, l'équipe Optoélectronique du laboratoire DIOM s'est orienté, depuis plusieurs années, vers la mise au point d'un nouveau matériau magnéto-optique via un processus sol-gel. Le choix de la méthode sol-gel est justifié par sa qualité de " chimie douce ", sa facilité de mise en oeuvre, sa compatibilité avec les substrats en verre et plus particulièrement la possibilité de modifier ses propriétés intrinsèques par insertion au sein d'une matrice donnée d'entités dopantes possédant les propriétés requises pour l'application envisagée.

L'aspect magnéto-optique est conférée au matériau par le dopage de la matrice sol-gel à l'aide des nanoparticules magnétiques issues d'un ferrofluide. Le ferrofluide est une suspension colloïdale stable de nanoparticules magnétiques dans un liquide porteur. Ordinairement isotropes, ils acquièrent, par la présence des nanoparticules, des propriétés d'anisotropies lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique [11]. Si le champ est transverse à la direction de propagation de la lumière, le ferrofluide devient biréfringent et se comporte comme une lame de phase. Si le champ est longitudinal, le ferrofluide est le siège d'une rotation Faraday.

Les premiers travaux, au laboratoire, sur des monolithes de silice dopés ont montré la possibilité de créer une biréfringence linéaire permanente " magnéto-induite " par application d'un champ magnétique lors de la phase de gélification. Dans cette idée, une lame quart d'onde en silice dopée de haute précision a été réalisée [12]. Par contre, la rotation Faraday ne peut pas être figée, mais elle peut toujours être induite dans le matériau par les nanoparticules par application d'un champ longitudinal.

Ces deux propriétés (rotation Faraday et biréfringence magnéto-induite) ont ensuite été étudiées dans des couches minces obtenues à partir du même matériau dans le but de réaliser des guides d'onde magnéto-optiques permettant un couplage de mode TE-TM. Deux résultats prometteurs ont été obtenus sur des couches minces constituées d'une matrice de SiO_2/TiO_2 dopée à l'aide de nanoparticules de Maghémite. Il s'agit d'une amplitude de rotation Faraday de l'ordre de 30 $°/cm$ et d'une biréfringence magnéto-induite

permanente permettant la réduction de la biréfringence modale qui limite l'amplitude de ce couplage [13]. Toutefois, l'amplitude de la rotation Faraday reste relativement faible (par rapport à la biréfringence modale) pour réaliser un couplage entre les modes.

Le présent mémoire a pour objet d'exploiter un nouveau matériau magnéto-optique, combinant une forte rotation Faraday et une faible biréfringence modale, visant la réalisation du couplage TE-TM en configuration guidée. Pour cela, des couches minces constituées d'une matrice sol-gel hybride organique-inorganique dopée à l'aide de nanoparticules de type ferrite de Cobalt ($CoFe_2O_4$) ont été élaborées et caractérisées.

Les matériaux sol-gel hybrides sont constitués de l'imbrication de deux réseaux tridimensionnels : le réseau métallique identique à celui des sol-gel " classiques " constitué de liaisons $-O-M-O-$, et un réseau organique composé de chaînes carbonées $-C-C-$. Ce dernier réseau apporte de la souplesse à l'ensemble ce qui a pour effet de diminuer les contraintes intrinsèques à la matrice. De plus, ce type de matériau peut posséder un indice de réfraction et une épaisseur ajustable. Il présente donc une attractivité intéressante.

D'autre part, les nanoparticules de ferrite de Cobalt présente un fort effet magnéto-optique illustré par une rotation Faraday environ dix fois plus importante que la Maghémite utilisée lors des travaux antérieurs [14]. Ainsi, le dopage d'une matrice sol-gel lui confère des propriétés magnéto-optiques remarquables.

Le travail a été mené dans le cadre d'une thèse de doctorat de l'Université Jean Monnet de Saint Etienne, faisant suite au Master à finalité recherche en Optique Photonique Hyperfréquence de la même université. Il est le fruit d'une forte collaboration initiée depuis plusieurs années entre :

- L'équipe " Colloïdes inorganiques " du laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C UMR CNRS 7612) et notamment S. Neveu spécialiste de l'élaboration des ferrofluides utiles à cette étude.
- L'équipe " Optoélectronique " du laboratoire Dispositifs et Instrumentation en Optoélectronique et Micro-Ondes (DIOM EA 3523) au sein de laquelle l'auteur a fait sa thèse.

Le mémoire s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre a pour objectif de préciser le cadre de travail de cette étude. Il est consacrée à la présentation et la définition des intéractions magnéto-optiques en configuration guidée. Les guides d'onde magnéto-optiques au sein desquels un tel effet aura lieu sont détaillés avant d'aborder l'effet non réciproque illustré dans notre cas par la conversion de mode TE-TM. Nous nous attachons, ensuite, à présenter les différents matériaux utilisés dans le cadre de la réalisation de composants à effet non réciproque en situant les approches de notre nouvelle voie. Nous finissons cette présentation par fixer l'objectif final de la thèse.

Le deuxième chapitre est constitué de deux parties principales. Dans la première partie, nous abordons le protocole d'élaboration des couches minces par voie sol-gel. Les différentes réactions chimiques responsables de la formation de deux réseaux minéral et organique sont détaillées. Une description des échantillons de ferrofluides est donnée avant de discuter la procédure de dopage par des nanoparticules qui constitue une étape critique pour réaliser des couches de bonne qualité optique. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la description des techniques de caractérisation utilisées pour étudier et caractériser les couches minces. Il s'agit de la spectroscopie M-lines permettant d'aboutir à l'indice de réfraction, l'épaisseur et la biréfringence modale ainsi que la diffusion en surface pour étudier l'absorption et la qualité optique des couches minces. L'ellipsométrie en transmission permet, par une mesure polarimétrique de l'état de la lumière, de déterminer les propriétés magnéto-optiques de la matrice dopée telles que la rotation Faraday et la biréfringence linéaire.

Au cours du troisième chapitre, nous présentons et discutons les résultats expérimentaux obtenus sur les couches minces non dopées. Nous menons donc une étude complète et détaillée sur la définition de l'origine de la biréfringence modale et sur l'influence de différents paramètres de préparation et de traitements appliqués sur cette dernière. Nous terminons par un bilan qui nous permet de fixer les meilleures conditions d'élaboration pour obtenir des guides d'onde de bonnes qualités.

Les résultats obtenus sur les couches minces dopées par des nanoparticules magnétiques sont présentés au quatrième chapitre. Après une introduction sur les effets magnéto-optiques créés par les nanoparticules au sein du ferrofluide, nous présentons la rotation Faraday spécifique de la matrice SiO_2/ZrO_2 dopée par des particules de ferrite Cobalt. Son amplitude à saturation relativement élevée nous permet de prévoir un taux de couplage TE-TM dépassant 50 %. D'autre part, une étude complète sur l'existence du phénomène d'hystérésis remarqué sur les courbes de la rotation Faraday (origine et paramètres infuents) est également menée. Nous présentons également l'influence de l'orientation des nanoparticules au sein de la matrice sol-gel sur la réduction de la biréfringence modale et notamment sur la réalisation de l'accord de phase. Nous finissons la partie expérimentale de ce chapitre par une étude de la perte au sein des couches minces dopées. Nous terminons ensuite ce chapitre par un bilan des résultats avant de dresser les perspectives pour les travaux à venir.

CHAPITRE I

Guide d'onde magnéto-optique par voie sol-gel

Ce chapitre a pour vocation de donner les informations nécessaires à une bonne compréhension du travail présenté dans ce mémoire. Dans un premier temps, nous allons présenter les domaines d'application des guides d'onde magnéto-optiques en prenant l'exemple de l'isolateur optique et du capteur de courant à effet Faraday. Nous abordons ensuite les notions d'optique guidée avant de présenter les effets non-reciproques en configuration guidée. Un bilan sur les matériaux magnéto-optiques existant nous permet de situer notre méthode d'élaboration des matériaux par voie sol-gel. Ce bilan est suivi par une présentation générale de la technique sol-gel et de son originalité dans le cadre de la réalisation des guides d'onde magnéto-optiques intégrés. Nous finissons ensuite ce premier chapitre par une situation du cadre de notre étude avec les objectifs associés.

I.1 Généralités

Les guides d'onde magnéto-optiques représentent l'élément de base pour réaliser des composants à effet non-réciproque en configuration guidée. Ces composants sont fondamentaux pour un bon fonctionnement des dispositifs pour les télécommunications, et notamment ceux qui sont basés sur des réseaux à fibres optiques. Le composant type, dont le principe de fonctionnement repose sur un tel effet, est l'isolateur optique.

I.1.1 Isolateur optique

L'isolateur optique permet de protéger des composants optiques des reflexions parasites qui peuvent nuire à leurs performances. Il est le plus souvent placé en sortie d'une cavité

résonnante pour empêcher la réintroduction d'une quelconque lumière, réfléchie par un élément extérieur, capable de la déstabiliser.

On peut alors présenter l'isolateur optique par un filtre unidirectionnel qui permet la propagation de la lumière dans le sens direct et l'interdiction dans le sens retour [15, 16]. Son principe est illustré sur le schéma I.1.

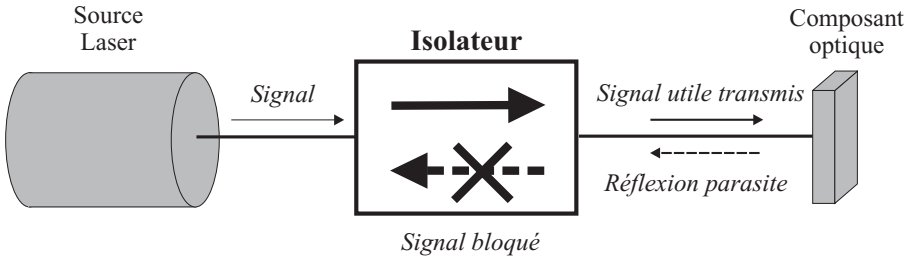


FIG. I.1 – *Fonctionnement schématique d'un isolateur.*

De même, l'isolateur est très utile pour assurer un fonctionnement correct des amplificateurs à fibre optique (*Erbium Doped Fiber Amplifier*) [6, 7]. Ces dispositifs sont utilisés dans les réseaux de télécommunications optiques pour assurer une amplification de signal. Ils sont constitués d'une fibre optique dopée aux ions erbium et pompée optiquement, à l'aide d'un laser, afin de placer les ions de dopage dans un état excité (figure I.2). Le passage du signal lumineux dans la fibre désexcite, à son tour, les ions en produisant un photon identique au photon incident. En sortie, le signal lumineux est amplifié. Cependant, la désexcitation des ions produit des photons dans toutes les directions. Ces désexcitations, et notamment en sens inverse de la propagation du signal, sont indésirables, car elles réduisent le rendement de l'amplification. Ainsi, les isolateurs placés à l'entrée et sortie du dispositif, en n'autorisant qu'un seul sens de propagation, assurent un bon comportement de l'amplificateur.

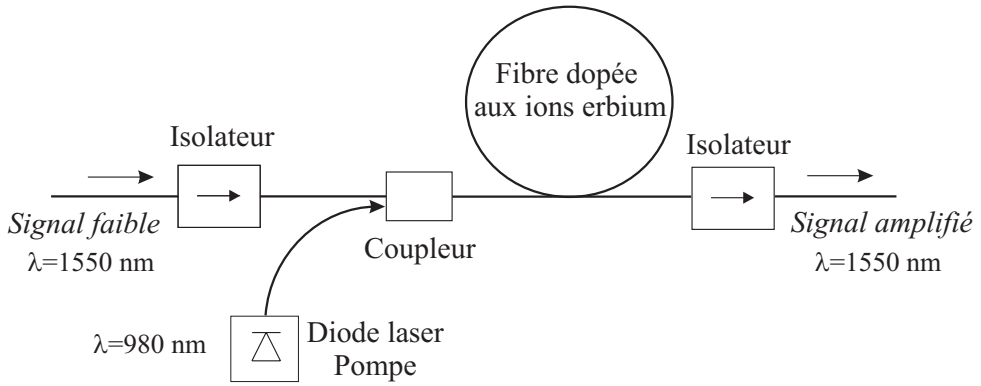


FIG. I.2 – *Principe de fonctionnement des amplificateurs à fibre EDFA.*

Nous trouvons également d'autres composants dont le principe de fonctionnement est basé sur les effets magnéto-optiques en configuration guidée tel que le capteur de courant à effet Faraday.

I.1.2 Capteur de courant à effet Faraday

L'utilisation des capteurs de courant à effet Faraday est indispensable dans les domaines de la distribution d'énergie à haut potentiel et dans la mesure de courants continus intenses pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le guide optique est un excellent isolant électrique, ce qui permet de l'utiliser à haut potentiel sans aucun risque de décharge avec la terre. Il est de plus de très petite taille, ce qui permet de concevoir des capteurs légers et peu encombrants, tout en offrant des performances comparables à celles des capteurs classiques. Son installation est en outre rapide, simple et peut s'effectuer sans interrompre le circuit électrique à mesurer [17, 18].

La configuration conventionnelle d'un tel composant est présentée dans la figure I.3. Son principe consiste à mesurer l'intensité du courant traversant un conducteur par une méthode polarimétrique [19].

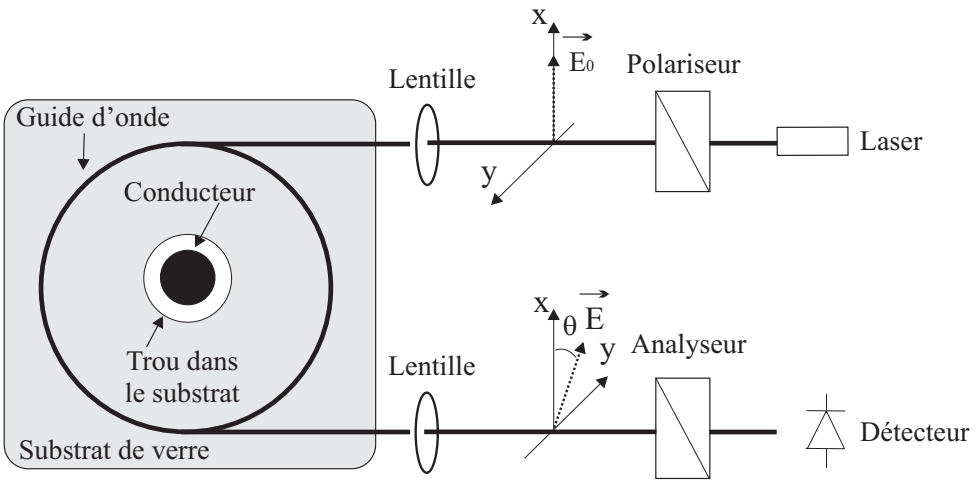


FIG. I.3 – *Configuration conventionnelle du capteur de courant à effet Faraday.*

En effet, le courant qui passe dans le conducteur crée un champ magnétique. Après un ou plusieurs tours, une onde lumineuse polarisée linéairement injectée dans le guide d'onde va sous l'influence de ce champ magnétique changer l'état de polarisation. Après avoir été analysée par un polariseur placé en sortie du guide d'onde, cette dernière sera détectée par un capteur pour extraire l'intensité du courant.

La performance d'un tel composant, ainsi que l'isolateur, dépend essentiellement de l'effet combiné de la biréfringence linéaire et de la rotation Faraday spécifique du matériau constituant le guide d'onde [20].

I.1.3 Rotation Faraday

La rotation Faraday θ_F est décrite par la rotation du plan de polarisation de la lumière initialement rectiligne lors de sa propagation dans un milieu soumis à un champ

magnétique parallèle à la direction de propagation de la lumière ($\overrightarrow{H}$ parallèle à $\overrightarrow{k}$) où $\overrightarrow{k}$ est le vecteur d'onde de norme $k = 2\pi/\lambda$.

L'origine physique de la rotation Faraday vient de l'interaction entre un électron en mouvement sur son orbite au sein d'un atome d'un matériau magnéto-optique quelconque soumis à un champ magnétique statique $\overrightarrow{H} = H\overrightarrow{u}_z$ et une onde électromagnétique (la lumière) qui s'y propage ($\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E}_0 \exp(wt - kz)$).

En effet, la résolution de l'équation du mouvement de l'électron, en tenant compte de toutes les interactions, montre que la permittivité diélectrique pour un matériau soumis à un champ magnétique longitudinal (oz) s'écrit [3] :

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1+\chi) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & -i\varepsilon_2 \\ i\varepsilon_2 & \varepsilon_1 \end{pmatrix}_{(oxy)} \tag{I.1}$$

Dans cette expression, les termes hors diagonaux sont proportionnels au champ magnétique appliqué et l'indice $n = \sqrt{\varepsilon_1}$.

Ainsi, la résolution des équations de Maxwell, dans un matériau possédant la permittivité représentée par l'expression I.1, montre que seuls deux types d'onde peuvent se propager sans altération :

- les vibrations circulaires droites (vcd) caractérisées par un indice de propagation $\nu_d = \sqrt{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}$ et la relation $E_{dy} = -iE_{dx}$.
- les vibrations circulaires gauches (vcg) caractérisées par un indice de propagation $\nu_g = \sqrt{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$ et la relation $E_{gy} = -iE_{gx}$.

Ces polarisations circulaires droite et gauche constituent les états propres de propagation. L'application d'un champ magnétique au matériau a ainsi créé une symétrie circulaire qui permet la propagation d'onde électromagnétique ayant une polarisation circulaire sans altération.

La projection sur les états propres de propagation d'une onde polarisée linéairement correspond à deux états de polarisation circulaire droit et gauche d'égale amplitude (voir figure I.4). Lorsque cette polarisation linéaire arrive sur le matériau, les deux polarisations circulaires la composant se propagent à des vitesses différentes. Au bout d'une longueur l, elles sont déphasées l'une par rapport à l'autre de :

$$\Phi = \frac{2\pi l Re(\nu_g - \nu_d)}{\lambda} \tag{I.2}$$

En sortie du matériau, les deux ondes se recombinent pour donner une vibration polarisée rectilignement ayant tournée d'un angle Θ_F par rapport à la direction de l'onde incidente avec [21] :

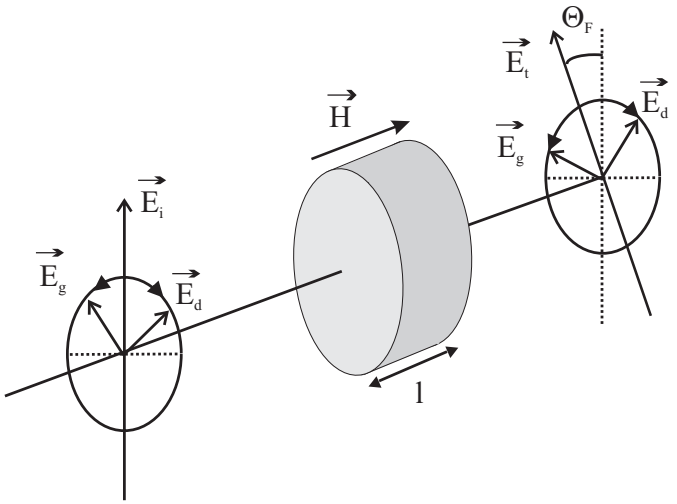


FIG. I.4 – *Évolution de l'état de polarisation d'une onde rectiligne au cours de la traversée d'un matériau soumis à un champ magnétique.*

$$\Theta_F = \frac{\Phi}{2} = \frac{\pi l Re(\sqrt{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1 - \varepsilon_2})}{\lambda} \simeq \frac{\pi l Re(\varepsilon_2)}{\lambda\sqrt{\varepsilon_1}} = \frac{\pi l Re(\varepsilon_2)}{\lambda n} \tag{I.3}$$

Cet angle de rotation, appelé rotation Faraday est directement proportionnel au terme hors diagonal ε_2. Dans le cas simple d'un électron élastiquement lié, elle est proportionnel au champ magnétique appliqué [3].

Il est souvent plus utile de noter cette rotation en terme de rotation spécifique par unité de longueur : $\theta_F = \Theta_F / l$.

I.1.3.1 Non réciprocité

L'orientation du champ magnétique par rapport à la direction de la propagation de l'onde lumineuse est importante. Pour la mettre en évidence, nous supposons que le champ magnétique est orienté dans le sens opposé soit : $\overrightarrow{H} = -H\overrightarrow{u_z}$. En reprenant le cheminement précédent, on peut montrer que la rotation Faraday change de signe et prend la valeur :

$$\Theta_F = -\frac{\pi l Re(\varepsilon_2)}{\lambda\sqrt{\varepsilon_1}} \tag{I.4}$$

Ainsi, une onde rectiligne faisant un aller retour dans le matériau subit une rotation de polarisation égale à $2\Theta_F$ et ne retrouve donc pas son état initial. Cette évolution de l'onde lumineuse, présentée sur la figure I.5, est une illustration de l'effet non réciproque à la base du fonctionnement de l'isolateur optique en espace libre [15].

Un tel isolateur optique est constitué de deux polariseurs placés respectivement à l'entrée et en sortie d'un tronçon magnéto-optique fournissant une rotation Faraday de 45 °. Son principe de fonctionnement est illustré sur la figure I.6.

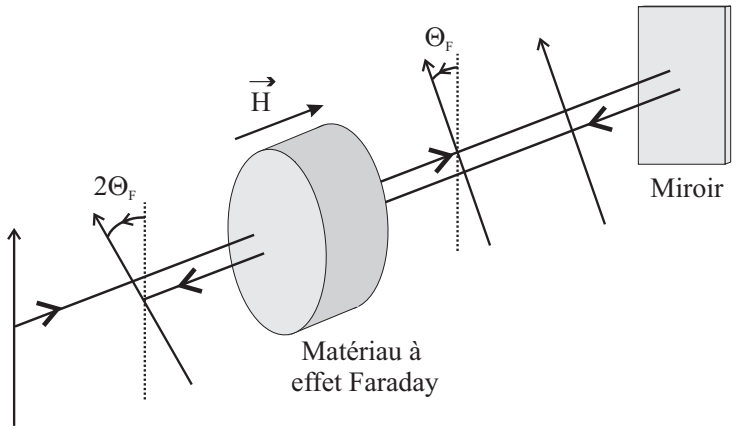


FIG. I.5 – *Évolution de l'état de polarisation d'une onde rectiligne lors d'un aller-retour au sein d'un matériau soumis à un champ magnétique.*

Le polariseur du sortie orienté, à 45 ° par rapport à celui de l'entrée, permet le passage de la lumière qui a subit une rotation de 45 °. Dans le sens de retour, la rotation de 45 ° se fait dans le sens opposé et la direction de polarisation de la lumière se retrouve inclinée de 90 ° par rapport au polariseur d'entrée. Elle est donc bloquée.

Au travers de cet exemple introductif, nous avons mis en évidence que l'application d'un champ magnétique à un matériau permet de créer un couplage entre les composantes transverses d'un champ électromagnétique s'y propageant. Ce phénomène est à la base des effets non réciproques. Dans le tenseur permittivité, cette activité magnéto-optique se retrouve sous la forme de termes hors diagonaux.

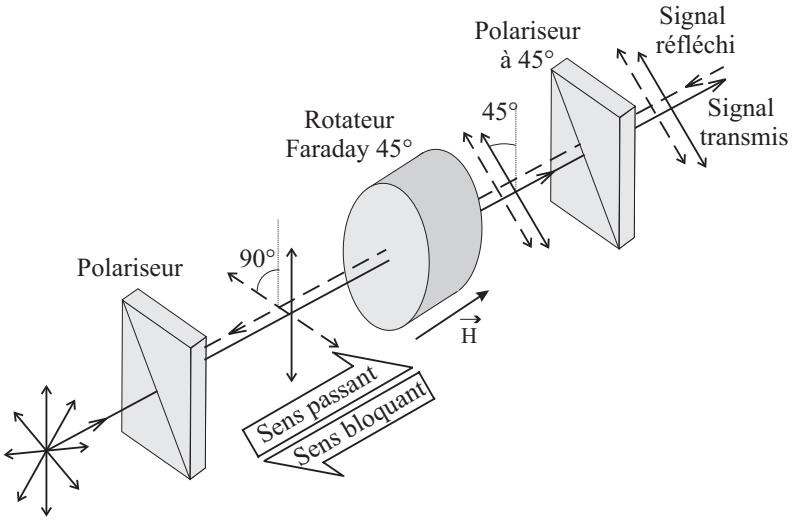


FIG. I.6 – *Principe de fonctionnement d'un isolateur optique en espace libre.*

I.1.3.2 Cas de matériaux ferro ou ferri-magnétique

Nous avons illustré précédemment le modèle d'un électron élastiquement lié pour montrer l'origine physique de la rotation Faraday. Dans ce cas simple, la permittivité est donnée par la matrice I.1 et la rotation Faraday est proportionnelle au champ magnétique appliqué.

Dans le cas général des matériaux ferro ou ferrimagnétiques qui s'aimantent très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur tels que la ferrite de Cobalt ou la Maghémite, le tenseur permittivité prend la forme suivante [22] :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & -i\varepsilon_2 & 0 \\ i\varepsilon_2 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix}_{oxyz} \tag{I.5}$$

où ε_2 est souvent noté ε_{mo} et proportionnel à l'aimantation régnant au sein du matériau : $\varepsilon_{mo} = \gamma M$. La rotation Faraday spécifique s'écrit :

$$\theta_F = (\pi Re(\varepsilon_{mo})/(n\lambda) \tag{I.6}$$

Avec n et λ respectivement l'indice du milieu et la longueur d'onde de travail.

Ce tenseur est très courant pour étudier les effets magnéto-optiques. Nous l'utiliserons au paragraphe I.2.2 pour détailler la conversion de mode TE-TM.

I.1.3.3 Cas de matériaux diamagnétiques

Pour un matériau diamagnétique les éléments non diagonaux du tenseur permittivité I.5, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{mo}$, sont proportionnels à l'amplitude du champ magnétique appliqué H. La rotation Faraday est ainsi proportionnelle à H et à la longueur du matériau traversé de sorte que l'on a :

$$\Theta_F = V \int \overrightarrow{H}.d\overrightarrow{l} \tag{I.7}$$

avec V est la constante de verdet spécifique exprimé en $^\circ/cm.A.m^{-1}$.

Dans cette partie, le principe de fonctionnement des composants à effet magnéto-optique a été présenté en prenant l'exemple de l'isolateur optique et du capteur de courant. La rotation Faraday, à la base de ces composants, ainsi que son origine physique ont également été détaillées. Pour une meilleure situation de notre étude, la partie suivante est consacrée à l'étude des guides d'onde magnéto-optiques.

I.2 Guide d'onde magnéto-optique

Le guide d'onde magnéto-optique est une région de l'espace qui permet la propagation non-réciproque de la lumière en combinant deux phénomènes physiques :

- La propagation guidée d'une onde lumineuse dans un milieu diélectrique possédant une géométrie donnée.
- L'interaction magnéto-optique entre une onde lumineuse et un milieu aimanté ou sous l'influence d'un champ magnétique.

I.2.1 Guide d'onde optique

Le guide d'onde optique est généralement présenté par un milieu diélectrique d'indice donné qui permet le confinement de la lumière. Cette region, ayant une épaisseur réduite de quelques μm, est limitée de part et d'autre par un substrat et un superstrat. Dans la plupart des cas, le superstrat est l'air.

Les guides d'onde peuvent avoir différentes géométries. Il peut s'agir d'un guide à deux dimensions tel qu'en relief « ridge », diffusé « embedded » ou d'un guide d'onde plan.

Le guide d'onde plan peut posséder, selon la méthode de fabrication et la nature du matériau utilisé, différents types de profil d'indice tel que le saut d'indice, le gradient d'indice, etc...

Pour une meilleure description de la théorie de la propagation de la lumière dans un guide d'onde, intéressons nous principalement au cas simple des guides d'onde plan asymétriques possédant un profil à saut d'indice [23] et à gradient d'indice.

I.2.1.1 Guide d'onde plan asymétrique à saut d'indice

La représentation de ce guide est donnée sur la figure I.7. Il est constitué d'une couche mince d'épaisseur h déposée sur un substrat. Le tout baigne dans l'air. L'indice moyen de la couche mince, n_g, est supérieur à celui du substrat, n_s, comme l'indique le profil d'indice de la figure I.7.

On se placera dans le cas idéal où chaque région du guide est isotrope, sans perte et d'épaisseur constante. Le tenseur permittivité s'écrit alors dans chaque cas :

$$\varepsilon_{g,s,a} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{g,s,a} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{g,s,a} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{g,s,a} \end{pmatrix} \tag{I.8}$$

avec $\varepsilon_g = n_g^2$, $\varepsilon_s = n_s^2$ et $\varepsilon_a = n_a^2$.

Considérant les invariances du guide selon les directions Oy et Oz, la recherche d'ondes

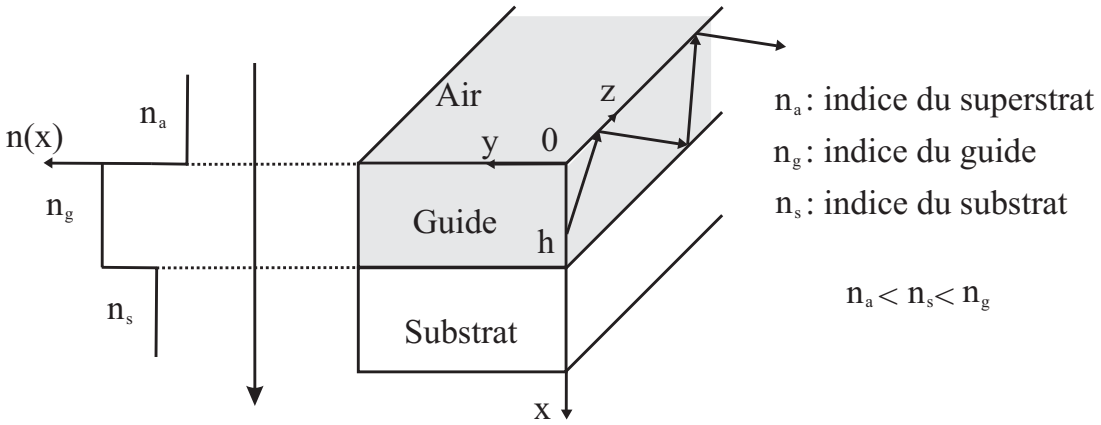


FIG. I.7 – *Représentation d'un guide plan asymétrique et son profil d'indice.*

électromagnétiques $(\overrightarrow{E},\overrightarrow{H})$ se propageant selon Oz doit se faire sous la forme :

$$\overrightarrow{E}(x,y,z) = \overrightarrow{E}(x)e^{j\beta z} \tag{I.9}$$

$$\overrightarrow{H}(x,y,z) = \overrightarrow{H}(x)e^{j\beta z} \tag{I.10}$$

où β est la constante de propagation de l'onde.

La résolution des équations de Maxwell dans une telle structure montre que seuls deux types d'onde électromagnétique $(\overrightarrow{E},\overrightarrow{H})$ peuvent exister :

- Les modes TE (Transverse Électrique) qui possèdent trois composantes non nulles : E_y, H_x etH_z.
- Les modes TM (Transverse Magnétique) pour lesquels les composantes non nulles sont : H_y, E_x etE_z

L'équation d'onde pour chacun de ces modes s'écrit [24] :

$$\frac{d^2E_y}{dx^2} + (k^2n^2 - \beta^2)E_y = 0 \qquad (TE) \tag{I.11}$$

$$\frac{d^2H_y}{dx^2} + (k^2n^2 - \beta^2)H_y = 0 \qquad (TM) \tag{I.12}$$

β est la constante de propagation du mode, k est le nombre d'onde, $k = 2\pi/\lambda$ (λ : longueur d'onde) et n l'indice de réfraction du milieu considéré ($n = n_s$, n_g ou 1).

La résolution de l'équation d'onde montre que le champ a une répartition transverse oscillatoire dans la couche mince et évanescente ailleurs :

$$E_y(x) = A\exp(x\sqrt{\beta^2 - k^2n_a^2}) \qquad x \leq 0 \tag{I.13}$$

$$E_y(x) = B\cos(x\sqrt{k^2n_g^2 - \beta^2}) \qquad 0 \leq x \leq h \tag{I.14}$$

$$E_y(x) = C\exp(-(x-h)\sqrt{\beta^2 - k^2n_s^2}) \qquad x \geq h \tag{I.15}$$

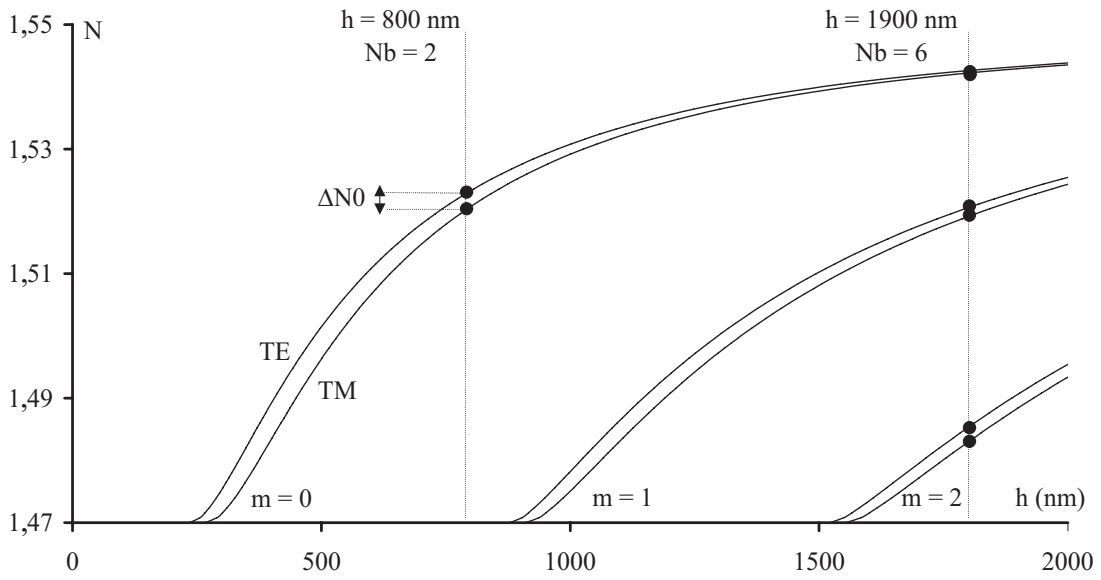


FIG. I.8 – *Représentation graphique des équations de dispersion I.16 et I.17 pour* $\lambda = 633\ nm$. *Il s'agit d'un guide d'indice 1,55 déposé sur un substrat de pyrex (indice 1,47). Pour* $h = 800\ nm$ *le guide est monomode TE-TM. Pour* $h = 1900\ nm$ *le guide possède 3 modes TE-TM.*

Pour déterminer la constante de propagation β, il faut appliquer les conditions aux limites aux interfaces, ce qui permet d'aboutir aux relations [23, 24] :

$$h\sqrt{k^2n_g^2 - \beta_{TE}^2} - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2n_a^2}{k^2n_g^2 - \beta_{TE}^2}}\right] - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2n_s^2}{k^2n_g^2 - \beta_{TE}^2}}\right] = m\pi \qquad \text{(I.16)}$$

$$h\sqrt{k^2n_g^2 - \beta_{TM}^2} - \arctan\left[\frac{n_g^2}{n_a^2}\sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2n_a^2}{k^2n_g^2 - \beta_{TM}^2}}\right] - \arctan\left[\frac{n_g^2}{n_s^2}\sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2n_s^2}{k^2n_g^2 - \beta_{TM}^2}}\right] = m\pi \quad \text{(I.17)}$$

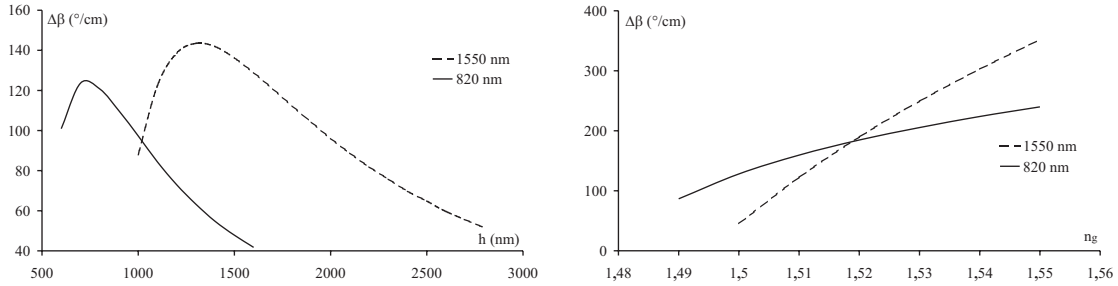
m est le numéro du mode et n_a est l'indice de l'air ($n_a = 1$).

Un exemple de représentation graphique des solutions de ces équations est reporté sur la figure I.8 qui donne la valeur des indices effectifs, $N = \beta/k$, des modes en fonction de l'épaisseur. Suivant l'épaisseur de la couche mince, un certain de nombre de modes peuvent se propager. Si, par exemple, elle est égale à 800 nm, seuls le couple des modes fondamentaux TE et TM existe, le guide est dit monomode. Par contre, si l'épaisseur est égale à 1900 nm, trois paires de modes peuvent se propager. Le guide est multimode.

La figure I.8 montre également qu'au sein d'une paire de mode (TE_m, TM_m), les indices effectifs sont différents : on parle de biréfringence de mode ΔN ou différence de phase (« phase mismatch ») : $\Delta\beta = \beta_{TE} - \beta_{TM} = k\Delta N$. Il est important de noter que cette biréfringence est la somme de deux contributions [25] :

- la biréfringence de mode géométrique $\Delta N_{géo}$ qui existe alors que le matériau constituant la couche mince est isotrope. Elle trouve son origine dans l'anisotropie « géométrique » de la structure. Cette biréfringence de mode est un paramètre important dont il faut tenir compte pour la réalisation de guides magnéto-optiques efficaces,
- la biréfringence intrinsèque du matériau constituant la couche mince Δn_i pour tenir compte de l'anisotropie du guide d'onde. Cette dernière peut être illustrée par un indice de réfraction n_x selon la direction Ox différent de celui dans la direction Oy et noté n_y. Dans cette condition, la biréfringence intrinsèque est la différence entre ces indices : $\Delta n_i = n_y - n_x$.

$\Delta N_{géo}$ est directement liée à l'épaisseur de la couche mince et à la différence d'indice entre le substrat et la couche. Cela est transcrit sur la figure I.9 .



(a) Influence de l'épaisseur (b) Influence de l'indice

FIG. I.9 – *Evolution de la différence de phase géométrique correspondant au mode fondamental pour un guide planaire isotrope à saut d'indice déposé sur pyrex (n=1,472) : en fonction de l'épaisseur avec indice valant 1,51 (cas a) et en fonction de l'indice pour une épaisseur de 1100 nm (cas b). Dans tous les cas, l'épaisseur est prise inférieure à l'épaisseur de coupure du deuxième mode TE, garantissant un guide monomode.*

Cette figure présente un exemple de l'évolution de $\Delta\beta_{géo}$ en fonction de l'épaisseur et de l'indice de la couche guidante. Il s'agit d'un guide d'onde planaire, déposé sur un substrat pyrex, ayant un profil à saut d'indice. Elle montre que la diminution de la différence de phase nécessite la réduction de l'écart d'indice entre la couche guidante et le milieu qui l'entoure (substrat et superstrat) en diminuant son indice ou en déposant une autre couche par dessus. L'augmentation de l'épaisseur tout en restant monomode est également nécessaire pour réduire $\Delta\beta_{géo}$.

I.2.1.2 Guide d'onde plan asymétrique à gradient d'indice

Dans le cas d'un guide d'onde à gradient d'indice, l'indice de réfraction varie graduellement en fonction de la profondeur x, depuis la surface jusqu'au substrat. Une telle configuration avec son profil d'indice est présentée sur la figure I.10.

Cette figure montre le chemin optique parcouru par un rayon lumineux dans le guide.

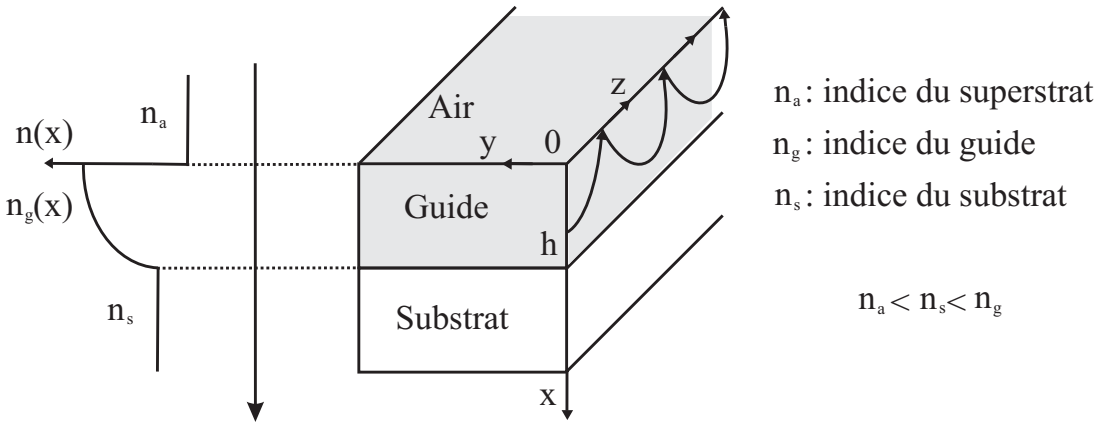


FIG. I.10 – *Représentation d'un guide plan asymétrique à gradient avec son profil d'indice*

Ce chemin courbe périodique est limité d'une part par des points « tournants » plus ou moins profonds dans la couche guidante et d'autre part par des réflexions totales successives à l'interface guide-superstrat (air). La position de chaque point « tournant » en profondeur, notée x_m, dépend de l'ordre de mode de propagation m. L'accroissement de l'ordre de mode entraîne une augmentation de x_m.

Pour définir l'ensemble des modes de propagation orthogonaux, il faut recourir à la théorie électromagnétique, basée sur la résolution des équations de Maxwell. Cependant, la présence du gradient d'indice complique l'équation de propagation. Celle-ci ne présente pas la même forme pour le champ électrique $\overrightarrow{E}$ et magnétique $\overrightarrow{H}$.

La résolution des équations de Maxwell pour un milieu d'indice variable $n(x)$ conduit aux relations suivantes [26] :

$$\Delta\overrightarrow{E} + \overrightarrow{grad}\left(\frac{2\overrightarrow{grad}[n(x)].\overrightarrow{E}}{n(x)}\right) + k^2n^2(x).\overrightarrow{E} = \overrightarrow{0} \qquad (TE) \qquad \text{(I.18)}$$

$$\Delta\overrightarrow{H} + \overrightarrow{grad}\left(\frac{2\overrightarrow{grad}[n(x)] \wedge \overrightarrow{H}}{n(x)}\right) + k^2n^2(x).\overrightarrow{H} = \overrightarrow{0} \qquad (TM) \qquad \text{(I.19)}$$

où $n(x)$ est l'indice du milieu ($n(x) = n_a$, $n_g(x)$, n_s) et k est le nombre de mode.

Considérant les invariances du guide selon les direction Oy et Oz, l'onde électromagnétique ($\overrightarrow{E}$,$\overrightarrow{H}$) se propageant selon Oz, dépend uniquement de la profondeur x :

$$\overrightarrow{E}(x,y,z) = \overrightarrow{E}(x)e^{j\beta z} \qquad \text{(I.20)}$$

$$\overrightarrow{H}(x,y,z) = \overrightarrow{H}(x)e^{j\beta z} \qquad \text{(I.21)}$$

Les équations d'onde pour les deux modes TE et TM s'écrivent donc :

$$\frac{d^2E_y}{dx^2} + (k^2n^2(x) - \beta^2)E_y = 0 \qquad (TE) \qquad \text{(I.22)}$$

$$\frac{d^2H_y}{dx^2} + \frac{2}{n(x)}\frac{dn(x)}{dx}\frac{dH_y}{dx} + (k^2n^2(x) - \beta^2)H_y = 0 \qquad (TM) \qquad \text{(I.23)}$$

Etant donné que n(x) varie lentement suivant la profondeur, l'équation I.23 se met sous la forme suivante :

$$\frac{d^2H_y}{dx^2} + (k^2n^2(x) - \beta^2)H_y = 0 \qquad (TM) \qquad \text{(I.24)}$$

La résolution des équations I.23 et I.24 est donc plus compliquée que dans le cas d'un guide plan à saut d'indice. Pour cela nous allons faire appel à la méthode WKB.

I.2.1.3 La méthode WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin)

La théorie WKB est une méthode mathématique adoptée pour résoudre des équations différentielles telle l'équation de Schrödinger en mécanique quantique, dans la cas où il est impossible de connaître la solution exacte.

Elle nous permet, dans le cas d'un guide plan à gradient d'indice de déterminer les constantes de propagation β_m. En effet, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2m}{h^2}\left(E - U(x)\right)\varphi = 0 \qquad \text{(I.25)}$$

Par comparaison avec l'équation I.23 par exemple, Nous pouvons remarquer que :

$$E \rightarrow -\left(\frac{\beta}{k}\right)^2 \qquad \text{(I.26)}$$

$$U(x) \rightarrow -n^2(x) \qquad \text{(I.27)}$$

$$\frac{2m}{h^2} \rightarrow k^2 \qquad \text{(I.28)}$$

L'approximation WKB consite à chercher des solutions de la forme [26] :

$$E_y(x) = \exp(jks(x)) \qquad \text{(I.29)}$$

L'expression I.29 est ensuite insérée dans l'équation I.23. En faisant le développement limité de $s(x)$ et en se limitant au premier ordre, nous aboutissons à l'expression suivante pour le champ E_y :

$$E_y(x) = A\exp(x\sqrt{\beta^2 - k^2 n_a^2}) \qquad x \leq 0 \qquad \text{(I.30)}$$

$$E_y(x) = 2B\frac{\cos\left[\int_x^{x_m}\sqrt{k^2 n_g^2(x) - \beta^2}dx - \frac{\pi}{4}\right]}{\left(k^2 n_g^2(x) - \beta^2\right)^{1/4}} \qquad 0 \leq x \leq x_m \qquad \text{(I.31)}$$

$$E_y(x) = B\frac{\exp\left[\int_x^{x_m}\sqrt{\beta^2 - k^2 n_g^2(x)}dx\right]}{\left(\beta^2 - k^2 n_g^2(x)\right)^{1/4}} \qquad x_m \leq x \leq h \qquad \text{(I.32)}$$

$$E_y(x) = C\exp(-(x-h)\sqrt{\beta^2 - k^2 n_s^2}) \qquad x \geq h \qquad \text{(I.33)}$$

En appliquant les conditions de continuité des composantes tangentielles E_y et H_y aux niveaux des discontinuités de l'indice de réfraction, nous aboutissons aux équations modales.

$$\int_0^{x_m}\sqrt{k^2 n_g^2(x) - \beta_{TE}^2}dx = \frac{\pi}{4} - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2 n_a^2}{k^2 n_0^2 - \beta_{TE}^2}}\right] + m\pi \qquad \text{(I.34)}$$

$$\int_0^{x_m}\sqrt{k^2 n_g^2(x) - \beta_{TM}^2}dx = \frac{\pi}{4} - \arctan\left[\left(\frac{n_0}{n_a}\right)^2\sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2 n_a^2}{k^2 n_0^2 - \beta_{TM}^2}}\right] + m\pi \qquad \text{(I.35)}$$

La méthode WKB, par une suite de calculs et d'approximations, nous a permis de déterminer les constantes de propagation pour un guide plan à gradient d'indice. Inversement, il est possible de reconstruire le profil d'indice à partir des constantes de propagation β_m : c'est la méthode WKB inverse qui sera détaillée dans le chapitre suivant.

Intérressons-nous maintenant à l'effet non réciproque qui peut avoir lieu au sein des guides d'onde magnéto-optiques.

I.2.2 Effet non réciproque en configuration guidée

Nous avons illustré précédemment la notion d'effet non réciproque en espace libre. Cet effet se traduit par le fait qu'une onde lumineuse ne reprend pas son état de polarisation initial après un aller-retour dans un matériau magnéto-optique soumis à un champ magnétique.

En configuration guidée, les effets non réciproques sont obtenus de deux façons :

Propagation non réciproque [27, 28] Des géométries particulières utilisant un matériau magnéto-optique permettent l'obtention de constantes de propagation différentes,

pour un même mode, suivant la direction de propagation (aller ou retour). Le matériau doit posséder un fort effet Faraday, et de ce fait, est souvent utilisé sous forme massif. Par exemple le grenat d'Yttrium dopé au Gadolium ($Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_12$) [8] qui présente une rotation Faraday de l'ordre 3000 $°/cm$ à $1,3\ \mu m$.

Conversion de mode TE-TM [29] Cette technique nous sert d'exemple pour illustrer les effets non réciproques. Elle consiste, à la manière de ce qui se fait en espace libre, à réaliser sous l'influence d'un champ magnétique longitudinal un couplage entre les modes de deux différentes polarisations TE et TM d'un guide planaire. une telle configuration est illustrée sur la figure I.11.

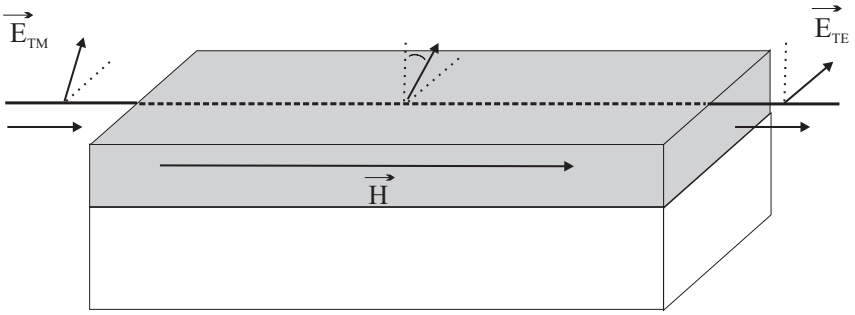


FIG. I.11 – *Configuration permettant le couplage de mode TE-TM. L'application d'un champ longitudinal crée une aimantation au sein du guide. Celle-ci est à l'origine du couplage entre les composantes* E_y^{TE} *et* E_x^{TM}.

Ce couplage provient des termes hors diagonaux ($\varepsilon_2 = -i\varepsilon_{mo}$) du tenseur permittivité du matériau ferromagnétique soumis à un champ magnétique :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & -i\varepsilon_{mo} & 0 \\ i\varepsilon_{mo} & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon 1 \end{pmatrix} \tag{I.36}$$

où ε_{mo} est proportionnel à l'aimantation régnant au sein du matériau :

$$\varepsilon_{mo} = \gamma M = \frac{n\lambda\theta_F}{\pi}$$

avec θ_F, n et λ respectivement la rotation Faraday intrinsèque, l'indice du matériau et la longueur d'onde du travail.

Cependant, les seuls types d'onde pouvant se propager dans le guide sont les modes propagatifs répondant aux critères des équations de propagation I.16 et I.17. Il n'est donc pas possible d'utiliser le formalisme de l'espace libre, à savoir la propagation de vibrations circulaires droite et gauche. Il faut utiliser la théorie des modes couplés [30, 31]. En notant A_{TE} et A_{TM}, les amplitudes des modes, l'équation des modes couplés s'écrit :

$$\frac{dA_{TE}}{dz} = KA_{TM}exp(i\Delta\beta z) \tag{I.37}$$

$$\frac{dA_{TM}}{dz} = K^*A_{TE}exp(-i\Delta\beta z) \tag{I.38}$$

$\Delta\beta$ représente la différence de constantes de propagation entre les deux modes considérés $\Delta\beta = \beta_{TE} - \beta_{TM}$, et K est la constante de couplage donnée par la relation [29] :

$$K = i\varepsilon_{mo}\frac{\omega\varepsilon_0}{4\sqrt{P_{TE}P_{TM}}}\int_{guide} E_y^{TE}E_x^{TM}dxdy \tag{I.39}$$

où P_{TE} et P_{TM} sont les puissances associées à chaque mode :

$$P_{TE} = \int_{guide} E_y(x).H_x^*(x)dx \tag{I.40}$$

$$P_{TM} = \int_{guide} H_y^*(x).E_x(x)dx \tag{I.41}$$

En première approximation, cette constante de couplage s'exprime simplement en fonction de la rotation Faraday spécifique θ_F [29] :

$$K = i\frac{\varepsilon_{mo}\pi}{\lambda n} = i\theta_F \tag{I.42}$$

En supposant que le mode incident soit TM, la théorie des modes couplés montre que l'expression des amplitudes des champs au bout d'une distance z s'écrit [29] :

$$A_{TM}(z) = A_{TM}(0)e^{-i\beta_m z}\left(\cos\sigma z - i\frac{\Delta\beta}{2\sigma}\sin\sigma z\right) \tag{I.43}$$

$$A_{TE}(z) = A_{TM}(0)e^{-i\beta_m z}\left(-i\frac{K^*}{\sigma}\sin\sigma z\right) \tag{I.44}$$

avec $\sigma = \sqrt{|K|^2 + (\Delta\beta/2)^2}$ et $\beta_m = (\beta_{TM} + \beta_{TE})/2$.

Le rendement de conversion $R(z)$ est défini comme le rapport de l'intensité du mode TE à la distance z sur l'intensité du mode TM au départ : $R(z) = I_{TE}(z)/I_{TM}(0)$. Il s'écrit alors :

$$R(z) = \frac{|\ K\ |^2}{\sigma^2}\sin^2(\sigma z) = \frac{\theta_F^2}{\theta_F^2 + (\Delta\beta/2)^2}\sin^2\left[\sqrt{\theta_F^2 + (\Delta\beta/2)^2}z\right] \tag{I.45}$$

Cette dernière relation met en évidence que la conversion n'est complète que si $\Delta\beta = 0$. Dans ce cas, elle est obtenue pour une distance de propagation $L_C = \pi/2|K|$, appelée longueur de couplage. Si la différence de phase $\Delta\beta$ n'est pas nulle, le rendement de conversion

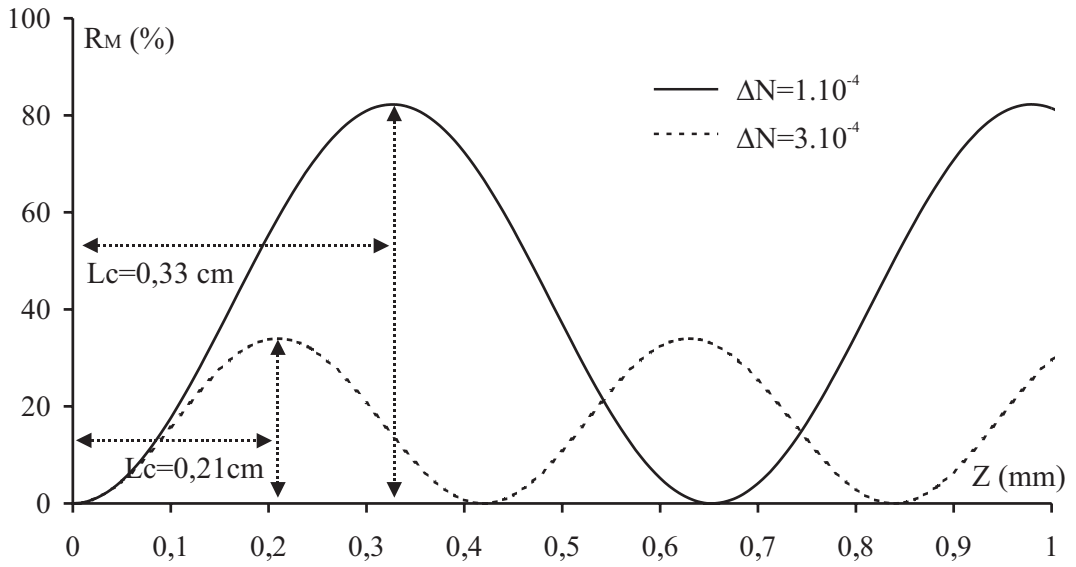


FIG. I.12 – *Évolution du rendement de conversion $R_M(z)$ en fonction de la longueur de propagation z pour deux guides possédant deux différentes biréfringence modale pour une $\theta_F = 250\ °/cm$ à 1550 nm.*

est limité à la valeur R_M obtenue au bout d'une distance $L_C = \pi/\sqrt{4\theta_F^2 + \Delta\beta^2}$:

$$R_M = \frac{\theta_F^2}{\theta_F^2 + (\Delta\beta/2)^2} \tag{I.46}$$

Une présentation du taux maximal de rendement de conversion en fonction de la distance de propagation dans le plan du guide d'onde est illustrée sur la figure I.12.

Cette courbe illustre une conversion maximale de 82 % à la longueur d'onde 1550 nm, pour un guide d'onde possédant une biréfringence modale $\Delta N = 1.10^{-4}$ (la différence de constante de propagation $\Delta\beta = k\Delta N$ de l'ordre de 230 $°/cm$) pour une rotation Faraday qui vaut 250 $°/cm$. Elle montre également que la biréfringence de mode (différence de phase $\Delta\beta$) peut limiter drastiquement R_M, le taux maximum de conversion TE-TM donné par l'expression I.46. Il en ressort donc nettement que si l'on veut utiliser la conversion de mode pour réaliser un effet non réciproque, il est nécessaire de contrôler finement ce facteur pour le réduire au minimum.

Dans le cas des matériaux de YIG (*Yttrium Iron Garnet*), l'augmentation très significative de la valeur intrinsèque de la rotation Faraday, par l'intermédiaire de techniques de dopage adéquat de matériau YIG, permet de s'affranchir d'une recherche fine de l'accord de phase ($\Delta N = 0$).

Par contre, pour les guides magnéto-optiques construits à partir de matériau présentant un effet plus faible, cet élément doit toujours être étudié de près. Plusieurs techniques basées sur différentes approches peuvent donc permettre la réalisation de l'accord de phase dans des couches minces. Il s'agit par exemple de la forme géométrique du guide [29, 32]

ou même de la création au sein de la couche d'une anisotropie permettant de compenser la différence de phase [33].

I.2.3 Matériaux magnéto-optiques

Pour répondre aux besoins des télécommunications par fibre optique, de nombreuses voies sont explorées pour développer des composants d'optique intégrée à effet non réciproque. Le principe de fonctionnement de tels composants est basé sur le comportement des matériaux magnéto-optiques qui les constituent sous l'influence d'un champ magnétique longitudinal. Ainsi, nous distinguons dans la littérature deux grandes classes de ces matériaux, selon leurs domaines d'application : les matériaux utilisés en réflexion et les matériaux utilisés en transmission.

I.2.3.1 Matériaux utilisés en réflexion

Ils présentent un effet Kerr magnéto-optique significatif [16]. Cet effet similaire à l'effet Faraday s'observe par réflexion sur une surface d'un matériau soumis à un champ magnétique. Ces matériaux sont majoritairement développés en vue d'application dans le domaine de l'enregistrement magnéto-optique. Beaucoup d'entre eux ont été développés, durant ces dernières années ; nous pouvons citer entre autres les alliages amorphes de type terres rares-métaux de transition et les composés de cérium et d'uranium [3]. Malgré les propriétés intéressantes de ces matériaux, nous nous sommes particulièrement intéressés lors de ce travail de thèse aux matériaux utilisés en transmission en vue d'applications en optique guidée.

I.2.3.2 Matériaux utilisés en transmission

Cette classe rassemble les matériaux les plus utilisés pour réaliser des composants à effet non-réciproque tel que l'isolateur et le circulateur optique [3, 16]. Il s'agit des matériaux diamagnétiques possédant une constante de verdet V élevée et des matériaux ferromagnétiques à fort effet Faraday.

Le matériau magnéto-optique le plus connu est le YIG (*Yttrium Iron Garnet*) ou ses versions dopées, qui présente un effet Faraday important (3000 $°/cm$ à $1,3$ μm) [8]. Malgré leurs propriétés magnéto-optiques intéressantes, aucun dispositif à base de ce type de matériau n'a été commercialisé pour plusieurs raisons [34] :

- la valeur relativement élevée de l'indice de réfraction du YIG ($n = 2,2$). Ainsi, l'obtention d'un guide monomode sur un substrat GGG ($n = 1,9$) impose une épaisseur ne dépassant pas 900 nm, ce qui limite l'efficacité de couplage avec une fibre optique dont le diamètre de cœur est de l'ordre de quelques micromètres.

- malgré le dépôt en faible épaisseur qui est attractif pour une intégration avec des composants à base de semi-conducteurs ou de niobate de Lithium, la température de recuit élevée du YIG (800 $°C$) [9] réduit fortement sa compatibilité technologie avec d'autres matériaux.
- de plus, le substrat GGG n'est pas un substrat classique sur lequel d'autres fonctionnalités pourraient être développées et il présente un coût élevé.

Ainsi, le développement de nouveaux matériaux magnéto-optiques compatibles avec les technologies classiques est une voie de recherche alternative. Parmi les travaux les plus remarquables dans cette voie nouvelle, nous pouvons citer :

- les matériaux diamagnétiques possédant une constante de verdet importante dans le spectre visible et une faible absorption (de l'ordre de $0,25$ dB/cm) comme les verres dopés au terbium, le grenat de terbium et d'aluminium pour lesquels $V \approx 1,9.10^{-4}$ $°/(cm.A.m^{-1})$ à $\lambda = 820$ nm [3]. Cela les rend attractifs pour la réalisation de rotateurs Faraday à 45° utilisés dans les isolateurs optiques en espace libre.
- les polymères diamagnétiques pour lesquels Muto *et al.* ont montré un taux de conversion de mode TE-TM autour de 60 %, à la longueur d'onde 440 nm, sur une couche polymère ($PMtMA$) déposée sur un substrat quartz [35]. De plus, ces auteurs ont montré une taux d'isolation de 15 dB, sous l'influence d'un champ magnétique de l'ordre de 18 kOe, en configuration guidée pour une couche de copolymère ($MtMa/BzMA$) déposée sur un substrat de quartz [36]. L'avantage de ce matériau est qu'il possède une biréfringence modale relativement faible. Elle est de l'ordre de 10^{-6} à la longueur d'onde 440 nm ce qui se traduit par une $\Delta\beta$ de l'ordre de $8,8$ $°/cm$.
- une nouvelle classe de matériaux semi-conducteurs possédant un magnétisme dilué et présentant une rotation Faraday plus importante est également développée. Zaets *et al.* ont montré une conversion de mode TE-TM complète pour une couche de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ déposée sur un substrat de $GaAs$, sous l'influence d'un champ de 5 kOe, à la longueur d'onde 730 nm [37, 10]. Ensuite, une isolation de 25 dB en configuration guidée sur le même type de guide d'onde et à la même longueur a été démontrée [38, 39].
- d'autre part, l'utilisation de matériaux magnéto-optiques dans la réalisation de cristaux magnéto-photoniques constitue un large axe de recherche [40, 41, 42]. Il s'agit de structures à une, deux ou trois dimensions, périodiques et résonnantes permettant l'amplification de la rotation Faraday. L'exemple le plus simple est celui d'un cristal $1\ D$ constitué d'un arrangement périodique d'un matériau à effet magnéto-optique tel que le $BiYIG$ ($\theta_F \approx 0,2$ $°/\mu m$) et d'un autre matériau diélectrique tel qu'une matrice SiO_2. Une telle structure peut permettre une augmentation de la rotation Faraday d'un facteur sept [43]. Nous pouvons également trouver de structures à

« double cavité » qui sont constituées d'un matériau magnéto-optique entouré par deux matériaux diélectriques tels que SiO_2 et Ta_2O_5 [44]. Cependant, l'étude et la modélisation de configurations plus complexes comme celles à 2 ou 3 D sont plus compliquées [45, 42].

Ces différents matériaux présentent des potentialités intéressantes dans la mesure où ils sont compatibles avec les technologies déjà existantes. Ainsi, il est envisagé parfois de coupler la couche magnéto-optique avec une couche amplificatrice ce qui permet de limiter les pertes dues au matériau magnétique [46, 47], ou de coupler la couche constituée d'un tel matériau avec une cavité [48, 44] ce qui permet d'amplifier l'effet magnéto-optique.

Le travail de ce mémoire s'inscrit dans cette voie alternative. Il consiste à mettre au point par un procédé sol gel simple un nouveau matériau magnéto-optique candidat à la réalisation des composants à effet non réciproque utilisable en optique intégrée tel que l'isolateur optique. Ce matériau doit être donc compatible avec la technologie d'optique intégrée sur verre et doit posséder un effet intéressant à la longueur d'onde 1550 nm.

I.3 Voie sol-gel

I.3.1 Introduction

En raison de son caractère « basse température », le procédé sol-gel s'est considérablement développé au cours de ces dernières années. C'est une méthode permettant l'élaboration de matériaux à partir de précurseurs moléculaires en solution, par une suite de réactions chimiques à une température proche de la température ambiante.

L'appellation « sol-gel » traduit le phénomène de transformation d'un liquide « sol » en un solide dit « gel ». Le « sol » est une dispersion colloïdale stable de particules au sein d'un liquide qui est constitué d'un solvant tandis que le « gel » est le résultat de l'agrégation progressive des particules en suspension dans le sol qui vont former petit à petit un réseau solide tridimensionnel interconnecté.

On accole souvent au procédé sol-gel le qualificatif de « chimie douce » pour deux raisons :

- le passage du point de départ du milieu qui est l'état liquide vers l'état solide nécessite moins d'énergie par rapport à des procédés de synthèses classiques comme l'élaboration de verres et de céramiques qui nécessite une phase de fusion à haute température dépassant les 1200 $°C$.
- la mise en oeuvre de la technique sol-gel est relativement simple et peu coûteuse. La modification aisée des paramètres de dépôt la rend compétitive vis-à-vis des procédés de dépôt sous-vide.

Cet aspect « chimie douce » a offert au procédé sol-gel la possibilité d'associer des parties organiques à d'autres minérales sans qu'elles subissent de dégradation thermique ultérieure. Cette nouvelle voie, utilisée pour la première fois au cours des année 80, consiste donc à se servir de précurseurs comportant à la fois des fonctions hydrolysables et photo-polymérisable. La nature du groupement organique peut conférer au matériau ainsi élaboré des propriétés nouvelles de nature hydrophobe, optique ou chimique...

Au vu de ces caractéristiques, le procédé permet de réaliser des matériaux de haute qualité intrinsèque dont les propriétés spécifiques sont potentiellement aptes à satisfaire des applications allant des cellules solaires [49] à la réalisation de miroirs [50] en passant par la fonctionnalisation de vitrage automobile [51]. De même, les couches minces peuvent constituer des revêtements de protection [52], des matériaux microstructurés [53] ainsi que des guides d'onde optiques [13].

I.3.2 Matrice sol-gel dopée

L'un des intérêts majeurs du procédé sol-gel réside dans la possibilité de réaliser une large gamme de gels dopés par différents types de dopant sous forme des particules métalliques [54], d'ions [54] ou même de nanoparticules magnétiques constituant la phase solide de ferrofluide [12, 13]. Cette insertion des dopants spécifiques au sein de la matrice sol-gel vise à leur faire acquérir des propriétés fonctionnelles nouvelles ce qui constitue un moyen d'envisager de nombreuses applications.

Le procédé sol-gel est donc particulièrement adapté pour la réalisation de matériaux dopés dont les propriétés diffèrent du matériau massif [55]. Ils permettent potentiellement des taux de dopage supérieurs aux autres méthodes classiques d'élaboration comme les procédés de fusion ou de dépôt par pulvérisation. Dans cette idée, la méthode sol-gel est apparue comme une méthode de synthèse efficace de ces matériaux [56]. Ainsi, des matériaux magnéto-optiques ont été réalisés à partir d'une matrice de silice dopée à l'aide de nanoparticules magnétiques de Maghémite ($\gamma - Fe_2O_3$) et leurs propriétés caractérisées [56, 57, 58, 12, 13]. L'utilisation de telles nanoparticules a pour objectif d'offrir à la structure (monolithe ou guide d'onde) une certaine activité magnéto-optique.

Il existe dans la littérature de nombreuses techniques pour réaliser le dopage d'un matériau élaboré par voie sol-gel. Nous pouvons les classer en deux catégories :

- Dopage après l'étape de dépôt : cela nécessite un dopage des échantillons à l'état solide soit par imbibition qui consiste à tremper l'échantillon dans une solution contenant le dopant, soit par implantation ionique qui constitue une façon originale d'incorporer ce dernier dans la matrice par bombardement avec des ions données [59]. La première méthode a l'inconvénient de n'est pas être spécifique qu'aux gels de faible densité dont la tenue mécanique ne permet pas la mise en forme pour des

applications optiques [60]. La deuxième peut s'appliquer à tout type de matériaux qu'ils soient amorphes ou cristallisés. Son champ d'application est vaste, comme par exemple le traitement de surface de divers matériaux en vue d'applications particulières telles que l'amélioration des propriétés mécaniques [54]

– Dopage du sol : la seconde catégorie est celle adoptée au cours de ce travail de thèse. Cette méthode est de loin la plus simple et la plus pratique dans le sens où elle consiste à ajouter directement les dopants en solution pendant la préparation du sol. Mais cet ajout constitue une étape cruciale car elle nécessite une bonne dispersion du dopant ce qui peut imposer parfois une adaptation de la chimie du sol. L'avantage de cette technique est la réalisation d'un dopage homogène ; la concentration en dopant peut être contrôlée.

I.3.3 Guide magnéto-optique par voie sol-gel

Le procédé sol-gel constitue une voie alternative simple et intéressante pour fabriquer des guides d'onde optiques. Ceci est par rapport aux méthodes conventionnelles nécessitant des étapes technologiques complexes et qui sont relativement coûteuses telles que la pulvérisation ou le dépôt chimique [61, 62, 63]. De plus, Cette méthode est également bien adaptée au dépôt sur des substrats de forme et nature variés.

D'autre part, le matériau élaboré par voie sol-gel peut posséder potentiellement une excellente qualité optique, illustrée par des pertes pouvant être réduites jusqu'au dB/cm. Leur indice de réfraction est modulable en ajustant la composition chimique des précurseurs initiaux formant le sol. La possibilité de contrôle conjoint de l'indice optique de la couche et de celui du substrat permet donc d'élaborer des guides d'onde en vue d'applications en optique intégrée. Concernant l'épaisseur, elle peut être ajustée facilement en modifiant les paramètres de dépôt ; dans le cas de dépôt par la technique « dip-coating », l'épaisseur est directement liée à la vitesse de retrait du substrat du bain de sol.

L'ensemble de ces qualités ainsi que la possibilité de dopage par des nanoparticules magnétiques font que le procédé sol-gel a été choisi pour réaliser des guides d'ondes magnéto-optiques couplant une bonne qualité optique avec un indice et une épaisseur ajustables.

I.3.4 Spécificités des nanoparticules magnétiques

La figure I.13 donne une représentation schématique d'une nanoparticule magnétique telle que celles utilisées lors de ce travail de thèse pour doper une matrice sol-gel.

La présence d'ions magnétiques dans le matériau et par la même de moments magnétiques individuels résulte en l'appariation d'un moment magnétique global $\overrightarrow{\mu}$. A cause de l'anisotropie des énergies magnétiques de la particule, ce moment magnétique $\overrightarrow{\mu}$ possède un axe de facile aimantation représenté par le vecteur $\overrightarrow{n}$.

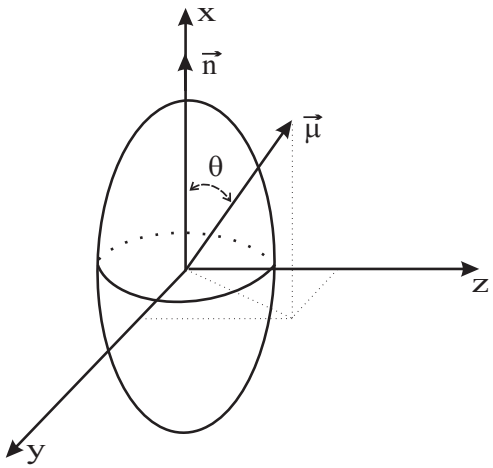


FIG. I.13 – *Représentation d'une nanoparticule magnétique possédant une anisotropie linéaire $\vec{n}$ et un moment magnétique $\vec{\mu}$.*

Selon l'amplitude de l'énergie d'anisotropie magnétique, le moment magnétique est plus ou moins lié à cet axe de facile aimantation. On parle de dipôle rigide en cas de forte anisotropie, et de dipôle mou dans le cas contraire.

En présence d'un champ magnétique externe, le moment magnétique $\overrightarrow{\mu}$ va s'orienter dans la direction de ce champ. Puis selon la vigueur du lien précédent et du milieu environnant, la particule va s'orienter de façon à ré-aligner la direction de facile aimantation $\overrightarrow{n}$ avec celle du moment $\overrightarrow{\mu}$.

De plus, la nanoparticule présente une anisotropie optique uniaxe avec un axe optique confondu avec la direction $\overrightarrow{n}$ [64]. La forme ellipsoïdale donnée sur la figure I.13 est une façon de représenter cette anisotropie qui résulte en une différence d'indice de réfraction dépendant de l'orientation de l'onde : $n_x > n_y = n_z$. La forme réelle des nanoparticules est plutôt « aléatoire » ou « rock-like » [64]. L'orientation dans l'espace des axes optiques des nanoparticules et de leur moment magnétique sous l'influence d'un champ magnétique appliqué génère des effets magnéto-optiques très intéressants.

Nous verrons au paragraphe IV.1 qu'au sein d'un liquide magnétique (dispersion des nanoparticules magnétiques dans un liquide porteur), les nanoparticules et leurs axes d'anisotropie associés peuvent se mouvoir librement sous l'effet de l'agitation thermique. Dans le cas où elles sont piégées au sein de la matrice sol gel, leurs axes optiques sont figés. Cependant, leurs moments magnétiques peuvent toujours s'orienter sous l'influence d'un champ magnétique. Ainsi, l'effet Faraday produit au sein d'une couche mince dopée est directement lié à l'orientation de ces moments selon la direction d'un champ longitudinal (voir figure I.16)

Suite à la présentation des connaissances requises à la compréhension des prochains chapitres, nous allons à présent fixer le cadre de travail et les objectifs.

I.4 Cadre de travail et objectifs

Lors de travaux antérieurs menés au laboratoire DIOM, D. Jamon s'est intéressé aux anisotropies optiques de gels de silice dopés par des nanoparticules de Maghémite. Il a ainsi montré que l'application d'un champ magnétique pendant la phase de gélification de ces monolithes dopés, crée au sein du matériau une anisotropie linéaire permanente identique à celle du ferrofluide [58]. En effet, l'application du champ, lors de gélification, dirige les moments dans sa direction et ainsi tous les axes optiques sont orientés dans une même direction. Une fois le monolithe gélifié, les axes optiques sont figés et l'anisotropie reste permanente [12]. Les différentes étapes menant à l'orientation permanente des nanoparticules dans une telle structure est schématisé sur la figure I.14.

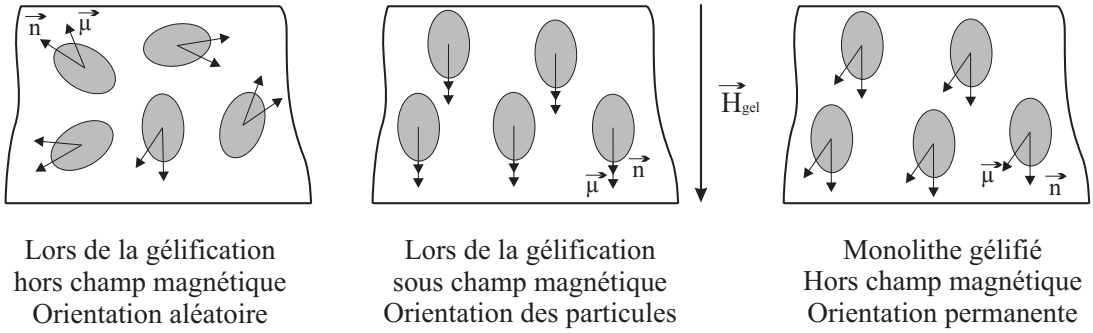


FIG. I.14 – *Illustration du comportement des nanoparticules magnétiques au sein d'une tranche verticale soumise à un champ magnétique $\vec{H}_{gel}$ lors de la gélification. Chacune de particules possède une anisotropie linéaire uniaxialle $\vec{n}$ et un moment magnétique $\vec{\mu}$.*

L'amplitude de l'anisotropie Δn créée est proportionnelle à la concentration en particules et dépend du champ appliqué, ce que l'on peut vérifier sur la figure I.15.

D'autre part, ces travaux ont montré que la rotation Faraday produite par ces particules est liée à l'orientation de leur moment magnétique. Or, même si la particule de Maghémite est figée, celui-ci peut se mouvoir librement (voir figure I.16). Ainsi, aucune rotation Faraday permanente n'est observée, mais elle peut toujours être induite par l'application d'un champ magnétique longitudinal [12].

Ces deux propriétés, anisotropie linéaire permanente magnéto-induite et rotation Faraday, ont été à la base des travaux menés par F. Royer qui s'est orienté vers l'exploration des potentialités des matrices sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la mise au point de guides magnéto-optiques. Il s'agit d'une matrice SiO_2/TiO_2 minérale, dopée par des nanoparticules de Maghémite issues d'un ferrofluide, possédant un indice de l'ordre de $1,52$ à la longueur d'onde $633\ nm$ pour une épaisseur de l'ordre de 1 à 3 μm. Il a ainsi montré à cette longueur d'onde, une rotation Faraday de l'ordre de $30\ °/cm$ (voir fiqure I.17) et une biréfringence modale ΔN minimale de 2.10^{-3} obtenue par orientation des nanoparticules dans la direction normale à la couche mince [13].

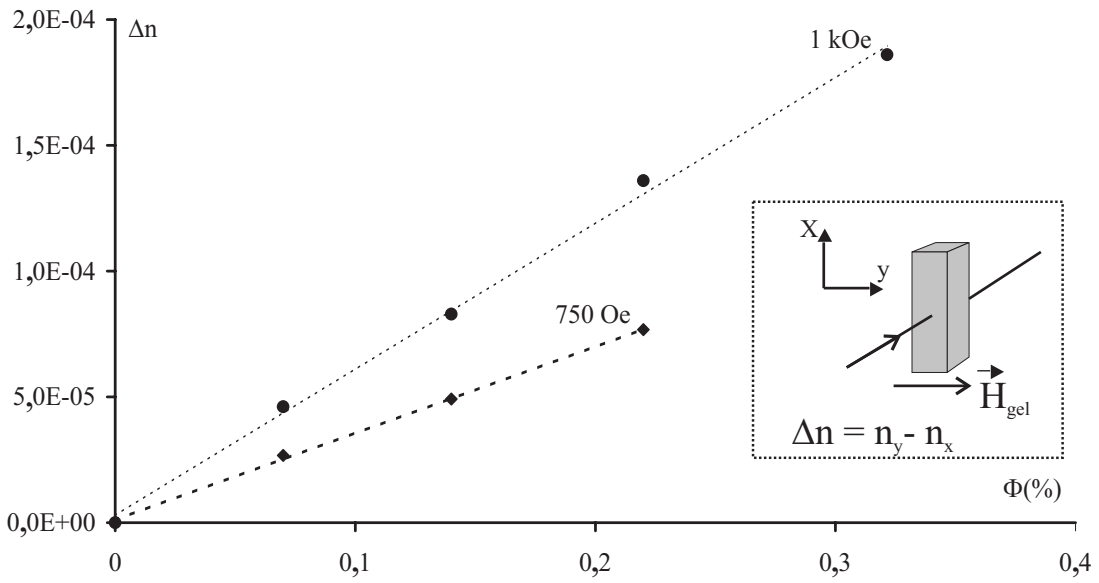


FIG. I.15 – *Anisotropie linéaire permanente Δn au sein d'un gel dopé en nanoparticules de Maghémite. Evolution en fonction de la concentration volumique ϕ en nanoparticules pour deux valeurs différentes du champ de gélification. (Source : D. Jamon, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet, St-Étienne, 2000)*

Cette rotation Faraday obtenue pour un taux de dopage de 2 % n'est pas suffisante pour mettre en évidence la conversion de mode TE-TM qui est limitée par la valeur assez élevée de la biréfringence modale. Le rendement maximal de conversion R_M est estimé à 2.10^{-3} %, ce qui est quasiment nul.

Dans ce cadre de travail, l'objectif général de la thèse est de mettre au point par voie sol-gel un matériau qui soit un bon candidat à la réalisation de composants à effet non réciproque. Ce matériau doit donc combiner une excellente qualité optique avec des propriétés magnéto-optiques intéressantes : forte rotation Faraday et faible biréfringence modale.

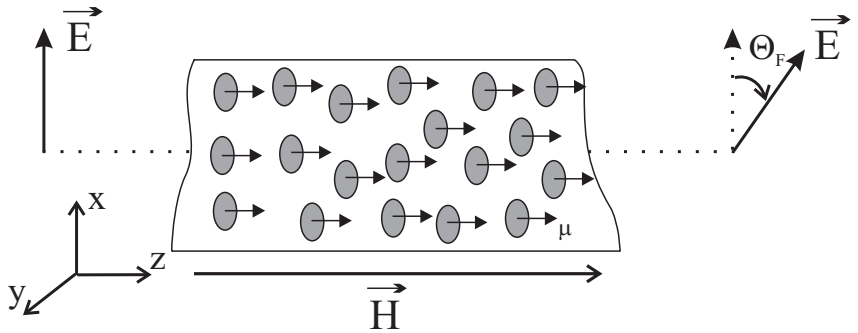


FIG. I.16 – *Représentation de la rotation Faraday créée au sein d'une matrice dopée par des nanoparticules magnétiques, sous l'influence d'un champ magnétique longitudinal. Les particules sont oriéntées lors de la phase de gélification sous un champ $\vec{H}_{gel}$*

Pour cela, le travail s'est focalisé sur des couches minces constituées d'une matrice sol-gel hybride organique-inorganique dopée par des nanoparticules de ferrite de Cobalt.

La matrice sol-gel est composée d'une mixte $[(SiO_2)_x/(ZrO_2)_{1-x}]$ où la proportion de ZrO_2 permet l'ajustement de l'indice optique de la couche. Elle présente en plus du réseau minéral ($-O-M-O-$ avec $M \equiv Si$ ou Zr) un réseau organique constitué de chaînes carbonées $-C-C-$. Ces dernières apportent de la souplesse à l'ensemble ce qui a pour effet de diminuer les contraintes intrinsèques de la matrice [65] (autrement dit la biréfringence modale).

Le choix des nanoparticules de ferrite de Cobalt a pour rôle de conférer à la matrice une rotation Faraday élevée. En effet, la ferrite de Cobalt possède un effet magnéto-optique longitudinal dix fois plus important que la Maghémite [13]. De plus, l'application d'un champ magnétique transverse à la couche pendant la phase de gélification, déjà montrée sur les monolithes [12, 66] et les couches minces [13], doit créer une anisotropie rémanente au sein du matériau. Cette anisotropie peut être à l'origine d'une biréfringence compensatrice de celles dues à des contraintes intrinsèques (Δn_i) et à la forme géométrique du guide d'onde ($\Delta N_{géo}$).

D'autre part, ce type de matériau peut être déposé en épaisseur importante en un seul tirage ($3-5\ \mu m$), ce qui permet de faciliter le couplage aux fibres optiques. Il présente donc une attractivité intéressante.

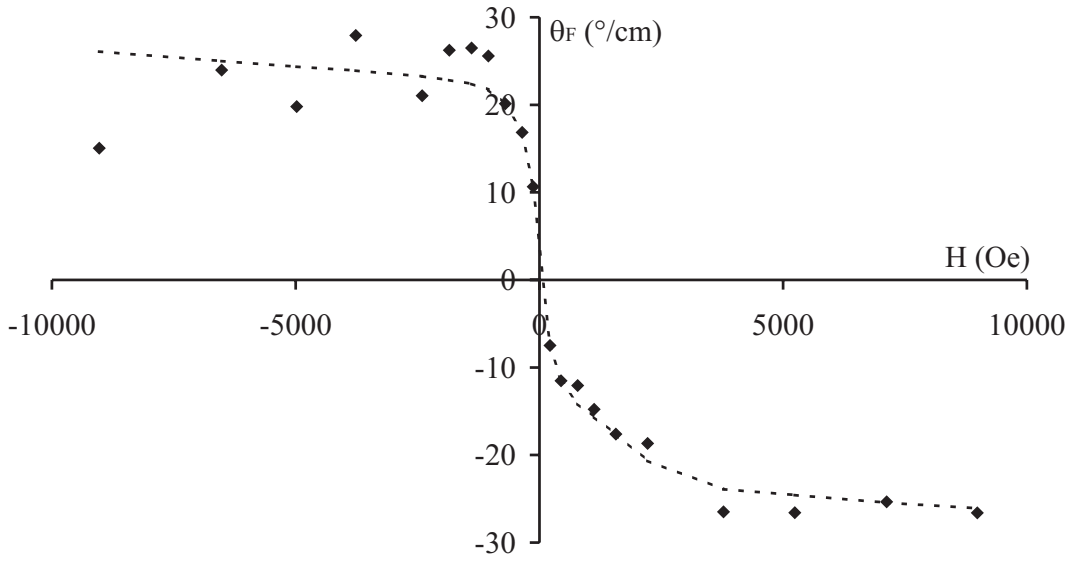


FIG. I.17 – *Rotation Faraday mesurée en espace libre, transversalement au plan d'une couche mince constituée d'une matrice SiO_2/TiO_2 dopée en Maghémite et déposée sur Pyrex. (Source : F. Royer, Thèse de Doctorat, INPG, Grenoble, 2004)*

I.5 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de décrire le contexte de notre étude et les objectifs associés.

Après quelques pré-requis sur les domaines d'application des composants à effet non réciproque, nous avons effectué une présentation détaillée des guides d'onde magnéto-optiques et leur utilisation pour la réalisation de la conversion de mode TE-TM en configuration guidée. Il a été ensuite indispensable de décrire la biréfringence de mode ΔN qui peut constituer une entrave majeur à la conversion de mode. Puis, un bilan sur les différents matériaux utilisés pour réaliser des composants à effet non réciproque a été présenté.

Ensuite, nous avons expliqué pourquoi les matrices sol-gel dopées avec des nanoparticules magnétiques peuvent être utilisées pour réaliser des guides magnéto-optiques en vue de la réalisation de composants à effet non réciproque. Ceci peut être résumé par l'originalité de la voie sol gel permettant la fabrication des couches minces d'excellente qualité optique et la possibilité de les fonctionnaliser par l'insertion des nanoparticules magnétiques au sein de la matrice qui les constitue. Ainsi, une activité magnéto-optique, illustrée par un fort effet Faraday et la création d'une anisotropie linéaire magnéto-induite, peut être attendue.

Nous avons terminé ce chapitre par une présentation du cadre de l'étude et les objectifs fixés pour la thèse.

Mais pour envisager la réalisation de couches minces de qualité, il paraît important d'avoir une connaissance forte des propriétés de la matrice sol-gel SiO_2/ZrO_2 et des nanoparticules magnétiques. Pour cela le chapitre suivant a pour objectif de présenter d'une part les techniques de caractérisation et d'autre part de détailler le protocole d'élaboration des couches minces.

CHAPITRE II

Elaboration et caractérisation de couches minces

L'objectif général de ce travail de thèse, est de montrer les potentialités, en termes magnéto-optiques, de couches minces dopées à l'aide de nanoparticules magnétiques. Ces couches sont élaborées par voie sol-gel hybride organique-inorganique et déposées sur des substrats classiques de type verre ou Pyrex.

Au long du chapitre précédent, nous avons détaillé les différentes propriétés que doit posséder un guide d'onde magnéto-optique. Ainsi, nous avons montré qu'une conversion de mode TE-TM nécessite une forte rotation Faraday pour une faible biréfringence modale.

Ce chapitre a pour vocation de présenter le protocole d'élaboration des guides d'onde par voie sol gel (matériau, dépôt en couches minces et différents traitements appliqués), et les différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier leurs propriétés. Il est donc divisé en deux parties principales.

La première partie de ce chapitre est, dans un premier temps, consacrée à la description des étapes d'élaboration de couches minces par voie sol-gel hybride. Le protocole de la synthèse du « sol » est décrit et le dopage par des nanoparticules magnétiques de ferrite de Cobalt ($CoFe_2O_4$) sont détaillés. Celui-ci constitue une étape critique de la réalisation de matériaux ayant des propriétés magnéto-optiques. Une revue sur les techniques de dépôt en couches minces est ensuite abordée avant de présenter celle du « dip-coating » correspondant à notre cas. Nous finissons cette partie par une description des traitements appliqués et leur influence sur la formation des réseaux tridimensionnels constituant la matrice sol-gel.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons passer en revue les différentes techniques de caractérisation expérimentale que nous avons utilisées pour étudier les pro-

priétés optiques et magnéto-optiques des couches minces dopées.

Pour cela, nous rappelons tout d'abord les techniques possibles pour injecter de la lumière dans un guide planaire.

Ensuite, nous présentons la technique de spectroscopie de lignes noires qui est la plus employée pour accéder aux valeurs des indices effectifs des modes guidés et à la biréfringence modale. Elle permet ensuite de déterminer l'indice, la biréfringence intrinsèque et l'épaisseur de la couche mince guidante.

Pour évaluer l'absorption subie par les modes guidés, différentes méthodes sont possibles. Après les avoir passées rapidement en revue, nous présenterons celle utilisée. Il s'agit d'une technique d'analyse de surface, basée sur un couplage par prisme et sur l'emploi d'une caméra.

Ces deux premières techniques de caractérisation optique sont communes à tous types de couches minces guidantes. Enfin, pour étudier plus spécifiquement la rotation Faraday propre à nos échantillons, nous avons utilisé un banc polarimétrique.

II.1 Elaboration des couches minces

Depuis 1970, la méthode sol-gel a été largement utilisée car elle permet d'élaborer une grande variété d'oxydes métalliques (SiO_2, TiO_2, ZrO_2...) sous formes de monolithes, de couches minces ou de poudres, en utilisant une chimie douce [67, 61, 62].

Dans le travail présenté dans ce mémoire, nous nous sommes servi du procédé sol-gel hybride organique-inorganique pour réaliser des couches minces. L'élaboration de ces couches minces passe par cinq étapes principales :

- La synthèse du « sol ».
- Le dopage à l'aide des nanoparticules magnétiques.
- La préparation du substrat.
- Le dépôt en couche mince.
- Le traitement de la couche mince.

L'enchaînement de ces étapes est illustré sur la figure II.1. Nous allons détailler chacune d'entre elle.

II.1.1 Synthèse du sol

Le procédé sol-gel fait intervenir de nombreuses réactions chimiques du fait de la présence simultanée au sein du milieu réactionnel, d'un grand nombre d'espèces susceptibles de réagir. Nous utilisons un sol hybride dont les constituants de base sont un alcoxyde de silicium, un alcoxyde de zirconium et l'acide méthacrylique dans des rapports respectifs de concentration molaires de 10 : i : i, avec i=1, 2, 3 ou 4. Par exemple, 10 : 1 : 1 signifie

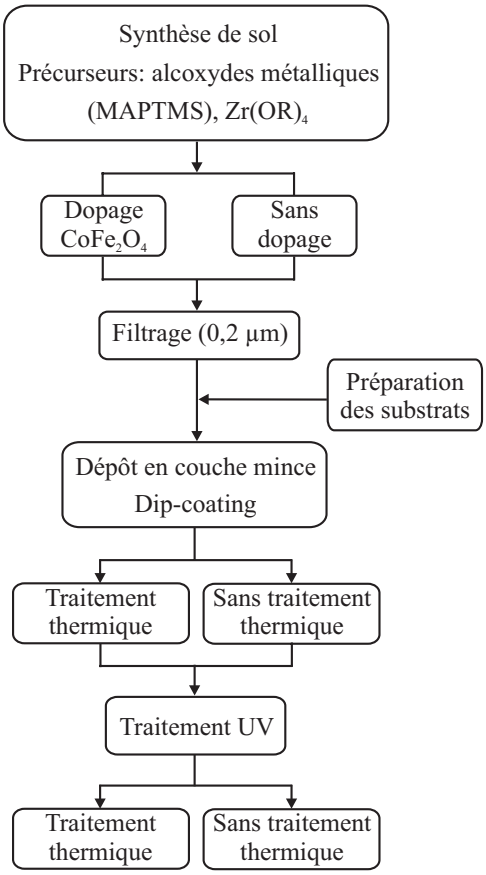


FIG. II.1 – *Protocole adopté pour élaborer des couches minces par voie sol-gel hybride.*

que pour 10 moles d'alcoxyde de silicium, on a 1 mole d'alcoxyde de zirconium et 1 mole d'acide méthacrylique.

L'alcoxyde de silicium utilisé est un alcoxilane porteur d'un groupe polymérisable méthacrylate, il s'agit du méthacryloxypropyltriméthoxysilane « $MAPTMS$ » de formule chimique $H_2C = C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$. Cette hétérofonction méthacrylate ($H_2C = C-$) est alors susceptible de réagir par un processus de polymérisation radicalaire thermo ou photo induit.

De manière analogue à la formulation déjà employée au laboratoire (formation d'une matrice SiO_2/TiO_2) [13, 68], nous avons inséré dans le milieu réactionnel un alcoxyde de transition de zirconium de formule chimique $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$. Cette insertion est précédée par la protection des atomes de zirconium à l'aide de l'acide méthacrylique pour abaisser la réactivité de ce métal vis à vis des agents nucléophiles présents dans le milieu réactionnel.

La conception d'un sol avec comme seul précurseur métallique l'alcoxyde de silicium est réalisable, mais l'alcoxyde de zirconium est ajouté pour relever l'indice de la couche afin de respecter les conditions fondamentales de la propagation de la lumière dans un guide d'onde : l'indice de réfraction de la couche guidante doit être supérieur à l'indice du substrat qui dans le cas du Pyrex est de $1,472$ à $\lambda = 633\ nm$ [23, 69].

Ainsi, le protocole adopté pour la synthèse du sol est de celui utilisé dans la littérature [70, 71, 68]. Il passe par six étapes principales :

- La préhydrolyse de l'aloxyde de silicium.
- La complexation de l'alcoxyde de zirconium.
- L'homogénéisation du mélange des alcoxydes.
- L'hydrolyse du mélange.
- Le début de la polycondensation du mélange.
- L'ajout du photoinitiateur dans le sol.

Les divers constituants entrant dans la composition du sol hybride organique-inorganique sont répertoriés dans le tableau II.1.1.

TAB. II.1 – *Caractéristiques des divers constituants entrant dans la composition du sol hybride.*

Nature des réactifs	Nom commun	Pureté
Alcoxyde	Méthacryloxypropyltriméthoxysilane ($MAPTMS$)	98%
Alcoxyde	n-tetrapropoxyde de zirconium ($Zr(n-OPr)_4$)	70%
Complexant	Acide méthacrylique (MAA)	99,5%
Catalyseur acide	Acide chlorhydrique (HCl)	$10^{-2}\ mol.L^{-1}$
Photoinitiateur	$2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-2-one$	100%

II.1.1.1 Préhydrolyse de l'alcoxyde de silicium

Nous mélangons l'alcoxyde de silicium ($MAPTMS$) avec de l'eau déminéralisée de telle sorte que l'on atteigne un taux d'hydrolyse de 0,75 [70, 68].

$$\frac{Nombre\ de\ moles\ de\ H_2O}{Nombre\ de\ moles\ de\ MAPTMS} = 0,75 \tag{II.1}$$

La réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium est illustrée sur la figure II.2. Dans cette réaction, le groupement hydrolysable du $MAPTMS$ réagit avec l'eau pour former un groupement de type silanol. Par contre, le groupement à liaison double $C=C$ polymérisable sous insolation ultraviolet, ne subit ici aucune transformation.

Le $MAPTMS$ étant peu sensible à l'eau, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur doux (acide faiblement concentré). Nous avons donc employé de l'acide chlorhydrique que l'on a dilué dans l'eau afin d'obtenir une concentration de $0,01\ mol.L^{-1}$. Nous ajoutons ensuite l'eau (goutte à goutte lent) en prenant la précaution de placer l'alcoxyde de silicium sous agitation. Nous remarquons un phénomène d'émulsion, les gouttes introduites ne se mélangent pas à la solution. En effet, l'eau et l'alcoxyde de silicium sont peu miscibles, les deux produits se dissolvent peu l'un dans l'autre. Une fois la totalité de l'eau ajoutée, nous

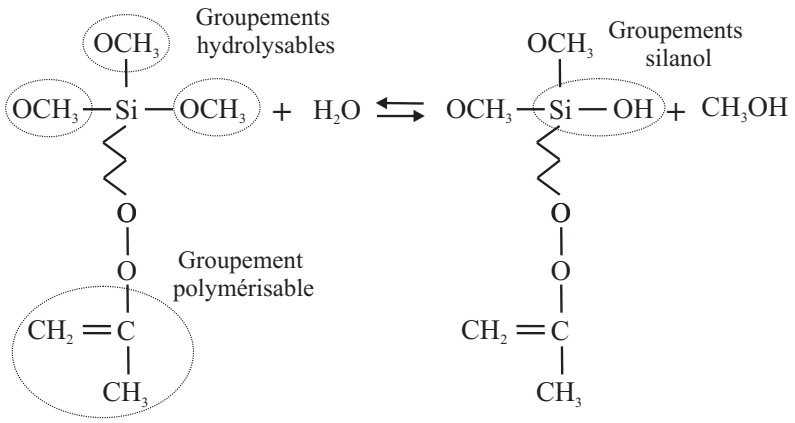


FIG. II.2 – *Réaction d'hydrolyse du méthacryloxypropyltriméthoxysilane* MAPTMS.

augmentons l'agitation. Au bout d'une vingtaine de minutes la solution devient limpide. Mais, pour assurer une bonne homogénéité de la solution, on la maintient sous agitation pendant une heure.

II.1.1.2 Complexation de l'alcoxyde de zirconium

Comme précédemment énoncé, l'ajout de l'alcoxyde de zirconium vise à satisfaire des exigences optiques (condition de guidage). Son insertion dans le sol doit s'effectuer après une étape préalable de protection des atomes de zirconium car ils sont très sensibles à l'eau. La protection se fait par complexation de ces atomes à l'aide de l'acide méthacrylique (*MAA*). La nature du complexant joue un rôle significatif dans les propriétés ultérieures de la matrice [70, 68]. En effet, l'acide méthacrylique utilisé ici contribue, par sa fonction méthacrylate polymérisable à l'édification du réseau organique. L'introduction du MAA se fait au goutte à goutte et sous agitation. Cette réaction s'effectue en 20 minutes. Un bilan de réaction est illustré dans la figure II.3 [72].

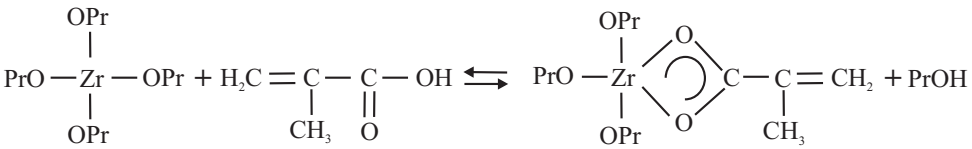


FIG. II.3 – *Réaction de complexation de l'alcoxyde de zirconium avec l'acide méthacrylique.*

Le taux de complexation est un paramètre majeur qui influe sur la taille ultérieure des clusters ZrO_2. Plus le taux de complexation est important plus la taille des futurs clusters sera faible [68]. L'objectif est donc de protéger efficacement les atomes de zirconium durant l'étape d'hydrolyse totale empêchant une précipitation. D'où un taux de complexation égal à l'unité.

$$\frac{Nombre\ de\ moles\ de\ MAA}{Nombre\ de\ moles\ de\ Zr} = 1 \qquad \text{(II.2)}$$

Une fois la complexation des atomes de zirconium terminée, nous introduisons le précurseur de zirconium complexé dans l'alcoxyde de silicium préhydrolysé à l'aide d'une micropipette, tout en prenant la précaution de vérifier la non précipitation au cours de cette étape. On place ce mélange sous agitation pendant une heure, période durant laquelle l'homogénéisation de l'ensemble a lieu.

II.1.1.3 Hydrolyse

Après le mélange de deux précurseurs, nous procédons à l'ajout d'eau déminéralisée afin d'atteindre un taux d'hydrolyse de $1,5$ [70, 68].

$$\frac{Nombre\ de\ moles\ de\ H_2O}{Nombre\ de\ moles\ de\ Zr\ et\ MAPTMS} = 1,5 \qquad \text{(II.3)}$$

Dans cette étape, nous pouvons assister à des réactions de toutes les espèces porteuses de ligands alcoxys parmi lesquelles :

- Les ligands propoxys de l'alcoxyde de zirconium complexé.

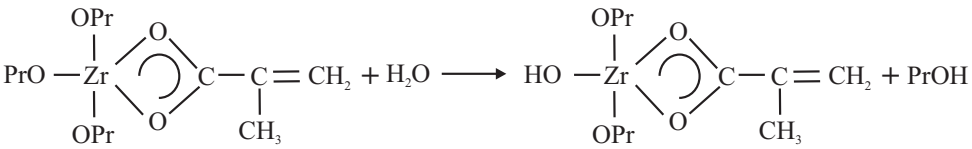


FIG. II.4 – *Réaction d'hydrolyse de l'alcoxyde de zirconium complexé.*

- Les ligands méthoxys de l'alcoxyde de silicium non hydrolysé lors du premier ajout d'eau dont la réaction est identique à celle présentée au paragraphe II.1.1.1.

II.1.1.4 Polycondensation

La polycondensation est l'étape au cours de laquelle se construit le réseau minéral ($-M-O-M-$ où M est un atome métallique). Elle peut avoir lieu de différentes façons :

- Réaction de déshydratation (oxolation)

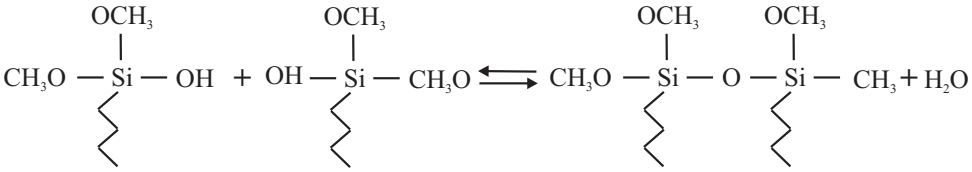


FIG. II.5 – *Réaction de déshydratation.*

- Réaction de déalcoolisation (alcoxolation)
- Réaction de dé-étheration

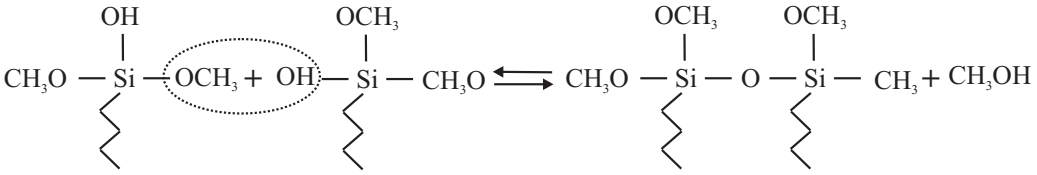


FIG. II.6 – *Réaction de déalcoolisation.*

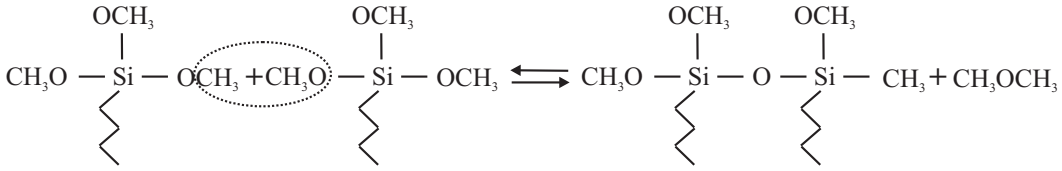


FIG. II.7 – *Réaction de dé-éthération. Cette réaction a lieu entre deux alcoxydes non hydrolysés.*

Les deux premières de ces réactions sont prépondérantes dans la construction des ponts $-Si-O-Si-$. Celle de dé-éthération est quasi inexistante car elle fait intervenir deux alcoxydes non hydrolysés. Les mêmes réactions se produisent pour l'alcoxyde de zirconium complexé et hydrolysé permettant la formation d'une chaîne $-Zr-O-Zr-$.

La multiplication des réactions de polycondensation entraîne la naissance d'amas polymériques dont la taille croit avec le temps. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, la viscosité devient également infinie : c'est le point de transition de la phase « sol » vers la phase « gel ». Une illustration d'un tel phénomène est présentée sur la figure II.8.

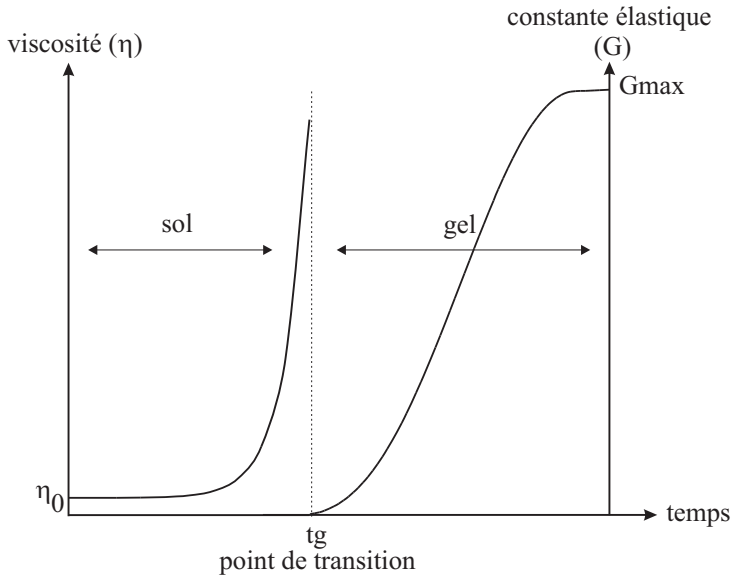


FIG. II.8 – *Evolution de la viscosité en phase « sol » et de la constante élastique en phase « gel » en fonction de temps.*

Cette figure illustre l'évolution de la viscosité du « sol » avec le temps. Elle montre que la transition sol-gel s'accompagne d'une hausse énorme de la viscosité du milieu. Ainsi, le temps t_g de transition est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre une

valeur de viscosité infinie. A l'état « gel », le caractère élastique du matériau augmente pour atteindre son maximum.

Dans le cas de dépôt en couches minces, les réactions responsables à la transition sol-gel sont rapides ce qui entraîne une formation quasi-instantanée des réseaux minéraux lors du dépôt.

II.1.1.5 Insertion du photoinitiateur

L'insertion du photoinitiateur suit directement l'étape d'hydrolysation du mélange de l'alcoxyde de silicium pré-hydrolisé et l'alcoxyde de zirconium complexé. Dans cette étape, nous incorporons le photoinitiateur ($2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthan-2-one$) dans l'ensemble du sol. Le photoinitiateur a pour rôle de déclencher la polymérisation de la matrice sous rayonnement ultra violet (nous y reviendrons plus en détail dans la partie II.1.5 consacrée au traitement de la couche). La manipulation de ce réactif s'effectue sous lumière inactinique ou dans l'obscurité. Dès l'insertion du réactif dans le milieu, le récipient contenant le sol est donc protégé des radiations lumineuses.

Après la synthèse du sol et avant de procéder à l'étape de dopage, nous filtrons le sol en utilisant un filtre de $0,2\ \mu m$ pour assurer une excellente pureté.

II.1.2 Dopage du sol à l'aide des nanoparticules magnétiques

Le protocole de synthèse du sol hybride a été décrit dans le paragraphe précédent. Il convient maintenant de doper le sol afin de conférer aux couches minces des propriétés magnéto-optiques. Le dopage par des nanoparticules magnétiques se fait par l'intermédiaire d'un ferrofluide qui est introduit directement dans le sol après la phase de synthèse.

Cette étape consiste à ajouter soigneusement (goutte à goutte) le ferrofluide, à l'aide d'une micropipette. Chaque ajout de goutte est suivi d'une ou deux minutes d'agitation, par vibration, pour assurer sa bonne dispersion. Dès la première goutte, on peut constater la compatibilité du ferrofluide et le sol : s'ils sont compatibles, on a une bonne dispersion du ferrofuide dans le sol. A la fin, nous procédons de nouveau à une agitation par vibration durant quelques minutes suivie d'un filtrage à $0,2\ \mu m$ pour respecter les conditions de réalisation des couches ayant une bonne qualité optique (sol dopé sans agrégats et pas de précipitation).

La stabilité et la fabrication du ferrofluide jouent un rôle primordial dans la bonne dispersion des nanoparticules dans le sol lors de l'étape du dopage. Dans ce cadre, nous allons présenter, ci-dessous, les nanoparticules magnétiques et leur dispersion dans un liquide porteur pour former un liquide magnétique.

II.1.2.1 Nanoparticules magnétiques

Comme leur nom l'indique, les nanoparticules magnétiques sont des particules constituées d'un matériau magnétique avec une taille nanométrique (3-30 nm). Différents matériaux ont déjà été synthétisés sous cette forme : ferrite de Manganèse ($MnFe_2O_4$), Magnétite (Fe_3O_4), Maghémite (γFe_2O_3), ferrite de Cobalt ($CoFe_2O_4$) [73]. Dans ce mémoire, nous présenterons des travaux relatifs au dernier qui est un matériau présentant un magnétisme de type ferrimagnétique dû aux ions fer Fe^{3+} et cobalt Co^{2+}.

Les nanoparticules magnétiques peuvent être dispersées dans différents milieux : liquide, gel, solide [74]. Lorsque les particules sont stabilisées dans un liquide porteur, la solution ainsi formée est appelée ferrofluide ou liquide magnétique. Ce sont des suspensions colloïdales, stables et homogènes [75]. Les particules magnétiques quasi sphériques peuvent être considérées comme de minuscules aimants permanents. Lors de l'application d'un champ magnétique, ceux-ci ont tendance à s'aligner le long des lignes de champ, ce qui confère aux ferrofluides des propriétés intéressantes et de natures différentes : magnétiques [76], optiques [11] et mécaniques [77].

Pour un dopage parfait à l'aide des particules de ferrite de cobalt, la réalisation de solutions de ferrofluides requiert une attention particulière pour en assurer la stabilité.

II.1.2.2 Stabilité et homogénéité

L'introduction du ferrofluide dans le sol initial n'est, bien évidemment, pas aussi simple que cela a pu paraître ci-dessus. Il faut prendre garde de ne pas déstabiliser la suspension de nanoparticules, ce qui pourrait aboutir à la formation d'agrégats. Il faut donc utiliser un ferrofluide stable et homogène lors de l'étape de dopage. En effet, lorsque l'on introduit dans un liquide des nanoparticules, la solution obtenue est généralement instable. Il faut donc contrecarrer tous les phénomènes physiques susceptibles d'altérer le caractère colloïdal de la solution.

Il convient de tenir compte de toutes les forces qui s'exercent sur les grains en suspension. Ces dernières dérivant de différentes énergies :

- énergie gravitationnelle,
- énergie d'attraction magnétique,
- énergie d'attraction électrique,
- énergie d'agitation thermique.

Contrairement aux trois premières, l'énergie d'agitation thermique favorise, par le mouvement Brownien qu'elle engendre, l'homogénéité et donc, la stabilité de la suspension colloïdale.

Le diamètre des particules doit être suffisamment faible pour que l'énergie thermique kT soit supérieure à l'énergie gravitationnelle, ce qui justifie des tailles de l'ordre du

nanomètre [78]. Enfin, pour empêcher la formation d'agrégats sous l'effet des forces d'interaction entre dipôles magnétiques et électriques, une force répulsive doit être introduite entre les grains [79]. Deux techniques sont donc utilisées pour éviter une trop grande approche entre les nanoparticules magnétiques. La première qui est stérique consiste à enrober les nanoparticules par un agent tensioactif ou surfactant pour éviter les interactions. La deuxième méthode est basée sur une approche électrostatique. Dans laquelle, les nanoparticules portent une charge électrique identique qui élimine la formation d'agrégats [80]

II.1.2.3 Distribution en diamètre

L'étude au microscope électronique des grains magnétiques montre que leur forme n'est pas parfaitement sphérique et que leur taille n'est pas monodisperse [81]. Dans la littérature, le modèle le plus fréquemment utilisé pour décrire la distribution du diamètre D des particules (considérées alors comme sphériques) est une loi de type log-normale $P(D)$:

$$P(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}sD} \exp\left(-\frac{1}{2s^2}\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)\right) \tag{II.4}$$

avec $\int_0^\infty P(D)dD = 1$ et où D_0 est le diamètre médian et s l'écart type.

La figure II.9 donne pour exemple une représentation de cette distribution pour un diamètre médian $D_0 = 10\ nm$ et un écart type $s = 0,4$.

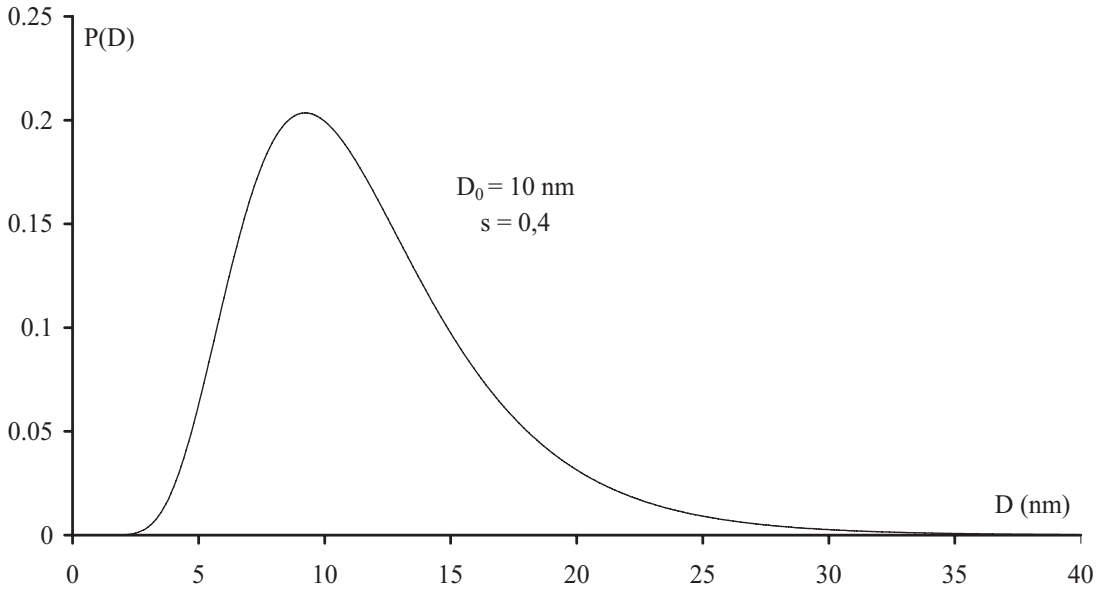


FIG. II.9 – *Distribution en diamètre de type log-normale.*

Il existe diverses méthodes pour connaître cette distribution en diamètre : visualisation directe au microscope électronique, mesure indirecte par étude des propriétés magnétiques,

optiques ou hydrodynamiques. Elles donnent des résultats quelque peu différents, car ne mesurent pas exactement la même chose. Par exemple, les particules ont souvent à la surface une couronne mal cristallisée, donc non magnétique. Le diamètre magnétique est ainsi toujours inférieur au diamètre physique.

II.1.2.4 Description des échantillons utilisés

La bonne dispersion des nanoparticules magnétiques dans le sol nécessite l'utilisation d'un ferrofluide stable sous l'influence d'un gradient de champ magnétique et dans le temps. Il faut donc tenir compte, lors de la préparation, de différentes énergies citées au paragraphe II.1.2.2 qui influent sur la stabilité des particules. Différentes méthodes de préparation existent pour répondre à ces critères de stabilité et d'homogénéité [80]. Elles diffèrent essentiellement par la technique de protection des nanoparticules.

Les échantillons de ferrofluides utilisés au cours de ce travail ont tous été mis au point par Sophie Neveu, au laboratoire des Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C) dans l'équipe du Professeur V. Cabuil. Ils sont constitués de nanoparticules de ferrite de cobalt dispersées dans l'eau ou dans le glycérol.

TAB. II.2 – *Caractéristiques des échantillons utilisés. Les échantillons S333C2 et S333C3 sont préparés par concentration du ferrofluide S333. La détermination de la concentration volumique en nanoparticules ϕ en particules se fait par titrage chimique, en tenant compte de la structure de maille cristalline du composé ($CoFe_2O_4$).*

Nom	type	liquide porteur	D_0	Φ
S314G	Ferrite de cobalt	Glycérol	$5,5\ nm$	$1,6\%$
S333G	Ferrite de cobalt	Glycérol	$9\ nm$	$4,83\%$
S331G	Ferrit de cobalt	Glycérol	$12\ nm$	$3,21\%$
S211GM	Ferrit de cobalt	Glycérol	$12\ nm$	$5,3\%$
S314	Ferrite de cobalt	Eau	$5,5\ nm$	$1,6\%$
S333	Ferrite de cobalt	Eau	$9\ nm$	$4,83\%$
S331	Ferrite de cobalt	Eau	$12\ nm$	$3,21\%$
S333C2	Ferrite de cobalt	Eau	$9\ nm$	$8,2\%$
S333C3	Ferrite de cobalt	Eau	$9\ nm$	7%

Les nanoparticules de ferrite de cobalt sont issues de la coprécipitation d'hydroxydes de fer (Fe^{3+}) et de cobalt (Co^{2+}) en proportion stoechiométrique [82]. Après un chauffage à 100 $°C$ pendant deux heures, les nanoparticules obtenues sont transférées en milieu acide. Elles sont ensuite traitées par une solution de nitrate ferrique à ébullition afin de les complexer par une couche d'hydroxyde de fer amorphe qui permet d'obtenir des particules de ferrite de cobalt stables en milieu acide. Après différents lavages à l'acétone et à l'éther, les nanoparticules complexées sont dispersées dans l'eau distillée ou dans le

glycérol pour obtenir le liquide magnétique. Les caractéristiques des échantillons utilisés lors de notre travail sont rassemblés dans le tableau II.2.

A l'exception des autres échantillons, les nanoparticules de ferrite de Cobalt constituant les ferrofluides S314 et S314G (taille moyenne faible : $D_0 = 5,5\ nm$) ont la particularité d'être synthétisées en présence d'un agent complexant (tartrate) qui limite leur croissance en taille. Après l'étape de complexation, les particules ont été directement citratées. Ainsi, elles ne possèdent pas les mêmes états de surface que les autres échantillons.

Sur la figure II.10 est reportée la distribution en taille de l'échantillon S333 avec le cliché de microscope électronique associé.

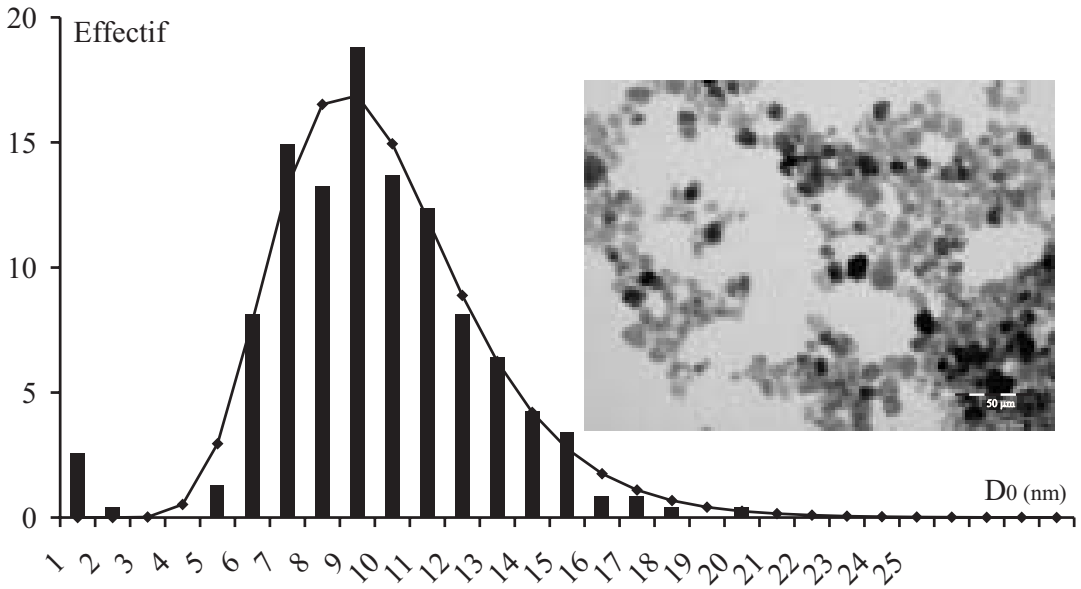


FIG. II.10 – *Distribution en diamètre de l'échantillon S333. Le résultat est obtenu à partir de la photo placée en insert.*

Cette figure montre une distribution en diamètre polydisperse selon la loi log-normale avec un écart type $s = 0,3$ et un diamètre moyen $D_0 = 9,3\ nm$. L'échantillon S211GM est également polydisperse avec un écart type $s = 0,4$ tandis que les autres ferrofluides utilisés possèdent des valeurs de s inférieures à $0,3$.

Dans la pratique, nous avons remarqué que les échantillons, dont le liquide porteur est le glycérol (S314G, S331G, S333G et S211GM), se dispersent bien dans le sol. Mais, le sol dopé ne passe pas à travers le filtre de $0,2\ \mu m$ à cause de leur viscosité importante. Les couches minces élaborées, malgré leurs propriétés magnétiques intéressantes, n'ont pas une bonne qualité optique à cause d'un problème de diffusion. Dans ce cadre, une étude faite sur la compatibilité du glycérol avec le sol a montré que pour un taux de dopage qui dépasse $0,7\ ml$ de glycérol pour $13\ ml$ de sol, le mélange (sol et glycérol) devient inhomogène ce qui donne lieu à des couches minces plutôt laiteuse et diffusantes. La réalisation des couches de qualité optique nécessite un faible taux de dopage, ce qui

induit des propriétés magnéto-optiques moins intéressantes.

Par contre, les échantillons à base d'eau les plus concentrés (S333, S333C2 et S333C3) sont les plus compatibles avec le sol. Le dopage jusqu'à un taux ne dépassant pas $1,2\ ml$ de ferrofluide pour 13 ml de sol, permet de réaliser des couches ayant une excellente qualité optique : pas de diffusion. La caractérisation des propriétés de telles couches fera l'objet du dernier chapitre. Dans le cas contraire, le mélange devient instable et des précipitations des nanoparticules sont observées.

Nous aborderons dans la suite les étapes de préparation du substrat, le dépôt en couches minces et les traitements appliqués.

II.1.3 Choix et préparation du substrat

Tout d'abord et comme présenté précédemment (paragraphe II.1.1), l'indice du substrat doit être plus faible que celui de la couche mince élaborée pour assurer la condition de guidage. Par contre, le coefficient de dilatation thermique du substrat ne joue pas un rôle important car la température de recuit des couches minces élaborées est relativement faible (voir paragraphe III.2.5).

Selon les conditions de caractérisation, trois différents type de substrats ont été utilisés :

- Les lames de verre : ces substrats sont couramment utilisés pour les essais préliminaires et pour des mesures en transmission (banc polarimétrique). Ils ont un indice de réfraction de l'ordre de grandeur de celui de la couche ($1,5$ pour une longueur d'onde de 633 nm).
- Les lames de Pyrex : ce sont les substrats les plus utilisés durant ce travail de thèse. Ils présentent l'avantage de posséder un indice de l'ordre de $1,472$ à une longueur d'onde de 633 nm, ce qui est le plus approprié pour respecter les conditions fondamentales de guidage de la lumière dans un guide d'onde optique constitué d'une matrice sol-gel d'indice de l'ordre de $1,51$ à la même longueur d'onde.
- Les lames de silicium : ces substrats présentent un excellent état de surface. Ils possèdent un indice de réfraction élevé par rapport à notre matériau ($1,5-1,53$). Pour assurer la condition de guidage, il est donc nécessaire d'intercaler entre la couche guidante et le substrat une couche d'indice plus faible et d'épaisseur conséquente. L'intérêt de ces substrats est qu'ils permettent un clivage selon un plan cristallin et donc la réalisation de guides d'onde ayant un excellent état de surface d'entrée pour injecter de la lumière par la tranche (voir paragraphe II.2.1.1).

La préparation de la surface des substrats est une étape cruciale pour obtenir des guides aux propriétés optiques optimales. La surface doit donc être d'excellente qualité

afin d'éviter des défauts dans la structure guidante. Ces défauts peuvent être responsables des pertes d'énergie lumineuse lors du guidage du signal. Pour cela, les substrats sont lavés et rincés avec de l'eau déminéralisée (cas des lames de Pyrex et verres), puis nettoyés à l'aide d'éthanol (cas des lames de Pyrex, verres et de silicium) et de papier optique afin de dégraisser la surface juste avant le dépôt.

II.1.4 Dépôt en couches minces

La voie sol-gel permet l'élaboration de couches possédant une épaisseur comprise entre quelques nm et quelques μm. Plusieurs techniques ont été développées pour le dépôt de couches minces sur un substrat donné. Le choix de la technique dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille ainsi que les propriétés géométriques qu'on veut donner à la couche telle que l'épaisseur. Nous allons passer en revue les plus couramment utilisées.

II.1.4.1 Centrifugation « Spin-coating »

La technique « spin-coating » [1] consiste à réaliser, par centrifugation, une couche mince à partir d'une solution déposée en excès sur un substrat. La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur du film déposé.

Ces 4 étapes de dépôt d'une couche mince sont schématisées sur la figure II.11.

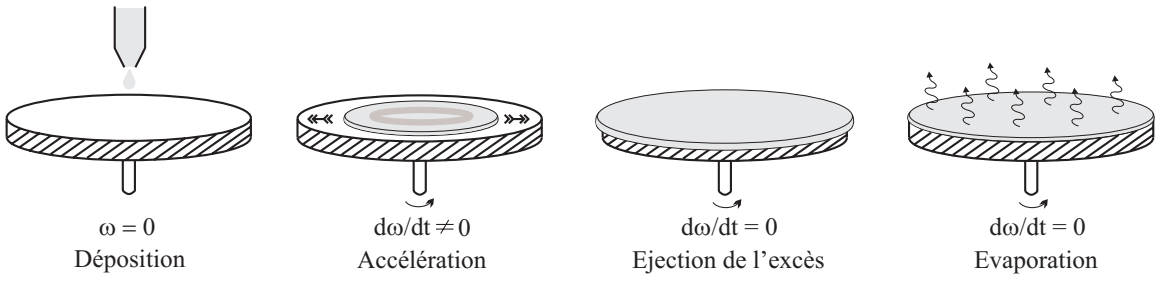


FIG. II.11 – *Les 4 étapes de dépôt par la technique spin-coating. ω est la vitesse de la rotation du substrat*

Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre. Elle permet également la réalisation des couches d'excellente qualité sur des substrats plan de dimensions de l'ordre de quelques cm^2. L'épaisseur déposée dépend de différents paramètres comme le montre la relation empirique II.5 [83].

$$h = A.\left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2}\right)^{1/3} \tag{II.5}$$

avec :

- A une constante sans unité,
- η la viscosité de la solution en $Kg.m^{-1}.s^{-1}$,
- ω la vitesse de rotation du substrat en $rad.s^{-1}$,
- ρ la densité du sol en $Kg.m^{-3}$,
- e le taux d'évaporation. Dans la plupart des applications, e est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation,

Cette relation montre qu'il est possible, pour une viscosité donnée, d'ajuster l'épaisseur de la couche en fixant la vitesse de rotation.

II.1.4.2 Trempage-retrait « Dip-coating »

Principe C'est la technique employée durant ce travail de thèse. En plus, de la facilité à la mettre en oeuvre, elle a la particularité de permettre des dépôts en couches sous champ magnétique ce qui permet d'orienter les nanoparticules magnétiques au sein de la matrice ainsi formée.

Son principe est illustré sur la figure II.12. Il consiste à immerger le substrat dans le sol et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. En effet, lors du retrait le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat sera recouvert d'un film uniforme [2, 84].

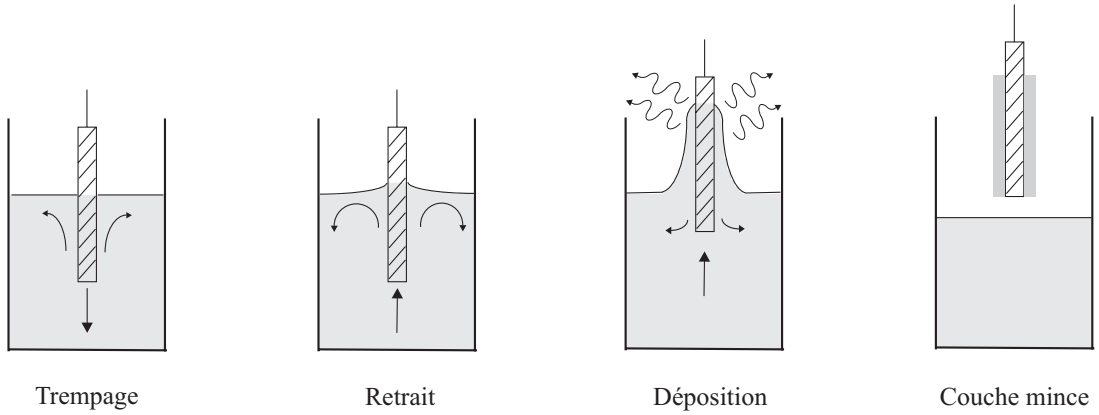


FIG. II.12 – *Les différentes étapes de la technique dip-coating (trempage-retrait).*

La figure II.13 montre tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simul-

tanément lors de la remontée. Il s'agit de changements structuraux du film déposé par le drainage de la solution, l'évaporation des solvants, la condensation et les forces capillaires. L'évaporation des solvants provoque un rapprochement des monomères facilitant ainsi la polycondensation et le passage à l'état gel. La phase de gélification est beaucoup plus rapide que dans le cas de la formation de gels massifs : on exprime les temps en secondes plutôt qu'en jours ou même en mois.

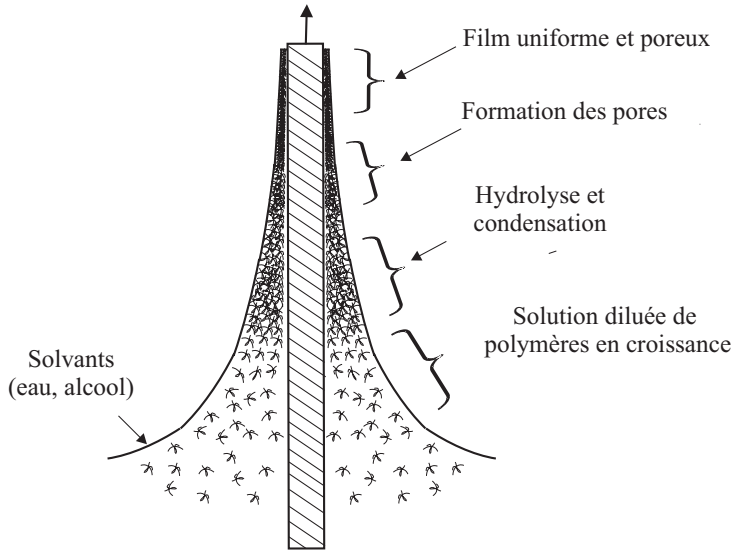


FIG. II.13 – *Schéma de la formation de la couche lors du retrait du substrat. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément. (source [1, 2])*

Dépôt Pour effectuer le dépôt, on place l'échantillon au dessus du bécher en téflon rempli du « sol ». Contrairement à la figure II.12, on fixe soigneusement le substrat sur une pince, et c'est le bécher qui est mobile. Le potentiomètre pilotant le moteur nous permet d'ajuster la vitesse de tirage de 1 cm/min à $8,2$ cm/min. Une fois le substrat immergé, on le laisse 30 secondes à l'arrêt afin de stabiliser la surface du sol. Cette précaution évite la formation de stries lors du tirage engendrées par le liquide en mouvement (vaguelettes). Après cette attente, la remontée peut être amorcée et la gélification a lieu.

L'ensemble de ces opérations est effectué sous une cloche en plexiglas pour éviter la contamination des couches par les poussières extérieures.

Épaisseur Différents travaux ont été effectués pour étudier les paramètres influençant l'épaisseur des couches dont deux d'entre eux ont retenus notre attention. Tout d'abord, d'après une première étude [67], l'épaisseur est conditionnée par les paramètres suivants : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, et le gradient de tension de surface. Ainsi, il est possible de s'affranchir sous des conditions données de l'influence de certains paramètres.

Lorsque la viscosité du liquide et la vitesse de retrait du substrat sont assez élevées pour abaisser le rayon de courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h, est donnée par la relation suivante [85, 86] :

$$h = c\left(\frac{\eta U}{\rho g}\right)^{1/2} \tag{II.6}$$

avec

- c une constante, elle égale à $0,8$ pour un liquide considéré comme newtonien.
- η la viscosité du sol en $Kg.m^{-1}.s^{-1}$.
- U la vitesse de tirage en $m.s^{-1}$.
- ρ la densité de la solution en $Kg.m^{-3}$.
- g la constante de gravité en $N.Kg^{-1}$.

Dans le cas contraire où la viscosité et la vitesse de tirage du substrat ne permettent pas de s'affranchir du rayon de courbure de ménisque (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv}. L'épaisseur est alors donnée par la relation de Landau et Levich [2] :

$$h = c\frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6}\sqrt{\rho g}} \tag{II.7}$$

Ces deux relations montrent que nous pouvons ajuster l'épaisseur du film déposé en modifiant la vitesse de tirage du substrat. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la viscosité et ainsi abaisser la quantité de matière emportée par le liquide.

Dépôt sous champ magnétique Dans le cas de couches minces dopées, le dispositif « dip-coating », détaillé ci-dessus, est couplé avec un électro-aimant pour se donner la possibilité d'orienter les nanoparticules au sein de la matrice SiO_2/ZrO_2. Il est illustré sur la figure II.14.

Pour orienter les nanoparticules dans la matrice SiO_2/ZrO_2 et, éventuellement, créer une anisotropie permanente, la finalisation du sol doit se faire sous champ magnétique. Or, dans notre cas de couche mince sol-gel hybride, celle-ci a lieu lors du tirage de la couche et lors du traitement sous lumière ultrat violet. Pour cela, nous avons utilisé une machine de tirage spécifique, afin de placer le bêcher contenant le sol au centre de l'entrefer d'un électro-aimant. Le dispositif est conçu de façon à ce que la couche déposée reste entièrement sous l'influence du champ. L'amplitude du champ appliqué peut atteindre 7000 Oe ($0,7$ T).

Deux types d'orientation de champ peuvent être obtenus : soit parallèle au plan du substrat, soit perpendiculaire. Une fois la couche déposée, celle-ci reste pendant la durée

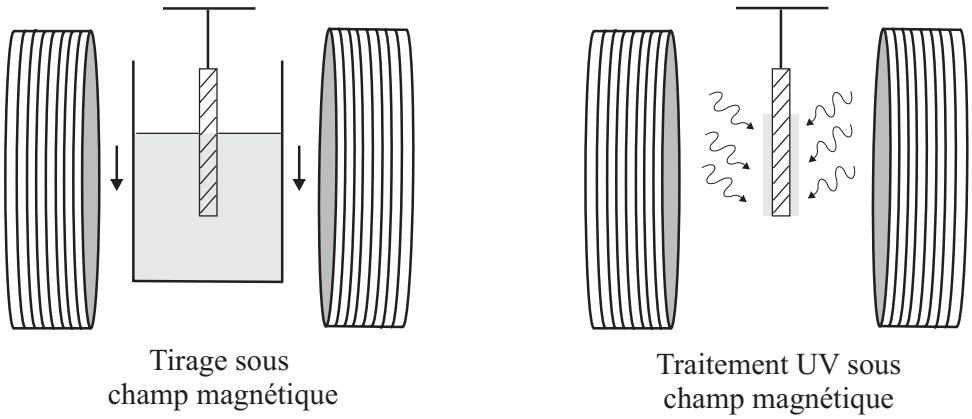


FIG. II.14 – *Le dispositif du dépôt et du traitement sous champ magnétique.*

du traitement UV sous l'influence du champ.

La dernière étape de l'élaboration des couches correspond aux traitements appliqués.

II.1.5 Traitement des couches minces

Les couches minces, une fois déposées, subissent deux types de traitements : un traitement thermique et un traitement sous lumière ultraviolet.

II.1.5.1 Traitement thermique

Le recuit des couches minces a pour rôle d'éliminer par évaporation les solvants piégés dans le film. Il favorise également la densification de la couche par concentration de la structure et l'homogénéité de l'état de surface. Pour cela, nous disposons d'une étuve qui nous permet de recuire l'échantillon à une température relativement basse variant de 20 à 120 $°C$, pendant une durée de 0 à 2 heures. Une étude sur l'influence de la température et du temps du recuit sur les paramètres optogéométriques et la biréfringence modale a été menée (voir paragraphe III.2.5). Suite au traitement thermique nous procédons à un traitement sous irradiation ultraviolet car les précurseurs utilisés sont photopolymérisables.

II.1.5.2 Traitement UV

Le traitement UV est à l'origine de la formation du réseau organique au sein de la matrice SiO_2/ZrO_2. En effet, l'exposition sous une lampe UV enclenche la conversion des doubles liaisons $C = C$ en simple liaison $-C - C-$. La formation de la chaîne carbonée (reseau organique) passe par trois phases :

– La première phase est la phase d'amorçage : elle correspond à la décomposition du photoamorceur (photoinitiateur) introduit en fin de synthèse selon le processus

II.15 :

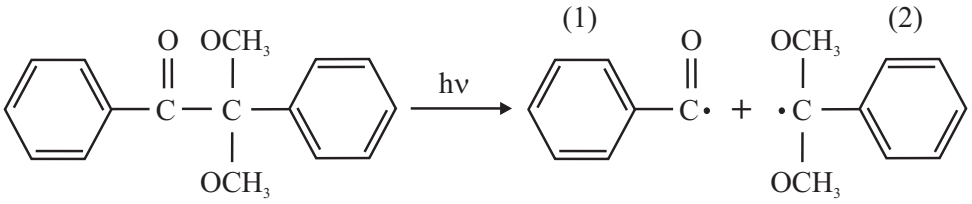


FIG. II.15 – *Décomposition du photoinitiateur sous l'effet de l'insolation UV. Le second radical est à l'origine du déclenchement de la conversion en liaison simple.*

Le rayonnement UV déclenche le début de la polymérisation en provoquant la rupture de la liaison $C-C$ en donnant lieu à deux radicaux libres (1) et (2) [87].

- La seconde phase est l'initiation : les radicaux notés (1), issus de la décomposition de l'amorceur, peuvent alors initier la réaction de polymérisation dans le gel. Ils attaquent les divers groupements polymérisables en provoquant une rupture des liaisons $C=C$. Cette rupture s'accompagne d'une formation de nouveaux radicaux libres qui sont synonymes de création de centres actifs. Les seconds radicaux, (2), ont tendance à se recombiner entre eux.
- La troisième phase est la propagation et la terminaison : les radicaux déjà formés sont alors capables de transférer leur électron. Elle correspond donc à la propagation du centre actif à d'autres monomères polymérisables. Enfin, tous les radicaux se combinent pour former une chaîne carbonée.

  Ces deux dernières phases sont illustrées sur la figure II.16.

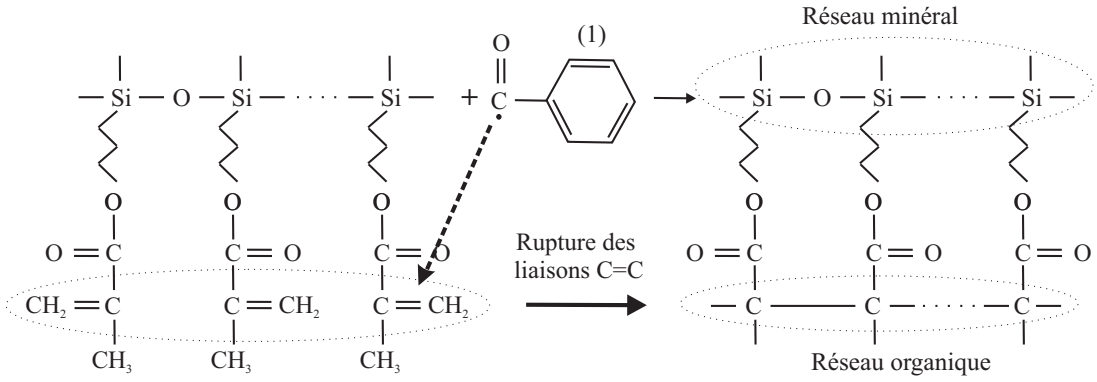


FIG. II.16 – *Présentation illustrative de la réaction de polymérisation du réseau organique au sein de la matrice sol-gel.*

Cette figure montre le rôle du photoinitiateur dans le déclenchement de la formation du réseau organique -C-C- au sein de la matrice sol-gel. Pour l'alcoxyde de zirconium complexé et hydrolysé, les réactions aboutissant à la formation de la chaîne carbonée sont identiques.

Pour réaliser le traitement UV, nous avons à notre disposition deux différentes lampes :

- Une lampe Oriel instrument à spectre continu. La densité de puissance de cette lampe est de 1000 mW/cm^2, elle permet un traitement appelé « dur ».
- Une lampe faible puissance (1 mW/cm^2) permettant des travaux séparément à deux différentes longueur d'onde : 365 nm et 254 nm. Cette lampe permet un traitement dit « doux ».

Dans cette partie, la procédure d'élaboration de films minces par voie sol-gel a été décrite de la synthèse du sol jusqu'au traitement apporté à la couche, en passant par le dépôt. Nous avons mis en évidence les paramètres d'élaboration les plus importants pour la conception d'un guide d'onde plan (vitesse de tirage, viscosité du sol, traitement thermique et exposition UV).

La partie suivante sera consacrée à la présentation des techniques de caractérisation utilisées pour étudier et caractériser les couches minces élaborées suivant le protocole de synthèse détaillé ci-dessus.

II.2 Techniques de caractérisation

L'étude des potentialités de nos couches minces dopées nécessite une connaissance approfondie de leurs caractéristiques. Il s'agit donc de déterminer des propriétés telles que l'indice de la couche et son profil associé, l'épaisseur, la biréfringence, l'atténuation et la rotation Faraday. Pour cela, cette partie consiste à expliquer les différentes techniques de caractérisation dont dispose le laboratoire, pour mesurer ces différentes propriétés.

Intéressons nous tout d'abord à l'excitation de modes guidés.

II.2.1 Excitation de modes guidés

Dans ce paragraphe, nous présentons les trois techniques les plus couramment utilisées pour injecter de la lumière dans une couche mince guidante.

II.2.1.1 Injection par la tranche

Le principe de l'injection par la tranche est schématisé sur la figure II.17. Le faisceau lumineux est injecté sur la face d'entrée du guide d'onde planaire, au moyen d'un objectif de microscope. Le faisceau peut provenir d'un laser, d'une fibre optique ou d'un autre guide [88].

Le banc de couplage par la tranche, développé au laboratoire, est illustré sur la figure II.18. Il est constitué d'une source laser, d'un objectif et d'un support permettant de fixer la couche sur un plateau équipé d'un système de positionnement. Couplé à une caméra

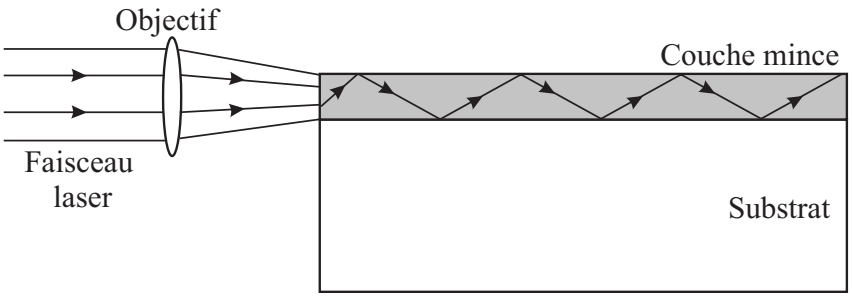


FIG. II.17 – *Injection de lumière par la tranche, dans une couche mince.*

CCD, ce dispositif permet de visualiser le trait de guidage et de déterminer le coefficient d'atténuation dans la couche.

La mise en œuvre d'une telle technique nécessite une bonne stabilité du plateau et un alignement très précis des éléments constituant le banc optique. Dans le cas général, un polissage de très bonne qualité de la face d'entrée sans détérioration du guide est nécessaire pour assurer une meilleure efficacité de couplage. Cette étape de polissage étant impossible à mener avec les guides sol-gel, l'application de cette technique d'injection leur est possible si, au préalable, les guides ont subi une préparation particulière : dépôts successifs de deux couches 10 : 1 : 1 et 10 : 3 : 3 (voir paragraphe II.1.3) sur un substrat de silicium suivi par un clivage selon un plan cristallin du silicium. La première couche joue donc le rôle de substrat et l'injection de la lumière se fait dans la deuxième couche, dont la composition est 10 : 3 : 3 car $n(10 : 3 : 3) \geq n(10 : 1 : 1)$.

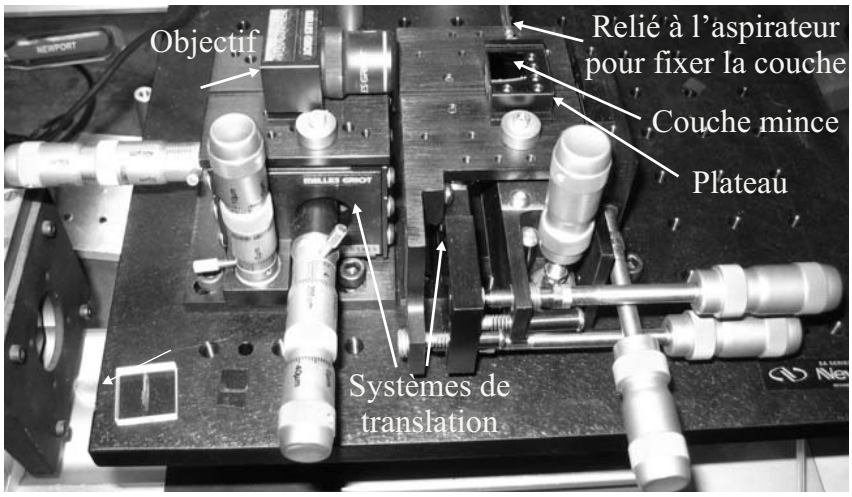


FIG. II.18 – *Photo du banc de couplage par tranche réalisé au laboratoire.*

Contrairement aux techniques suivantes, cette technique a l'inconvénient de ne pas être sélective aux modes et de présenter une perte de couplage relativement grande.

II.2.1.2 Couplage par réseau

L'utilisation de cette technique nécessite la gravure d'un réseau périodique à la surface du guide à étudier (Figure II.19).

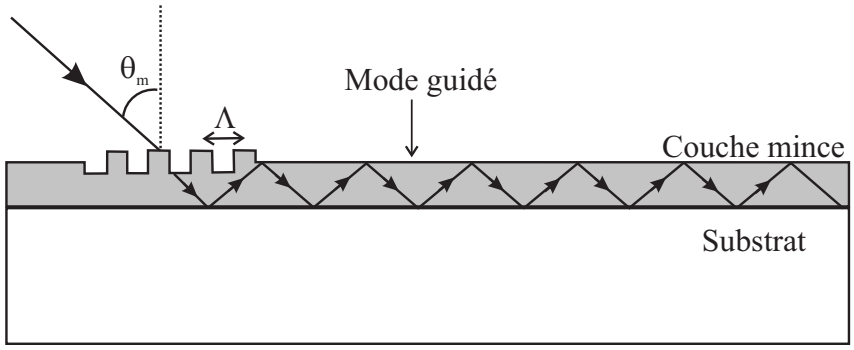


FIG. II.19 – *Illustration du couplage par réseau.* Λ *est le pas du réseau et* $theta_m$ *est l'angle d'incidence.*

Une onde lumineuse incidente inclinée d'un angle θ_m par rapport à la normale, est diffractée par le réseau sur un ou plusieurs ordres, et peut être couplée à des modes guidés [89]. Pour cela, il faut respecter la condition d'accord de phase suivante :

$$\beta_m = \frac{2\pi}{\lambda} \sin\theta_m + \frac{2\pi l}{\Lambda} \tag{II.8}$$

où l est le numéro d'ordre diffracté, λ la longueur d'onde lumineuse, Λ le pas du réseau, β_m la constante de propagation du mode guidé et θ_m l'angle d'incidence. Cette condition d'accord de phase, obtenue par conservation de la composante tangentielle des vecteurs d'onde, est tout à fait similaire à celle évoquée à propos de la conversion magnéto-optique TE-TM (paragraphe I.2.2). C'est une condition générale du couplage de mode : pour obtenir un rendement efficace, les modes doivent posséder la même constante de propagation [30].

Cette condition d'accord de phase rend cette technique de couplage sélective. On choisit le mode à exciter en faisant varier l'angle θ_m. Par contre, l'utilisation du réseau en coupleur nécessite une étape technologique pour sa réalisation. Cette étape de micro-structuration n'est pas forcément simple à mener.

Le couplage par prisme ne présente pas cet inconvénient et constitue la méthode la plus simple pour injecter de la lumière dans un guide planaire [90, 91].

II.2.1.3 Couplage par prisme

Cette technique est couramment utilisée lors de ce travail de thèse car elle la plus appropriée aux guides d'ondes planaires. Comme le schématise la figure II.20, son principe

consiste à placer un prisme d'indice n_p supérieur à l'indice de la couche mince, sur la surface de celle-ci.

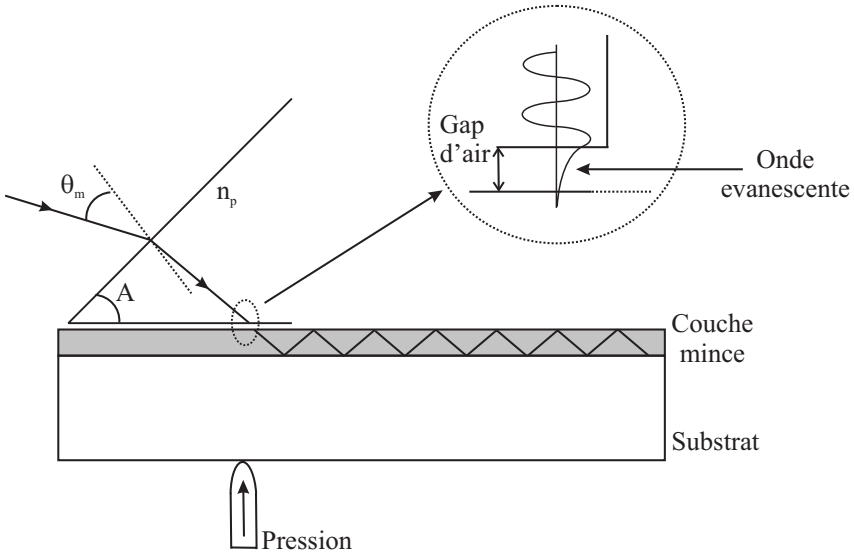


FIG. II.20 – *Illustration du couplage par prisme. A et n_p sont respectivement l'angle et l'indice du prisme.*

Un faisceau laser, incliné d'un angle θ_m par rapport à la normale à la face d'entrée, est envoyé sur le prisme. L'angle d'incidence est réglé de façon à être en réflexion totale sur la base. En ce point est créée, dans le gap d'air entre le prisme et la couche, une onde évanescente. Sous condition d'accord de phase, cette onde peut exciter un mode guidé et, ainsi, créer un transfert d'énergie de l'onde incidente vers le mode guidé [92, 90]. Pour obtenir un gap d'air suffisamment faible, et optimiser le couplage, une pression est appliquée sur la face arrière du substrat. Dans cette configuration, la condition d'accord s'écrit :

$$N_m = n_p \sin\left(A + \arcsin\left(\frac{\sin\theta_m}{n_p}\right)\right) \tag{II.9}$$

où N_m est l'indice effectif du mode guidé, A et n_p sont respectivement l'angle et l'indice du prisme.

Pour obtenir cette relation, il faut également appliquer la conservation de la composante tangentielle des vecteurs d'onde à l'interface prisme-couche, puis utiliser les lois de la réfraction à l'intérieur du prisme. Les angles θ_m, qui réalisent cet accord de phase, sont appelés *angles synchrones*.

La technique de couplage par prisme a l'avantage par rapport à celles présentées ci dessus d'être sélective, non destructive et non localisée (injection de la lumière en un point quelconque du guide). Elle permet d'obtenir une meilleure efficacité de couplage qui peut atteindre 95% [93].

Deux géométries de prisme, présentées dans la figure II.21, ont été adoptées selon la caractérisation recherchée :

- un prisme isocèle qui constitue la base de la spectroscopie de lignes noires. Par une réflexion à sa base du faisceau convergent incident, il permet de repérer les traits noires qui correspondent aux modes guidés (voir paragraphe II.2.2).
- un prisme droit (ou un demi-prisme) qui est souvent utilisé dans le montage permettant de mesurer l'atténuation ou de déterminer la qualité optique du guide. Il permet l'injection de la lumière qui se propage le long du guide. Il est parfois accompagné par un autre demi-prisme pour découpler la lumière.

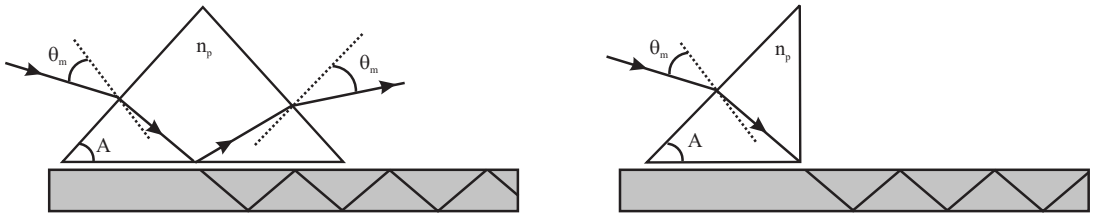


FIG. II.21 – *Représentation de deux géométries du prisme utilisées lors de la caractérisation.*

Après avoir passé en revue les différentes techniques d'injection de la lumière dans un guide d'onde planaire, nous présentons ci-dessous la technique « M-lines » basée sur le couplage par prisme et permettant d'aboutir aux propriétés optogéométiques des guides d'onde.

II.2.2 Spectroscopie des lignes noires (M-lines)

Parmi les différentes techniques mises au point pour caractériser les couches minces, nous avons employé lors de ce travail la spectroscopie des lignes noires pour accéder aux propriétés optogéométriques des couches minces car elle présente l'avantage d'être simple, efficace, précise, non destructive et facile à mettre en oeuvre [91, 92, 94].

Détaillons tout d'abord son principe et le banc expérimental associé, avant de présenter les étapes aboutissant à la détermination de l'indice, l'épaisseur du guide et la reconstruction du profil d'indice.

II.2.2.1 Principe

Son principe est basé sur le couplage par prisme. Il consiste donc à focaliser un faisceau lumineux, après une réfraction au niveau de la face d'entrée, sur la base d'un prisme isocèle, d'indice n_p, en contact avec la surface du guide à étudier. Par une pression exercée sur la face arrière du substrat, quelques rayons incidents réalisent un couplage avec les modes

guidés. Ils se trouvent à des angles bien précis par rapport à la normale appelés *angles synchrones*. Ces angles vérifient la condition d'accord de phase (voir II.2.1.3). Ces couplages, pour ces incidences particulières, apparaissent comme des « manques de lumière » dans le faisceau réfléchi. Ainsi, nous visualisons, sur un écran, une tâche lumineuse striée de lignes sombres appelées M-lines et correspondant à des modes guidés. La mesure des angles θ_m correspondants aux lignes noires permet de calculer les valeurs d'indice effectif des modes guidés au travers de la relation II.9, que nous rappelons ci dessous :

$$N_m = n_p \sin\left(A + \arcsin\left(\frac{\sin\theta_m}{n_p}\right)\right)$$

II.2.2.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est constitué d'une source lumineuse qui peut être une lampe blanche équipée par un monochromateur dont la longueur est ajustable dans la gamme $470 - 820\ nm$, ou des diodes lasers qui émettent ponctuellement à 820, 980, 1320, 1550 nm. Ensuite, un objectif permet de focaliser le faisceau sur un diffuseur. Le diffuseur est constitué d'une feuille de papier calque montée sur un support tournant. Les grains de la feuille de calque en rotation, diffusent de manière aléatoire le faisceau, ce qui permet d'atténuer le « speckle » du laser et obtenir, sur l'écran de sortie, un cercle lumineux uniforme. Le faisceau élargi est ensuite collimaté et focalisé sur le prisme au moyen de deux lentilles entre lesquelles nous intercalons un polariseur et un réticule. Le polariseur a pour rôle de sélectionner le type de mode : TE ou TM, tandis que le réticule permet de repérer la normale au prisme et de mesurer les angles correspondants aux lignes noires.

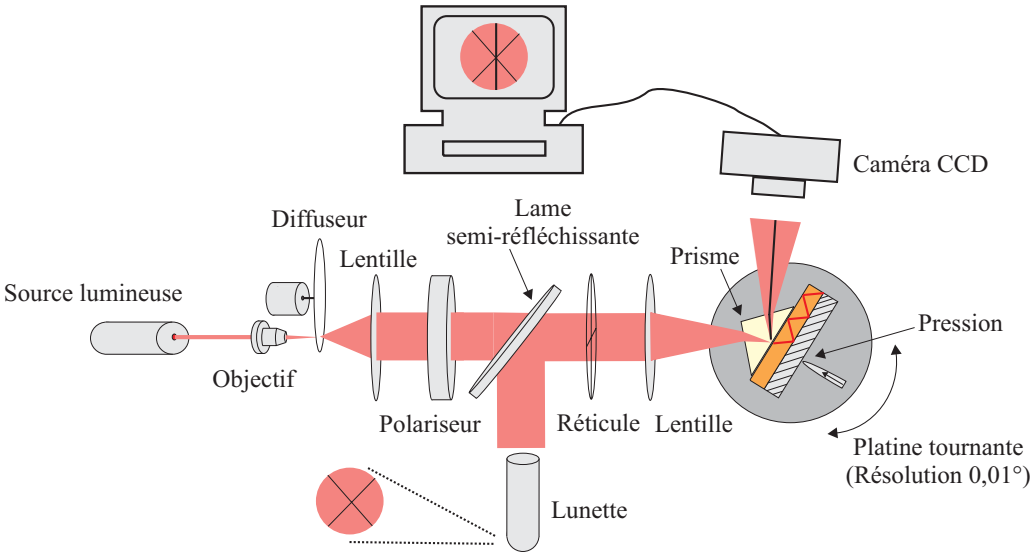


FIG. II.22 – *Banc de mesure de spectroscopie de lignes noires. Un faisceau convergent de lumière éclaire le prisme. Il y a couplage ce qui apparaît comme une ligne noire sur l'écran.*

Le prisme, la couche mince et le dispositif de pression sont montés sur un plateau tour-

nant (équipé de translateurs dans toutes les directions) dont la rotation permet d'aligner le réticule avec une ligne noire et ainsi de déterminer l'angle correspondant. La résolution angulaire de la rotation est $0,01°$, donnant un niveau de précision d'environ $\pm 10^{-4}$ sur l'indice effectif.

Le montage utilise un prisme de $LaSF35$ dont l'angle, mesuré par une méthode d'autocollimation, prend la valeur : $A = 45,30° \pm 0,01°$. Ce matériau isotrope présente un indice : $n_p = 2,014$ à la longueur d'onde $\lambda = 632,8\ nm$. Cette valeur est supérieure à l'indice moyen des couches que nous caractérisons (de l'ordre de $1,5$ à $\lambda = 633\ nm$) et autorise donc son utilisation ici.

II.2.2.3 Calcul d'indice et d'épaisseur

La mesure des indices effectifs d'un guide planaire à saut d'indice peut servir à la détermination de son indice n et épaisseur h. En effet, la constante de propagation d'un mode $\beta_m = kN_m$ est liée à ces deux éléments par les équations des modes guidés détaillées au chapitre I (relations I.16 et I.17). Ce sont des relations de la forme :

$$F(n_s, N_m, \lambda, h, n_g, m) = 0 \tag{II.10}$$

où les seules inconnues sont l'indice n_g et l'épaisseur h de la couche mince. Les autres paramètres sont supposés connus (n_s, λ) où déterminés expérimentalement (m, N_m). La détermination des paramètres n et h consiste donc à inverser les relations II.10. Cependant, cette inversion ne peut se faire analytiquement, vu la forme des équations I.16 et I.17. Il est nécessaire de faire appel aux méthodes numériques.

Un programme, inspiré par le calcul détaillé par Ulrich et Torge [91], a été développé au laboratoire [13]. Il traite séparément les deux équations modales pour mettre en évidence une éventuelle anisotropie. Deux cas se présentent :

- Le guide supporte deux modes. Le problème se résume à un système à deux équations et deux inconnues, dont la résolution fait appel à un processus itératif sur une suite convergente [91, 95].
- Le guide est multimode, ce qui conduit à un système surdéterminé. Le programme effectue, alors, un calcul d'optimisation : les valeurs de n_g et h calculés sont celles qui minimisent l'erreur quadratique notée $\sigma(n_g, h)$:

$$\sigma(n_g, h) = \sum_{m=0}^{M} \left(N_{th}^m(n_g, h) - N_{exp}^m\right)^2 \tag{II.11}$$

  L'étape de minimisation a été programmée en utilisant une méthode du gradient [91] ou de Levenberg-Marquardt, la seconde étant réputée pour son efficacité dans l'optimisation de sommes de carrés [96].

Cette méthode d'inversion permet d'obtenir une précision de quelques 10^{-3} sur l'indice, et de l'ordre de 10 nm sur l'épaisseur [88, 97]. Cependant, il convient de préciser que la résolution est basée sur l'hypothèse d'un guide plan isotrope à saut d'indice. Ainsi, toute déviance du guide expérimental, par rapport à ce modèle, risque d'entraîner des incohérences dans les résultats. Pour cela, nous avons associé la possibilité de reconstruire le profil d'indice par la méthode WKB inverse.

Il existe également d'autres méthodes basées sur une approche neuronale permettant la résolution du même problème inverse et de déterminer l'indice et l'épaisseur de la couche mince [98].

II.2.2.4 Reconstruction du profil d'indice

Une fois les indices effectifs mesurés, le profil peut être reconstruit en utilisant la méthode WKB inverse [99, 100, 101]. Le principe de cette méthode consiste à déterminer, pour chaque valeur de l'indice effectif N_m, la composante de profondeur du guide x_m appelée « point tournant » comme le montre la figure II.23. A chaque « point tournant », on a $N_m = n(x_m)$.

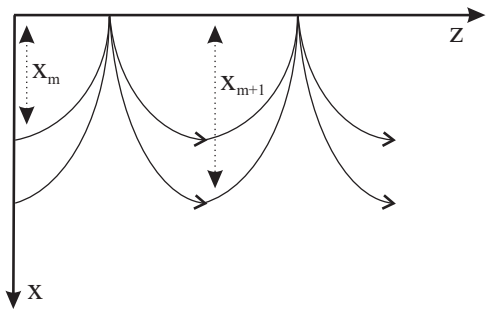


FIG. II.23 – *Présentation de la propagation de la lumière dans le film d'un guide à gradient d'indice. Les points tournants x_m sont les profondeurs correspondant aux indices effectifs N_m.*

Ainsi, le tracé de l'ensemble des couples $(N_m; x_m)$ donne une allure du profil d'indice $n(x)$.

Calcul de x_m Dans le cas d'un guide d'onde à gradient d'indice, nous avons montré au paragraphe I.2.1.2 que l'équation de dispersion se met sous la forme suivante :

$$\int_0^{x_m} \sqrt{k^2 n_g^2(x) - \beta^2} dx = \frac{\pi}{4} - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2 n_a^2}{k^2 n_0^2 - \beta_{TE}^2}}\right] + m\pi$$

En supposant que l'interface air-guide est assimilé à une paroi parfaitement réfléchissante ($n_a \ll N_m < n_g$), cette expression s'écrit [102, 103] :

$$\int_0^{x_m} \sqrt{n_g^2(x) - N_m^2}dx = \frac{4m-1}{8} \tag{II.12}$$

où N_m et x_m sont respectivement l'indice effectif et la profondeur du point tournant du mode TE_m.

L'objectif étant de déterminer les valeurs x_m, il faut résoudre l'intégrale dans l'expression II.12. Pour cela, nous utilisons comme expression du profil d'indice son interpolation linéaire entre deux points tournant, comme le schématise la figure II.24.

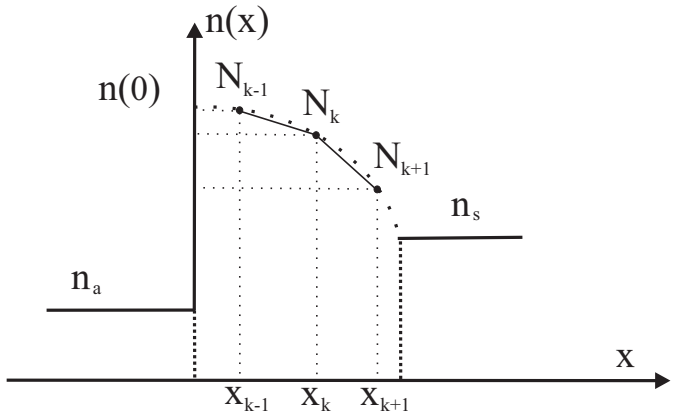


FIG. II.24 – *Exemple de profil à gradient d'indice avec son interpolation linéaire entre chaque point tournant consécutif.*

L'expression de l'indice s'écrit donc [103, 102] :

$$n_g(x) = N_k + \frac{x_k - x}{x_k - x_{k-1}}(N_{k-1} - N_k) \quad x_{k-1} \leq x \leq x_k \tag{II.13}$$

Avec cette hypothèse, l'expression II.12 se transforme en une équation de récurrence II.14

$$x_m = x_{m-1} + \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{N_{m-1} + 3N_m}} \frac{1}{\sqrt{N_{m-1} - N_m}} \left(\frac{4m-1}{8} - S \right) \tag{II.14}$$

Avec

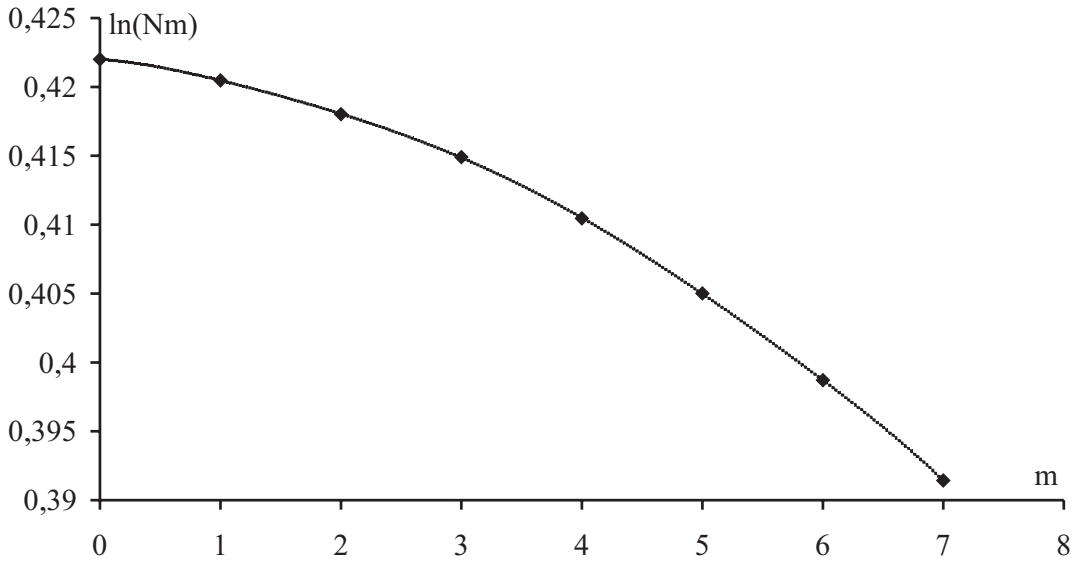
$$S = \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{m-1} \left(\frac{N_{k-1} + N_k}{2} + N_m \right)^{1/2} \left(\frac{x_k - x_{k-1}}{N_{k-1} - N_k} \right) \left[(N_{k-1} - N_m)^{3/2} - (N_k - N_m)^{3/2} \right]$$

avec $m = 2, 3...M$, où M est l'ordre du dernier mode.

La résolution analytique de cette équation de récurrence est très difficile. Nous avons donc écrit un programme en C++ permettant, à chaque valeur de l'indice effectif, de calculer la valeur x_m de la profondeur correspondante et de tracer le profil d'indice $n(x)$.

Par contre, il est évident que la méthode W.K.B inverse exige la connaissance l'indice d'ordre zéro dite $n(0)$ « indice à la surface ». Cette valeur est donc à choisir correctement.

Indice à la surface La détermination par calcul direct de la valeur exacte de l'indice à la surface est compliquée. Dans ce but, plusieurs méthodes itératives ont été développées dans la littérature [103, 102, 100, 104]. L'une de ces méthodes, celle que nous avons choisie [104], consiste à tracer la courbe de l'indice effectif $ln(N_m)$ en fonction de l'ordre de mode m, comme le montre la figure II.25.



,

FIG. II.25 – *Représentation du logarithme des indices effectifs en fonction de l'ordre de mode, avec l'ajustement polynomial correspondant. Les N_m sont déterminés à la longueur d'onde $\lambda = 633\ nm$.*

Cette courbe est modélisée par une fonction polynomiale sous la forme :

$$ln(N_m) = \sum_{i=0}^{M} a_i m^i \qquad m \in [1; M] \tag{II.15}$$

Tout d'abord, il faut calculer les coefficients a_i de ce polynôme en résolvant le système de M équations à M inconnus déduit de l'expression II.15. L'indice à la surface $n(0)$ est ensuite extrapolé à partir de l'équation polynomiale pour la valeur $m = 1/4$ [104].

Un exemple du profil est illustré sur la figure II.26. Ce profil est plutôt à gradient d'indice. Il correpond à un guide d'onde multimode constitué d'une couche mince sol-gel hybride, d'indice de réfraction de l'ordre $1,535$ et d'épaisseur autour de $13,7\ \mu m$, déposée sur un substrat pyrex.

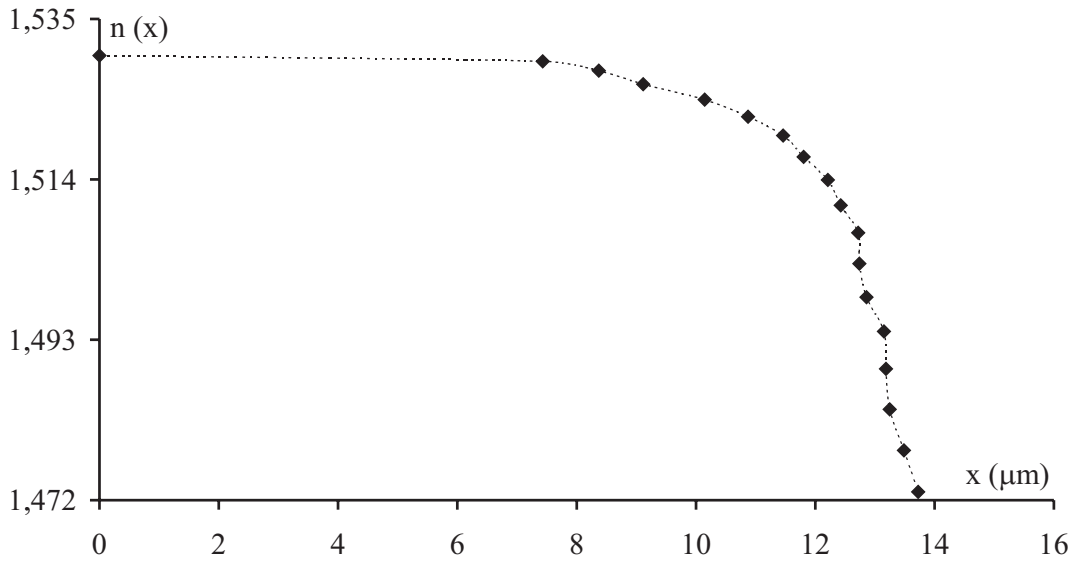


FIG. II.26 – *Profil d'indice reconstruit par la méthode de IWKB. Il s'agit d'un guide d'onde de* $1,535$ *d'indice de réfraction et d'épaisseur* $13,7$ μm.

II.2.2.5 Détermination de la biréfringence modale

La biréfringence modale constitue une limitation majeure pour réaliser la conversion de mode TE-TM en configuration guidée (voir paragraphe I.2.2). Elle résulte de la combinaison de la biréfringence de mode géométrique inhérente à toute guide planaire isotrope, $\Delta N_{géo}$, et la biréfringence intrinsèque au matériau, Δn_i :

$$\Delta N = \Delta N_{géo} + \Delta n_i$$

Comme nous l'avons précisé ci-dessus, la spectroscopie des lignes noires permet de mesurer les indices effectifs des modes propagatifs, par une mesure angulaire. Ainsi, le polariseur placé dans le faisceau incident permet de sélectionner le type de polarisation : TE ou TM (voir figure II.22) pour lesquelles correspondant les indices effectifs N_{TE_m} et N_{TM_m}. La biréfringence modale est ensuite donnée par la relation : $\Delta N_m = N_{TE_m} - N_{TM_m}$.

Pour réduire cette biréfringence et ensuite optimiser le taux maximal, R_M, de conversion TE-TM, une étude approfondie sur ces compositions et les paramètres qui contribuent à leurs existences est indispensable.

Biréfringence géométrique $\Delta N_{géo}$ La biréfringence géométrique $\Delta N_{géo}$ du guide d'onde planaire isotrope, comme nous l'avons définie au paragraphe I.2.1.2, trouve son origine dans la forme géométrique du guide. Une fois que l'indice, n_g, et l'épaisseur, h, du guide sont déterminés (voir paragraphe II.2.2.3), elle est calculée par une résolution

directe des équations de dispersion I.16 et I.17 que nous rappelons ici :

$$h\sqrt{k^2n_g^2-\beta_{TE}^2}-\arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2-k^2n_a^2}{k^2n_g^2-\beta_{TE}^2}}\right]-\arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2-k^2n_s^2}{k^2n_g^2-\beta_{TE}^2}}\right]=m\pi$$

$$h\sqrt{k^2n_g^2-\beta_{TM}^2}-\arctan\left[\frac{n_g^2}{n_a^2}\sqrt{\frac{\beta_{TM}^2-k^2n_a^2}{k^2n_g^2-\beta_{TM}^2}}\right]-\arctan\left[\frac{n_g^2}{n_s^2}\sqrt{\frac{\beta_{TM}^2-k^2n_s^2}{k^2n_g^2-\beta_{TM}^2}}\right]=m\pi$$

m est le numéro du mode et n_a est l'indice de l'air ($n_a = 1$).

Cette biréfringence géométrique est directement liée à l'épaisseur de la couche mince, à l'écart d'indice entre n_g et n_a et n_s, et à la longueur d'onde de travail. Cette dépendance sera détaillée au cours du chapitre suivant.

Biréfringence intrinsèque Δn_i L'anisotropie linéaire d'un matériau se traduit par la dépendance de l'indice de réfraction en fonction de la direction de propagation d'une onde lumineuse. Ainsi, pour chaque direction donnée, deux états de polarisation distincts peuvent se propager sans altération, chacun ayant un indice propre. Le tenseur diélectrique pour un milieu anisotrope s'écrit donc :

$$\varepsilon=\begin{pmatrix}\varepsilon_x & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_y & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_z\end{pmatrix} \tag{II.16}$$

Dans le cas des couches minces non dopées élaborées par voie sol-gel hybride, cette anisotropie (autrement nommée biréfringence intrinsèque) trouve son origine dans les contraintes résiduelles au sein de la matrice SiO_2/ZrO_2. Elle est directement influencée par les traitements thermique et UV. Nous verrons plus tard (au paragraphe IV.4.1) que si les couches sont constituées d'une matrice sol-gel dopée par des nanoparticules magnétiques, une biréfringence magnéto-induite Δn_p peut s'ajouter à la précédente. Elle est due à l'orientation des particules au sein de la matrice sous l'influence d'un champ magnétique appliqué durant la gélification.

L'étude de l'anisotropie dans le plan *xoy* fait appel à la propagation guidée (voir figure II.27) et aux résultats de *M*-lines. En effet, le calcul effectué séparément pour les modes de polarisation distinctes TE et TM permet d'aboutir à deux indices n_{TE} et n_{TM}, à partir des indices effectifs N_{TE_m} et N_{TM_m}. Dans le cas où le matériau constituant la couche mince est isotrope, ces deux indices sont égaux. Par contre, si le matériau présente une anisotropie linéaire, leur valeur peut être différente.

Fréquemment, pour une couche mince, l'indice de réfraction pour une polarisation contenue dans la plan de la couche ($n_{//}$) est différent de celui d'une polarisation transverse à ce plan ($n_\perp$). Appliqué au cas de la présentation de la figure II.27, cela signifie :($n_y =$

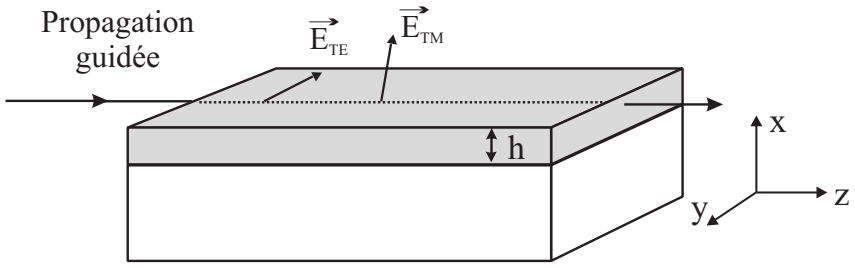


FIG. II.27 – *Représentation de la propagation guidée de l'onde. Deux modes de propagation possibles : TE et TM*

$n_z) \neq n_x$. Dans une telle situation, les équations (I.16, I.17) de propagation des modes se propageant selon O_z se ré-écrivent :

$$h\sqrt{k^2n_y^2 - \beta_{TE}^2} - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2n_a^2}{k^2n_y^2 - \beta_{TE}^2}}\right] - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2n_s^2}{k^2n_y^2 - \beta_{TE}^2}}\right] = m\pi \qquad \text{(II.17)}$$

$$h\frac{n_y}{n_x}\sqrt{k^2n_x^2 - \beta_{TM}^2} - \arctan\left[\frac{n_yn_x}{n_a^2}\sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2n_a^2}{k^2n_x^2 - \beta_{TM}^2}}\right] - \arctan\left[\frac{n_yn_x}{n_s^2}\sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2n_s^2}{k^2n_x^2 - \beta_{TM}^2}}\right] = m\pi \qquad \text{(II.18)}$$

La propagation des modes TE est lié à l'indice n_y et celle des modes TM à l'indice n_x. La biréfringence $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$ représente, donc, l'anisotropie du matériau $\Delta n_i = n_{//} - n_{\perp}$.

Ainsi, tout en restant sur un modèle isotrope, le fait de traiter séparément le cas des modes TE et TM permet de détecter une éventuelle anisotropie.

Une autre technique basée sur le principe de couplage par prisme permet une caractérisation complémentaire des couches minces. Il s'agit de la technique de diffusion en surface.

II.2.3 Technique de diffusion en surface

Parmi les différentes techniques expérimentales [105] permettant d'accéder aux propriétés optiques des couches minces telles que les pertes de propagation, la technique de diffusion en surface a attiré notre attention. C'est une technique simple et facile à mettre en œuvre. De plus, elle permet de mesurer la biréfringence modale.

Son principe consiste à collecter et analyser l'intensité lumineuse diffusée en surface de la couche. L'injection de la lumière est réalisée par l'intermédiaire d'un prisme à angle droit (voir paragraphe II.2.1.3). Elle est ensuite captée au moyen d'une fibre à grande ouverture [106], d'un « paquet » de fibres [105], d'un appareil photo [107] ou d'une caméra CCD.

Selon la caractérisation, deux dispositifs expérimentaux sont utilisés au cours de ce

travail :

- le premier est équipé d'une caméra CCD placée en face de la couche mince (voir figure II.28). Il permet d'aboutir à l'atténuation de la propagation de la lumière dans les couches minces.
- dans le deuxième, la caméra CCD est placée à 45° par rapport au plan de la couche ce qui permet de déterminer la biréfringence modale avec une meilleure précision.

II.2.3.1 Mesure de l'atténuation

Dans le paragraphe I.2.1 du premier chapitre, nous avons détaillé le cas idéal d'un guide d'onde isotrope et sans perte. Dans ces conditions, nous avons présenté le champ électrique des modes sous la forme : $\overrightarrow{E}(x,y,z) = \overrightarrow{E}(x)e^{j\beta z}$, où β est la constante de propagation réelle.

En réalité, le problème est beaucoup plus complexe étant donné les différents phénomènes qui peuvent affecter la propagation de la lumière dans un guide d'onde. Il s'agit de l'absorption par le matériau constituant la couche mince, des imperfections au sein de la couche et à l'interface et à la radiation au niveau du substrat et du superstrat [88].

En tenant compte de tous ces facteurs, la constante de propagation sera exprimé de la façon suivante :

$$\bar{\beta} = \beta + j\beta'$$

La partie imaginaire de cette constante, β', qui contient les différentes contributions liées aux phénomènes précédents, est à l'origine d'une atténuation exponentielle de l'amplitude de l'intensité lumineuse I :

$$I(z) = \mid E(x,y,z) \mid^2 \propto I_0 e^{-\alpha z} \tag{II.19}$$

α ($\alpha = 2\beta'$) est le coefficient d'atténuation en intensité sur lequel nous travaillons en pratique. Il est exprimé en $dB.cm^{-1}$.

Le banc développé au laboratoire pour mesurer ce coefficient est schématisé sur la figure II.28. Un faisceau lumineux collimaté est couplé dans le guide étudié au moyen d'un prisme à angle droit (prisme $LaSF35$). Le réglage de l'angle d'incidence permet de choisir le mode à exciter. Lorsque le couplage est réalisé, un trait de guidage apparaît à la surface du guide. Ce trait est observé en temps réel sur un moniteur par l'intermédiaire d'une caméra CCD, ce qui permet de rendre le couplage optimal. Une fois les réglages affinés, une acquisition est faite et analysée.

A partir de cette acquisition on extrait l'intensité diffusée I^{diff}, traduite en niveaux de gris (de 0 à 256), en fonction de la distance propagée. Un filtre médian est appliqué aux données pour minimiser l'influence du bruit de mesure, puis le coefficient d'atténuation α

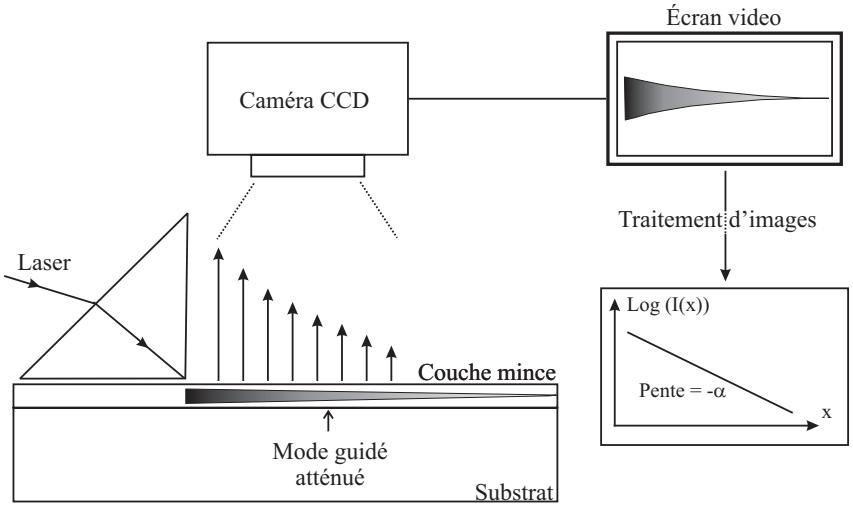


FIG. II.28 – *Mesure de l'atténuation dans une couche mince, par analyse de la lumière diffusée.*

est obtenu en effectuant une régression linéaire sur les valeurs de $Log(I^{diff})$:

$$\frac{d[log(I^{diff}(x))]}{dx} = -\alpha \tag{II.20}$$

L'utilisation du couplage par prisme permet de sélectionner le mode à exciter, et ainsi d'étudier les pertes de propagation en fonction du numéro de mode.

Ce banc expérimental détaillé ici permet également d'aboutir à la biréfringence modale dont le dispositif sera étudié de près ci-dessous.

II.2.3.2 Mesure de la biréfringence modale

La deuxième dispositif correspond à la technique de battements. L'originalité de cette méthode est qu'elle permet d'aboutir à la biréfringence modale par une analyse de déphasage entre les modes guidés TE et TM. Son principe consiste donc à créer un phénomène d'interférences entre les modes guidés TE et TM, lors de leur propagation dans un guide d'onde. On injecte à l'entrée du guide, $z = 0$, de la lumière polarisée TE ou TM :

$$z = 0 \begin{cases} E_{TE} = \sqrt{2}E_0 \\ E_{TM} = \sqrt{2}E_0 \end{cases} \tag{II.21}$$

Ces deux modes TE et TM ne possèdent pas la même constante de propagation, ils ne se propagent donc pas avec la même vitesse. Ainsi, au bout d'une distance, L, le mode TM sera déphasé d'un valeur $\Phi = \Delta\beta z$ par rapport au mode TE :

$$z = L \begin{cases} E_{TE} = \sqrt{2}E_0 \\ E_{TM} = \sqrt{2}E_0 e^{j\Delta\beta L} \end{cases} \tag{II.22}$$

Dans ces conditions, l'accès à l'évolution du déphasage Φ en fonction de la distance de propagation permet de déterminer ΔN. Pour cela, il faut faire interférer les deux ondes TE-TM et produire dans l'intensité un terme modulé de la forme : $I^b = I_0^b \cos(\Delta\beta z)$, ce qui apparaît comme un battement. La distance Δz entre deux maxima d'intensité est appelée longueur de battement L_B :

$$L_B = \frac{2\pi}{\Delta\beta} = \frac{\lambda}{\Delta N} \qquad\qquad \Delta N = \frac{\lambda}{L_B} \tag{II.23}$$

Parmi les techniques donnant accès à cette longueur de battement qui ont été exposées dans la littérature [20, 108, 109], nous avons choisi la méthode de diffusion en surface. Notre choix est justifié par la facilité de la mettre en oeuvre et la simplicité de la mesure de L_B. Son principe, illustré sur figure II.29, consiste à injecter de la lumière sur les modes TE et TM, puis visualiser le trait de guidage avec une inclinaison de 45° par rapport au plan de la couche. L'intensité lumineuse recueillie sur la caméra provient de la diffusion des deux modes. Ainsi, on peut observer les franges d'interférences créées par leur déphasage. C'est à 45 ° qu'on obtient le meilleur contraste d'interférences.

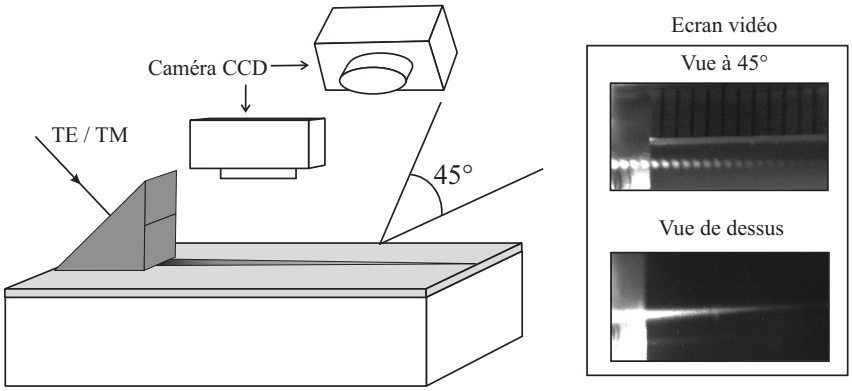


FIG. II.29 – *Dispositif de diffusion en surface. Si la caméra est placée en face à la couche, on observe le trait de guidage. Si la caméra est placée à 45°, on observe des franges d'interférences qui apparaissent dans le faisceau.*

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir une meilleure résolution sur la mesure de la biréfringence modale. L'incertitude de mesure de ΔN notée u_c est liée à celle de mesure de L_B par la relation :

$$\frac{u_c^2(\Delta N)}{\Delta N^2} = \frac{u_c^2(L_B)}{L_B^2} \tag{II.24}$$

Une biréfringence de 10^{-4} respectivement 10^{-5}, produit alors, à 820 nm, une longueur de battement de $8,2$ mm, respectivement $8,2$ cm. Ces distances étant facilement mesurables à $0,01$ mm près, il est donc possible d'obtenir une résolution sur la mesure de la biréfringence de mode de l'ordre de 5.10^{-6} [110].

II.2.4 Ellipsométrie en transmission

La réalisation d'un guide d'onde présentant un taux de conversion intéressant passe par une étude approffondie de la rotation Faraday Θ_F (anisotropie circulaire) et de la biréfringence linéaire (anisotropie linéaire) du matériau qui le constitue.

La rotation Faraday est définie, en espace libre, par la rotation du plan de polarisation de la lumière lors de la traversée d'un matériau magnéto-optique (massif ou sous forme de nanoparticules), sous l'influence d'un champ magnétique parallèle à la propagation de la lumière (voir paragraphe I.1.3).

La biréfringence linéaire se caractérise par un indice de réfraction qui dépend de la direction de propagation de la lumière.

Pour déterminer l'amplitude de la rotation pour les ferrofluides et les couches minces dopées ainsi que la biréfringence intrinsèque, nous avons utilisé un banc polarimétrique. La polarimétrie consiste à déterminer les anisotropies optiques par une analyse, en espace libre, de l'état de polarisation de la lumière (généralement linéaire à l'origine) émergent d'un échantillon. En général, cet état de polarisation de la lumière est elliptique. Il est parfaitement défini par la connaissance de son inclinaison γ et de son ellipticité ϵ [111].

Ainsi, le laboratoire DIOM a développé un banc polarimétrique permettant de déterminer ces deux angles. Ce banc expérimental repose sur l'utilisation d'un modulateur à effet Faraday [112] ou d'un modulateur photoélastique (PEM) [113] dont les principes de fonctionnement sont détaillés ci-dessous.

II.2.4.1 Banc expérimental - modulateur à effet Faraday

Ce banc expérimental est illustré sur la figure II.30 [112]. Il est composé d'une source lumineuse qui peut être un laser He-Ne ou une diode laser, d'un polariseur et d'un analyseur montés sur des supports tournants actionnés par de moteurs pas-à-pas dont la résolution est de $0,005$ °, d'un modulateur à effet Faraday et d'un détecteur relié à un filtre par détection synchrone. Il utilise un ordinateur relié à une carte d'entrées/sorties numériques pour commander les moteurs pas-à-pas.

Le modulateur à effet Faraday permet de faire penduler périodiquement la direction d'un état de polarisation à une fréquence f_F. Le modulateur utilisé est constitué d'une cuve (à travers laquelle passe la lumière polarisée), contenant un liquide : l'alpha-bromonaphéthalène ($C_{10}H_7Br$). Ce liquide à l'avantage de ne pas présenter d'anisotropie

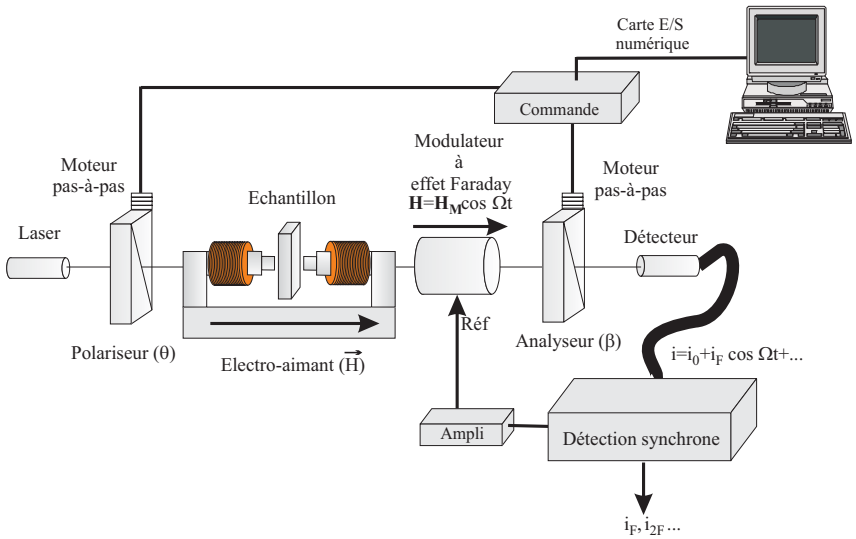


FIG. II.30 – *Dispositif expérimental utilisant le modulateur à effet Faraday.*

résiduelle, il possède une très bonne transparence dans le domaine spectral visible et proche infrarouge et une constante de Verdet assez élevée.

La cuve est entourée par une bobine branchée en série avec une capacité pour créer un circuit résonnant dont la fréquence de résonance est d'environ 650 Hz.

Application à la mesure de la rotation Faraday Dans le cas d'une incidence rectiligne ($\theta = 0$ °), La rotation Faraday Θ_F correspond directement à l'inclinaison γ de l'ellipse émergente. La mesure de Θ_F repose sur une recherche d'annulation de l'intensité dont le principe est représenté sur la figure II.31.

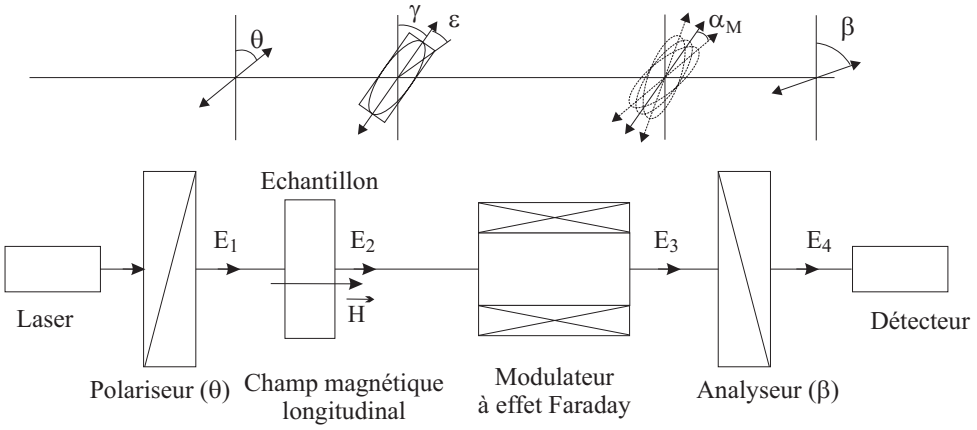


FIG. II.31 – *Montage optique pour la détermination de l'inclinaison γ.*

On peut l'expliquer ainsi : une vibration lumineuse issue d'un Laser est envoyée sur l'échantillon via un polariseur. Le champ magnétique appliqué à l'échantillon induit une anisotropie au milieu. Celle-ci transforme l'état rectiligne incident en état elliptique (Θ_F, ϵ_F). Le modulateur fait penduler à la fréquence f_F l'ellipse d'un angle α_M autour de

Θ_F [112]. Après avoir traversé l'analyseur, l'intensité lumineuse détectée par le détecteur s'écrit :

$$I = I_0 + I_F cos(2\pi f_F t) + ... \tag{II.25}$$

Avec

$$I_0 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} cos(2\epsilon_F)(1 - \alpha_M^2) cos(2(\beta - \gamma))$$

et

$$I_F = -cos(2\epsilon_F)\alpha_M sin(2(\beta - \gamma))$$

I_F étant l'amplitude de la composante fondamentale de fréquence égale à la fréquence modulante.

Deux situations se présentent :

- Si la direction β de l'analyseur n'est pas confondue avec γ (à $\pi/2$ près), les positions extrêmes de l'ellipse, à savoir $\gamma + \alpha_M$ et $\gamma - \alpha_M$ espacées temporellement d'une demi-période, produisent une intensité différente. Le signal détecté à la fréquence fondamentale est non nul ($sin(2(\beta - \gamma)) \neq 0$).
- Par contre, si la direction β est confondue avec γ (à $\pi/2$ près), le signal détecté est alternatif à la fréquence $2f_F$. En effet, les inclinaisons extrêmes produisent la même intensité lumineuse sur le détecteur. Ainsi, il n'y a plus de signal à la fréquence fondamentale f_F ($sin(2(\beta - \gamma)) = 0$).

Le filtre à détection synchrone (voir figure II.30) placé après le détecteur et référencé sur le signal modulant permet de trouver cette annulation. Pour cela, on fait tourner la direction β de l'analyseur. Lorsque l'annulation est déterminée, l'inclinaison de l'ellipse (ou bien la rotation Faraday Θ_F (°)) est donnée par la direction de l'analyseur ($\Theta_F = \beta$).

L'avantage de ce dispositif est qu'il permet une mesure directe de la rotation Faraday correspondante à l'échantillon : c'est une mesure absolue. Par contre, la détermination de l'effet dû aux nanoparticules magnétiques nécessite la soustraction de l'effet du substrat (cas de couches minces) ou du solvant (cas de ferrofluides). De plus, l'acquisition des valeurs de Θ_F en fonction du champ magnétique appliqué se fait point par point, elle prend donc beaucoup de temps. La résolution angulaire des moteurs est de $0,005$ ° ce qui permet une mesure précise à $0,01$ ° près.

Application à la mesure de la biréfringence linéaire Dans le cas de couches minces, l'évaluation de la biréfringence linéaire, comme la montre la figure II.32, se fait en espace libre. Après une propagation dans le plan transverse (Oyz), une lumière initialement polarisé linéairement ne subit aucun changement d'état de polarisation, si le milieu est isotrope ($n_y = n_z$). Dans le cas contraire où le milieu est anisotrope ($n_y \neq n_z$), l'état de polarisation de la lumière sera modifié. Pour analyser ce changement d'état de

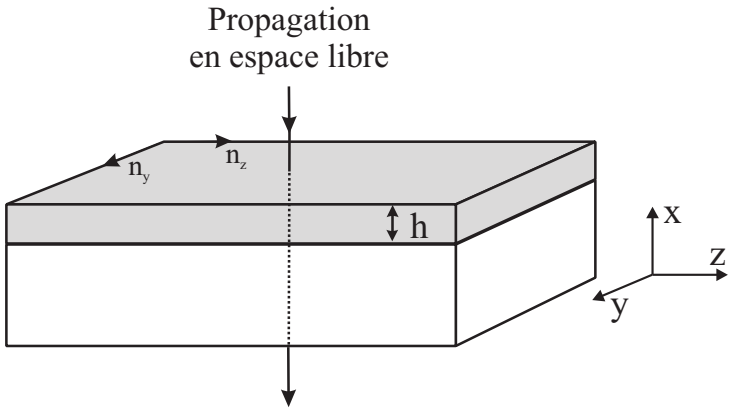


FIG. II.32 – *Représentation de la propagation en espace libre de l'onde à travers du plan transverse de la couche.*

polarisation, nous avons utilisé une méthode appropriée à notre cas [12] : une distance de propagation dans un matériau anisotrope de quelques micromètres (épaisseur de la couche) qui est relativement faible.

Cette méthode consiste à relever la valeur de l'inclinaison γ pour plusieurs valeurs d'angle d'incidence θ. Après avoir tracé l'allure de $\gamma - \theta$ en focntion θ, un ajustement informatique, grâce à un programme d'itération-convergence, permet de déterminer le déphasage entre la propagation de la lumière dans la direction Oy et Oz : Δ. Ce paramètre ellipsométrique est directement lié à l'anisotropie linéaire Δn :

$$\Delta = 2\pi\Delta n d/\lambda \tag{II.26}$$

où d et λ sont respectivement l'épaisseur de la couche et la longueur d'onde de travail.

Cette mesure nous permet donc de se renseigner sur l'existence d'une anisotropie dans le plan Oyz et de déterminer la valeur de la biréfringence linéaire associée à partir de la relation II.26. De plus, l'augmentation du nombre de relevés de couple $(\gamma;\theta)$ améliore la précision du programme.

II.2.4.2 Banc expérimental - modulateur photoélastique

Dans ce banc schématisé sur la figure II.33, l'analyseur est réglé à 45 ° par rapport au polariseur. Le modulateur à effet Faraday est remplacé par un modulateur photélastique (PEM) branché à un contrôleur électronique qui permet d'adapter son fonctionnement à la longueur d'onde de travail et d'ajuster le retard de phase introduit entre les deux composantes de la lumière qui le traverse. De plus, le banc utilise une carte d'acquisition reliée à un ordinateur pour exploiter les résultats.

Le PEM est constitué d'un barreau rectangulaire de silice soumis à une contrainte produite par un transducteur piézoélectrique oscillant à une fréquence $f_F = 50\ kHz$.

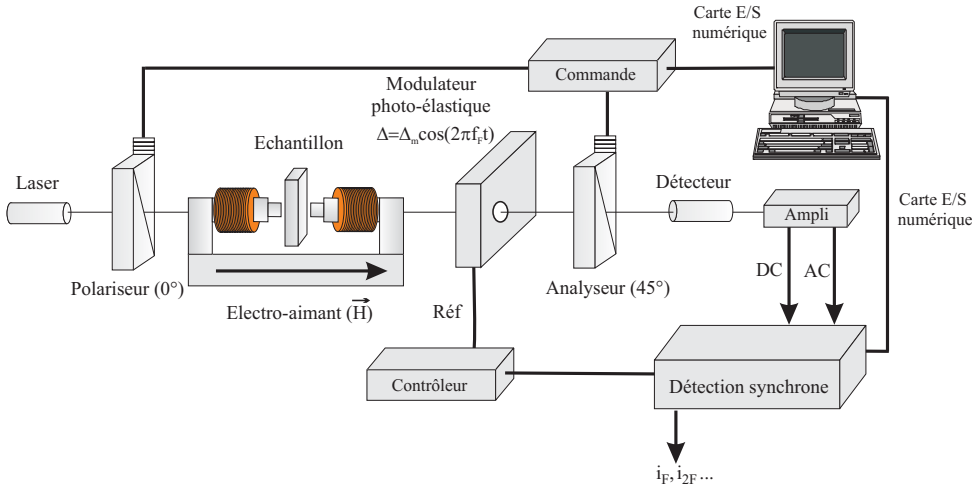


FIG. II.33 – *Dispositif expérimental utilisant le modulateur photoélastique.*

La contrainte crée dans le barreau une anisotropie optique résonnante, dont l'amplitude dépend de la tension appliquée. La lumière polarisée qui passe à travers le modulateur est donc affectée par la biréfringence modulée de la forme : $\Delta = \Delta_m cos(2\pi f_F t)$, d'où un retard de phase entre les deux composantes de la lumière [113].

Application à la mesure de la rotation Faraday Après avoir traversé l'analyseur, le signal détecté par le capteur peut être développé en séries de Fourier :

$$I = \frac{1}{2}\left[I_0 + I_F cos(2\pi f_F t) + I_{2F} cos(2\pi f_{2F} t) + ...\right] \tag{II.27}$$

Avec

$$I_0 = 1 - cos(2\epsilon_F) sin(2\Theta_F) J_0(\Delta_m) \tag{II.28}$$

$$I_F = sin(2\epsilon_F) J_1(\Delta_m) \tag{II.29}$$

$$I_{2F} = cos(2\epsilon_F) sin(2\Theta_F) J_2(\Delta_m) \tag{II.30}$$

I_F et I_{2F} sont respectivement la première et la deuxième harmonique, $J_l(x)$ est la fonction de Bessel de première espèce et Δ_m est l'amplitude de modulation créée par le *PEM*. Dans notre cas, elle est réglée à $2,4\ rad$ pour annuler la fonction de Bessel $J_0(\Delta_m)$ du composant I_0 du signal détecté qui sera à son tour indépendant de la rotation Faraday.

Dans ce cas, le signal détecté pour de faibles valeurs de rotation et de l'ellipticité s'exprime par :

$$I_0 = 1 \tag{II.31}$$

$$I_F \propto sin(2\epsilon_F) \propto 2\epsilon_F \tag{II.32}$$

$$I_{2F} \propto cos(2\epsilon_F) sin(2\Theta_F) \propto 2\Theta_F \tag{II.33}$$

La détection synchrone référencée à la fréquence du modulateur photoélastique $f_F = 50\ KHz$ permet l'acquisition des intensités I_F et I_{2F} :

– Si la fréquence de la détection synchrone est réglée f_F, le signal détecté est I_F, directement proportionnel à l'ellipticité ϵ_F. En faisant varié le champ magnétique appliqué, on relève aisément la courbe ϵ_F en fonction du champ magnétique appliqué. Une telle courbe est présentée sur la figure II.34.

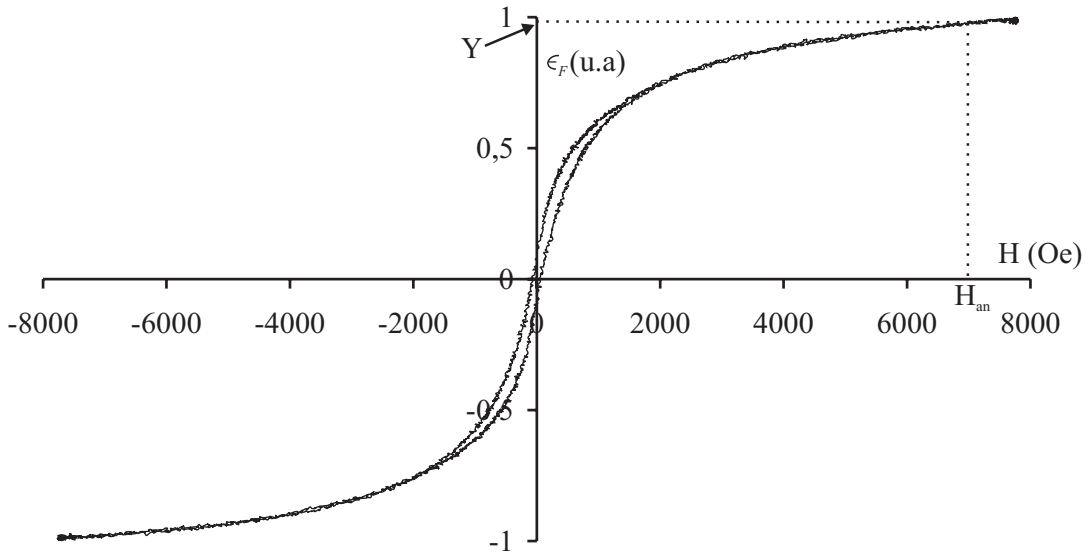


FIG. II.34 – *Courbe d'ellipticité mesurée à 820 nm, à l'aide du modulateur photoélastique pour un guide d'onde dopé (couche mince et substrat).*

– Si la fréquence de la détection synchrone est réglée à la fréquence $2f_F$, la variation relative de la rotation Faraday en fonction du champ magnétique appliqué longitudinalement est déterminée (voir figure II.35).

Nous remarquons que les courbes de l'ellipticité et de la rotation Faraday relatives, illustrées sur les figures II.34 et II.35 présentent un phénomène d'hystérésis. Ce phénomène constaté pour les couches minces dopées par des nanoparticules de ferrite de cobalt sera un sujet de discussion au dernier chapitre.

Par rapport à la technique utilisant un modulateur à effet Faraday, la mesure est ici beaucoup plus rapide, mais elle fournit des valeurs relatives de ϵ_F et Θ_F. Il est ainsi indispensable d'exploiter ces courbes de façon à obtenir les valeurs absolues de Θ_F.

Pour cela, nous utilisons une caractéristique fondamentale des effets magnéto-optiques à savoir que les allures de ϵ_F et Θ_F en fonction du champ sont identiques. Le substrat ne présentant pas d'ellipticité Faraday, la rotation est obtenue à partir de la courbe d'ellipticité à laquelle on applique un coefficient. Celui-ci est obtenu à partir de la valeur d'annulation H_{an} pour laquelle la rotation Faraday est nulle (voir figure II.35). Nous cherchons ensuite respectivement la valeur de l'ellipticité Y et de la rotation du substrat Θ_p

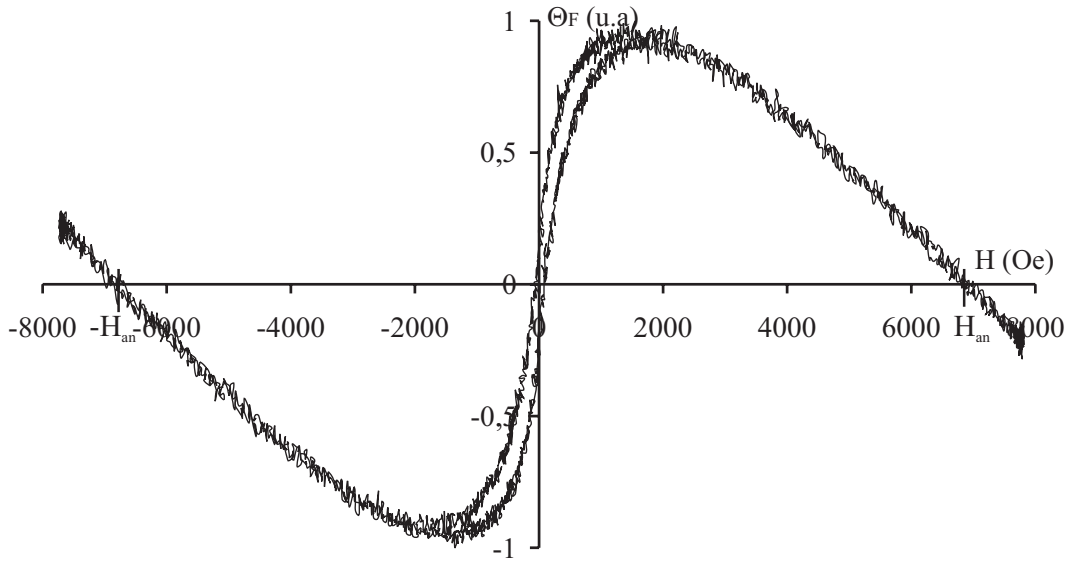


FIG. II.35 – *Courbe de rotation Faraday mesurée à* 820 *nm, à l'aide du* PEM *pour un guide d'onde dopé (couche mince et le substrat). Les deux parties linéaires de la courbe correspondent à l'effet du substrat.*

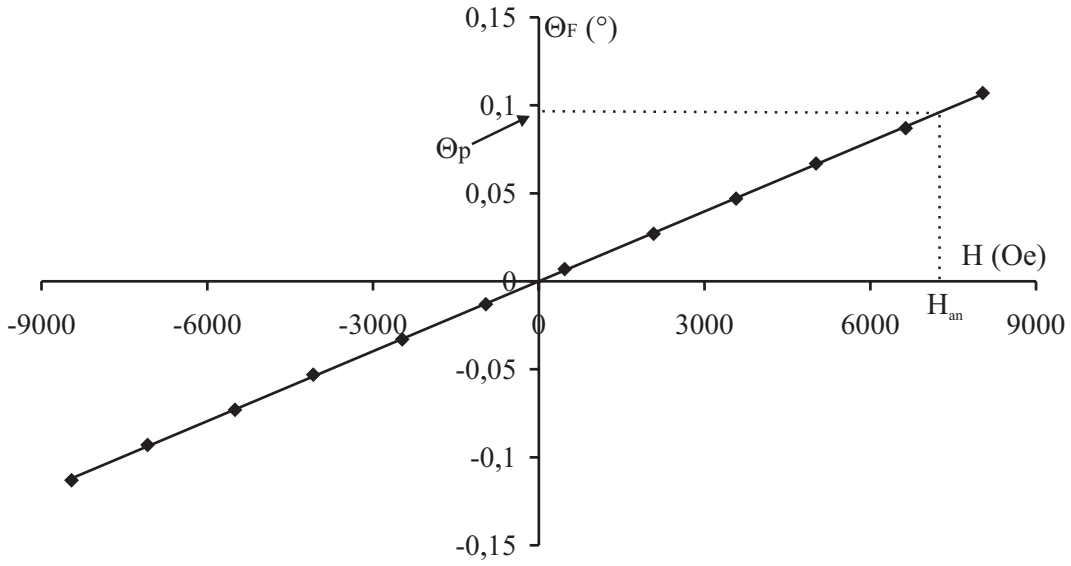


FIG. II.36 – *Rotation Faraday, en degré, en fonction du champ magnétique appliqué, pour un substrat de Pyrex. La mesure est réalisée à* 820 *nm en utilisant le dispositif équipé par un modulateur à effet Faraday .*

qui correspond à cette valeur du champ d'annulation H_{an}. La rotation Faraday absolue sera donnée par la relation suivante :

$$\Theta_F\ (^\circ) = \frac{\epsilon_F \Theta_p}{Y} \tag{II.34}$$

Cette relation permet donc de déterminer la rotation Faraday absolue $\Theta_F\ (^\circ)$ du matériau constituant la couche mince. Pour calculer la valeur de la rotation spécifique $\theta_F\ (^\circ/cm)$, il suffit de diviser par l'épaisseur de la couche mince.

II.3 Conclusion

Ce chapitre était consacré à la présentation de la procédure d'élaboration et aux techniques de caractérisation des guides d'onde magnéto-optiques à bas indice. Dans un premier temps, nous avons décrit les différentes étapes de la réalisation des guides d'onde magnéto-optiques élaborés par voie sol-gel hybride. Les diverses réactions chimiques menant à la formation des réseaux organiques et inorganiques ont été détaillées. Une description des échantillons de ferrofluides utilisés pour le dopage a ensuite été abordée. Enfin, nous avons passé en revue les techniques de dépôt les plus courantes et les différents traitements appliqués. Cette première partie, nous a familiarisé avec le procédé sol-gel et les paramètres influant sur les propriétés optiques et magnéto-optiques de nos couches minces.

En deuxième partie nous avons présenté les techniques de caractérisation développées au laboratoire pour étudier les couches minces dopées à l'aide de nanoparticules magnétiques. Il s'agit d'une part de la spectroscopie M-lines qui nous permet de déterminer l'indice, l'épaisseur, la biréfringence de mode et l'anisotropie éventuelle des couches. Elle sera ainsi à l'origine de beaucoup de résultats présentés dans les chapitres suivants. La technique de diffusion en surface permet également, dans ces différentes configurations, d'accéder à la mesure des pertes de propagation et la biréfringence de mode. D'autre part, nous avons détaillé les différents bancs polarimétriques basés sur la technique d'ellipsométrie à transmission permettant d'aboutir à la rotation Faraday spécifique du matériau constituant nos couches minces et également à l'anisotropie linéaire.

Ce chapitre nous a donc permis d'avoir toutes les informations nécessaires pour présenter les résultats expérimentaux, aux chapitres suivants, sur les couches minces sol-gel.

CHAPITRE III

Etude paramétrique de couches minces non dopées

Dans ce chapitre, nous présentons une étude portant sur l'influence de différents paramètres, qu'ils soient de la synthèse du sol ou du traitement appliqué, sur les propriétés optiques et optogéométriques des couches minces constituées d'une matrice SiO_2/ZrO_2 non dopée. L'objectif est donc de chercher les conditions optimales d'élaboration qui permettent de réaliser des guides d'onde satisfaisant deux critères : une biréfringence modale faible favorisant la réalisation de la conversion de mode TE-TM et une excellente qualité optique permettant la propagation guidée sur plusieurs centimètres.

les deux techniques, présentées au chapitre précédent, permettant de caractériser les couches minces en configuration guidée ont été utilisées. La spectroscopie des lignes noires donne accès à l'indice, l'épaisseur et la biréfringence de mode. La seconde est la diffusion en surface permettant d'étudier l'atténuation et de mesurer la biréfringence modale avec une meilleure précision.

Dans un premier temps, nous commençons par présenter l'étude effectuée sur l'influence des paramètres d'élaboration sur l'épaisseur tels que la vitesse de tirage, la viscosité et les différents traitements appliqués. L'influence de l'épaisseur sur la qualité optique du guide d'onde est également abordée.

La deuxième partie est consacrée à l'indice de réfraction du matériau constituant les couches minces. Nous déterminerons l'indice de la matrice SiO_2/ZrO_2 constituant nos couches minces ainsi que les paramètres pouvant influer sur ce dernier tels que la composition en précurseurs du sol et les différents traitements appliqués.

La troisième partie constitue le cœur du chapitre, puisqu'elle s'intéresse à l'étude de la biréfringence modale. L'influence des différents traitements appliqués sur celle-ci et sur

ses différentes compositions (la biréfringence intrinsèque et géométrique) est discutée en détail. Une comparaison, au niveau de la biréfringence modale, entre la matrice hybride SiO_2/ZrO_2 constituant nos couches minces et la matrice minérale SiO_2/TiO_2 utilisée lors des précédents travaux au laboratoire est également réalisée.

La qualité optique est ensuite présentée avant de finir ce chapitre par un bilan permettant de fixer les conditions optimales pour réaliser une couche mince guidante possédant une faible biréfringence modale et bonne qualité optique.

III.1 Epaisseur

L'utilisation des guides d'onde magnéto-optiques dans la conception des composants à effet non réciproque nécessite le contrôle de leur épaisseur. La maîtrise de cette dernière facilite l'intégration d'un tel composant avec d'autres éléments ; l'interconnexion avec des fibres optiques, par exemple, impose une épaisseur du guide de l'ordre de quelques μm.

Trois différents paramètres d'élaboration ont été modifiés et leurs impacts sur l'épaisseur du film déposé analysés. Il s'agit de la vitesse de tirage, de la viscosité et du traitement thermique appliqué.

III.1.1 Etude de la vitesse de tirage

Une couche mince déposée par la méthode de dip-coating possède une épaisseur qui varie avec la vitesse de tirage à la puissance 2/3 selon Landau et Levich [1, 2], à la puissance 1/2 selon d'autres auteurs [114, 86] ou même proportionnellement à la vitesse de tirage [115]. Pour simplifier, supposons que l'épaisseur h dépend de la vitesse U à la puissance a :

$$h = bU^a \tag{III.1}$$

Soit

$$ln(h) = aln(U) + ln(b)$$

Nous avons ensuite fixé l'objectif de déterminer ce coefficient afin de valider l'un de ces différents modèles. Pour cela, nous avons préparé huit échantillons à différentes vitesse de tirage variant de $2,2\ cm/min$ à $8,2\ cm/min$ et dans les mêmes conditions d'élaboration : un sol 10 : 1 : 1 d'une viscosité de $29,33\ cP$ à $25\ °C$ (âgé de 48 heures), un traitement UV « doux » de durée de 10 minutes pour chacune de deux longueurs d'onde 365 nm et 254 nm, sans traitement thermique. Le résultat obtenu par spectroscopie des lignes noires à la longueur d'onde 633 nm est donné sur la figure III.1

Cette courbe montre une augmentation linéaire de $ln(h)$ avec $ln(U)$. Nous pouvons, par régression linéaire, en déduire pour a un coefficient de $0,49$. Il semblent donc que nous

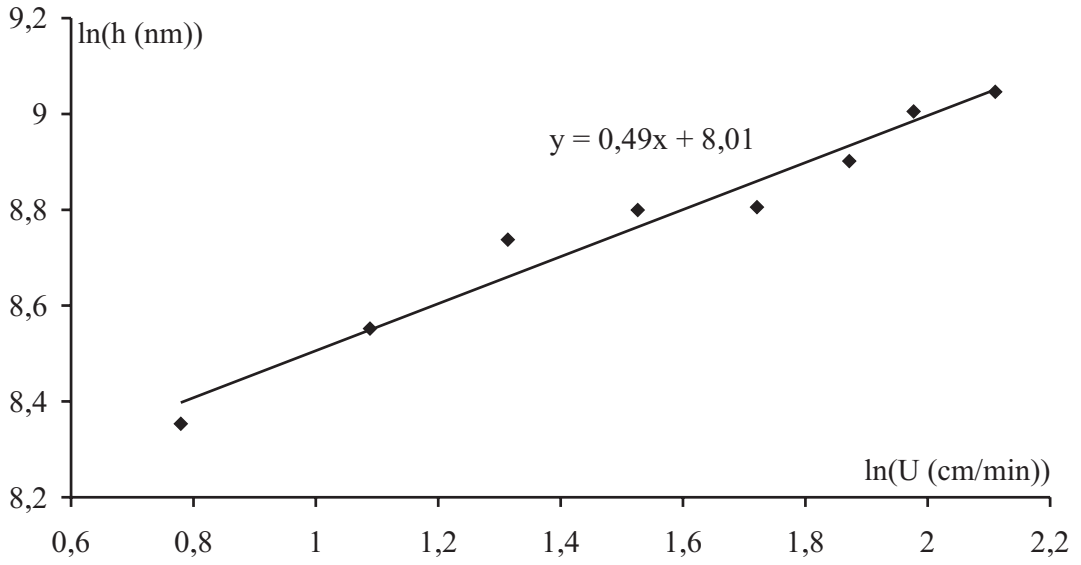
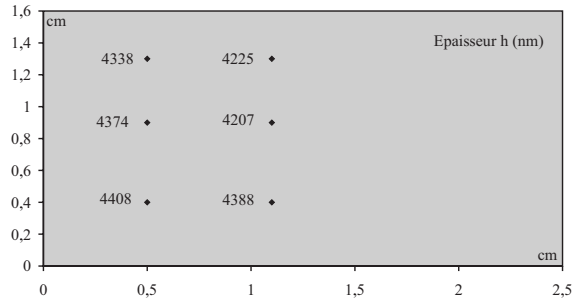


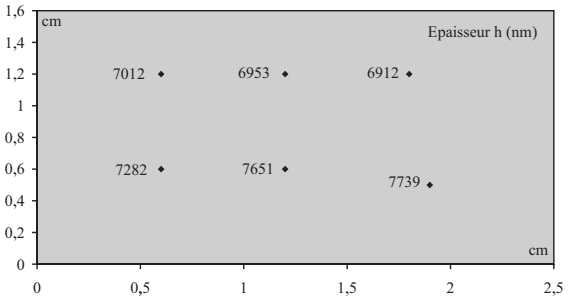
FIG. III.1 – *Variation du logarithme de l'épaisseur en fonction du logarithme de la vitesse de tirage. La mesure est éffectuée à* 633 *nm.*

nous rapprochons plus des travaux effectués par Michels et *al.* [86] montrant une variation de l'épaisseur en fonction de la vitesse de tirage à la puissance 1/2, dans le cas d'un fluide newtonien [86]. En outre, les valeurs assez élevées d'épaisseur, variant entre 4 et $8,5\ \mu m$, sont dues à la valeur de la viscosité qui de l'ordre de 29 cP [114] et dont l'effet sera étudié dans la suite (voir III.1.2).

Pour tester l'influence de la vitesse de tirage sur l'uniformité de l'épaisseur le long de la surface de la couche mince, une cartographie est réalisée, par des mesures de lignes noires, en multipliant les points de test (points de couplage) sur un même échantillon. Les résultats de cette étude sont rassemblés sur la figure III.2.



(a) Cartographie de l'épaisseur à la vitesse $2,5\ cm/min$



(b) Cartographie de l'épaisseur à la vitesse $5\ cm/min$

FIG. III.2 – *Cartographie de l'épaisseur à deux différentes vitesses de tirage. Les losanges correspondent au points testés sur la lame. A chaque point est indiquée la valeur d'épaisseur.*

Cette figure présente deux cartographies d'épaisseur effectuées sur deux couches éla-

borées, dans les mêmes conditions, à deux différentes vitesses de tirages $2,5\ cm/min$ et $5\ cm/min$. Elle montre une variation relative de l'épaisseur entre les différents points de 4 % à la vitesse de tirage de $2,5\ cm/min$ pour une variation de 10 % à vitesse $5\ cm/min$.

Cette simple comparaison montre que l'augmentation de vitesse de tirage (autrement dit l'augmentation de l'épaisseur), lors de l'élaboration, entraîne une forme d'inhomogénéité d'épaisseur.

La variation obtenue (4 %) à faible vitesse ($2,5\ cm/min$) est supérieure à l'erreur de la mesure M-lines qui est estimée dans le chapitre III à $10\ nm$, soit $0,7$ %. Cette différence observée peut certainement s'expliquer simplement par la valeur élevée de la viscosité du sol utilisé lors de l'élaboration qui donne des couches qui sont relativement épaisses.

III.1.2 Influence de la viscosité

Nous avons remarqué dans le paragraphe précédent que l'épaisseur de la couche mince préparée à faible vitesse ($2,2\ cm/min$) est assez élevée. Nous avons vu également dans le paragraphe II.1.4.2 que l'épaisseur de la couche mince dépend de la viscosité du sol utilisé lors de son élaboration. Dans ce cadre, cette partie est consacrée à étudier l'effet du vieillissement du sol et par la même occasion de sa viscosité sur l'épaisseur. Pour cela, trois couches sont élaborées, successivement le jour, le lendemain et après quatre jours de la synthèse du sol 10 : 1 : 1, dans les mêmes conditions expérimentales : une vitesse de tirage de $3,2\ cm/min$, un pré-traitement thermique à $60\ °C$ de durée 60 minutes, un traitement UV « doux » de durée de 20 minutes par longueur d'onde. La conservation du sol durant les 4 jours est faite à la température ambiante et la mesure de la viscosité est effectuée par un viscosimètre équipé par un bain thermostaté. Les résultats obtenus par la technique M-lines à $633\ nm$ sont présentés dans le tableau III.1

TAB. III.1 – *Variation de l'épaisseur en fonction de la viscosité du sol utilisé pour l'élaboration. La viscosité est mesurée par un viscosimètre équipé d'un bain thermostaté réglé à la température* $25\ °C$.

Age du sol	η en $g/m.s$ (cP)	h en nm
0 jours	14,25	3900
1 jours	20,25	5300
4 jours	68	20000

Ce tableau montre une augmentation significative de l'épaisseur de la couche avec la viscosité. Elle passe d'une valeur de 4 μm d'épaisseur pour une viscosité de 14 cP, le jour de la synthèse à une valeur de 20 μm pour 68 cP de viscosité, 4 jours après. Cette évolution s'explique par l'avancement des réactions de polycondensations qui forment le réseau minéral. Elles favorisent ainsi la gélification du sol avec le temps [61, 62].

Une étude de l'influence des conditions de la conservation du sol sur la viscosité a également été réalisée. Elle a montré que la conservation du sol sous agitation contribue à augmenter nettement la viscosité (vers 80 cP après 4 jours de conservation). Par contre, une conservation au froid aide à limiter cette augmentation. Après une conservation à 4 $°C$ durant 4 jours, la viscosité vaut environ 23 cP.

En conclusion, les deux études présentées ci-dessus ont montré que l'élaboration d'une couche mince d'épaisseur homogène nécessite l'utilisation d'un sol frais (âge :1 jour) possédant une faible viscosité ($\leq$ 20 cP) et un dépôt à une vitesse de tirage faible ($U \leq 5\ cm/min$).

III.1.3 Effet du traitement appliqué

La figure III.3 illustre la variation de l'épaisseur avec la température du traitement thermique, pour quatre séries d'échantillons qui ont subi respectivement, par rapport au traitement UV, un pré-traitement « Pré », un post-traitement « Post », un pré et un post-traitement thermique « Pré+Post » et un traitement thermique simultané avec un traitement UV « Sim ». Les quatre séries de couches sont élaborées à l'aide d'un sol 10 : 3 : 3 et à la vitesse de tirage $2,7\ cm/min$.

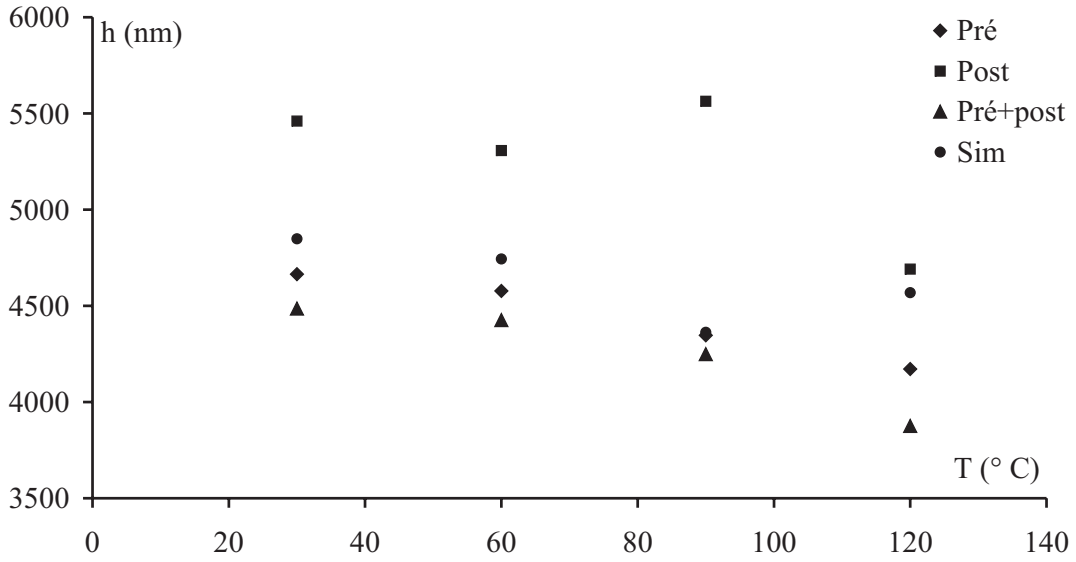


FIG. III.3 – *Variation de l'épaisseur de la couche avec la température de différents traitements thermiques appliqués. « Pré », « Post », « Pré+Post », « Sim » signifie respectivement pré-traitement, post-traitement, pré et post-traitement thermique par rapport à celui UV, et traitement UV et thermique simultané.*

Cette courbe montre que l'épaisseur dépend de la température du traitement thermique appliqué : l'augmentation de cette dernière tend à diminuer l'épaisseur. Cette évolution peut être expliquée par la densification de la matrice SiO_2/ZrO_2 constituant la

couche mince, qui est due à l'évaporation du solvant restant dans la couche. Nous détaillerons dans la suite l'influence de la température et de la position du traitement thermique par rapport à celui UV sur l'indice de réfraction et la biréfringence modale. D'autre part, aucune influence significative du traitement UV sur l'épaisseur n'est observée.

La partie suivante est consacrée à l'étude l'indice de réfraction du matériau constituant les couches minces.

III.2 Indice de réfraction

La réalisation de couches minces en vue d'application en optique guidée nécessite une étude approfondie de leur indice de réfraction. Dans ce contexte, ce paragraphe a pour vocation d'étudier de près les différents paramètres qui peuvent contribuer à l'évolution de l'indice de réfraction de la matrice SiO_2/ZrO_2 constituant nos couches minces.

Dans un premier temps, nous allons aborder l'influence de la composition de la solution initiale de précurseurs. La dispersion d'indice de la matrice SiO_2/ZrO_2 va également être mesurée. Nous finissons cette partie par une cartographie montrant l'uniformité de l'indice sur la surface de la couche.

III.2.1 Influence du taux de zirconium

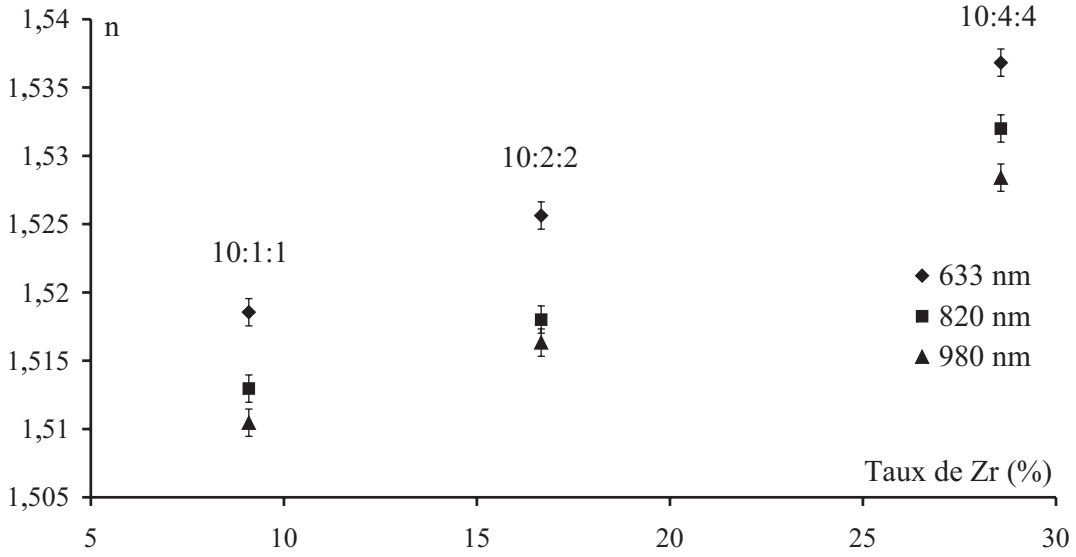


FIG. III.4 – *Variation de l'indice de réfraction du matériau en fonction du taux de zirconium. Les valeurs sont mesurées par la techniques M-lines à trois différentes longueurs d'onde.*

La figure III.4 donne l'évolution de l'indice de réfraction de la matrice SiO_2/ZrO_2 en

fonction du taux de zirconium dans le sol. Les couches minces, caractérisées par spectroscopie des lignes noires, sont traitées sous lumière UV à la puissance 1000 mW/cm^2 (traitement « dur »).

Cette courbe présente les valeurs de l'indice de réfraction correspondants respectivement à 9 % (10 : 1 : 1), 17 % (10 : 2 : 2) et 28 % (10 : 4 : 4) de zirconium dans le sol, à trois différentes longueurs d'onde : 633, 820 et 980 nm. Elle montre une augmentation linéaire et significative de l'indice de réfraction du matériau avec le taux de zirconium ce qui met en évidence la possibilité de l'ajuster par modification de concentration des différents précurseurs initiaux. Ce résultat semble prometteur pour la conception de guides d'onde planaire à nombre de modes contrôlé.

III.2.2 Courbe de dispersion

La figure III.5 illustre la variation de l'indice de réfraction du matériau constituant nos guides d'onde en fonction de la longueur d'onde pour un échantillon ayant subit un traitement UV « dur » à la puissance 1000 mW/cm^2. Les mesures ont été effectuées en utilisant la techniques M-lines.

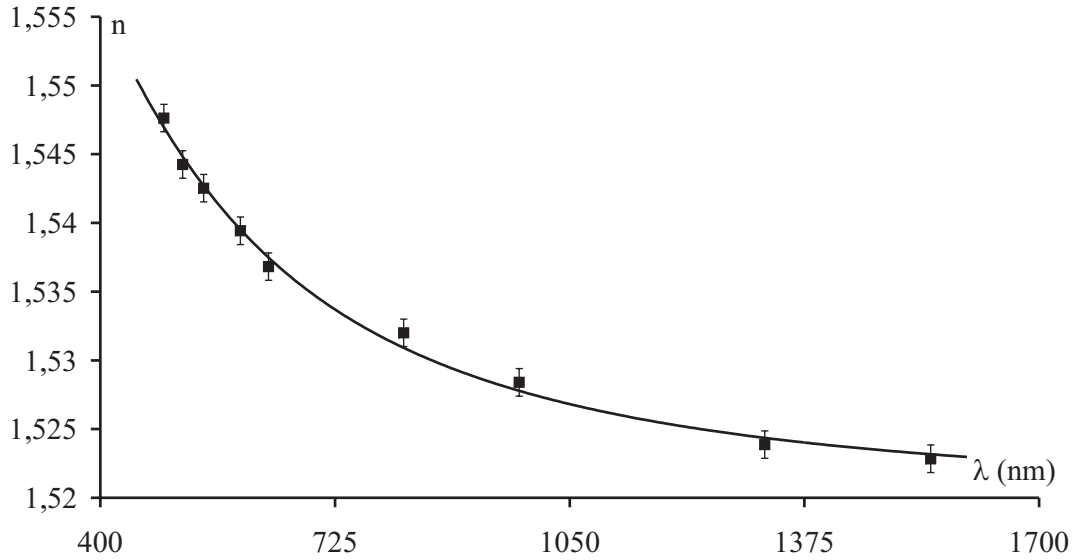


FIG. III.5 – *Variation de l'indice du matériau en fonction de la longueur d'onde d'une couche mince constituée d'une matrice 10 :3 :3. Cette évolution de l'indice suit la loi de dispersion de Cauchy.*

Cette figure montre une décroissance de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde suivant la loi de dispersion de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B.10^4}{\lambda^2} + \frac{C.10^9}{\lambda^4} \tag{III.2}$$

Avec $A = 1,5199407$, $B = 0,7895083$ et $C = -0,3477319$

L'influence de la longueur d'onde sur la biréfringence modale sera discutée dans la suite au paragraphe III.3.

III.2.3 Influence du traitement UV

Dans le cas des guides d'onde élaborés par voie sol-gel hybride, le traitement UV a une influence majeure sur la formation du réseau organique au sein du matériau ce qui peut contribuer à l'évolution de son indice de réfraction. Pour tester cet effet, une étude est réalisée sur une série d'échantillons élaborés à partir d'un sol 10 : 1 : 1 déposée sur des substrats de Pyrex. Après un traitement thermique à 60 $°C$ durant 60 min, les couches sont insolées successivement aux longueurs d'onde 365 nm et 254 nm, durant différents temps de traitement, à la puissance 1 mW/cm^2 . L'évolution de l'indice en fonction de la durée de traitement UV est illustrée sur la figure III.6.

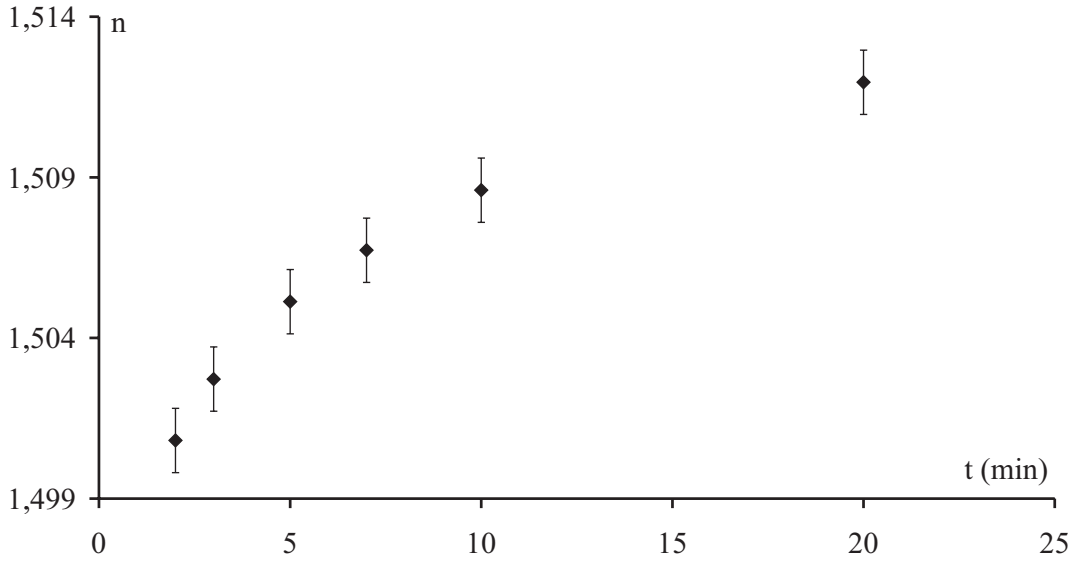


FIG. III.6 – *Variation de l'indice de réfraction du matériau en fonction de la durée d'insolation UV à chacune de deux longueurs d'onde* 365 nm *et* 254 nm. *Il s'agit d'un traitement « doux » à la puissance* 1 mW/cm^2.

Cette figure montre une augmentation de l'indice d'une valeur de $1,5$ pour une durée de traitement de 2 minutes pour chacune de deux longueurs d'onde 365 nm et 254 nm jusqu'à sa valeur maximale de $1,51$ pour un temps de traitement de 20 minutes pour chacune de deux longueurs d'onde utilisées. L'allure de cette augmentation est typiquement en accord avec des résultats présentées dans la littérature [71, 116, 65].

Cette évolution de l'indice en fonction de la durée du traitement UV est directement liée à la conversion des liaisons doubles $C = C$ en liaisons simples $C - C$. En effet, le traitement UV favorise la rupture des liaisons doubles entre les atomes de carbone dans les groupements polymérisables des précurseurs, par des réactions de polymérisation, ce

qui sert à densifier le matériau constituant la couche et ensuite augmenter son indice. Un exemple de variation du taux de conversion avec le temps d'insolation UV est présenté sur la figure III.7.

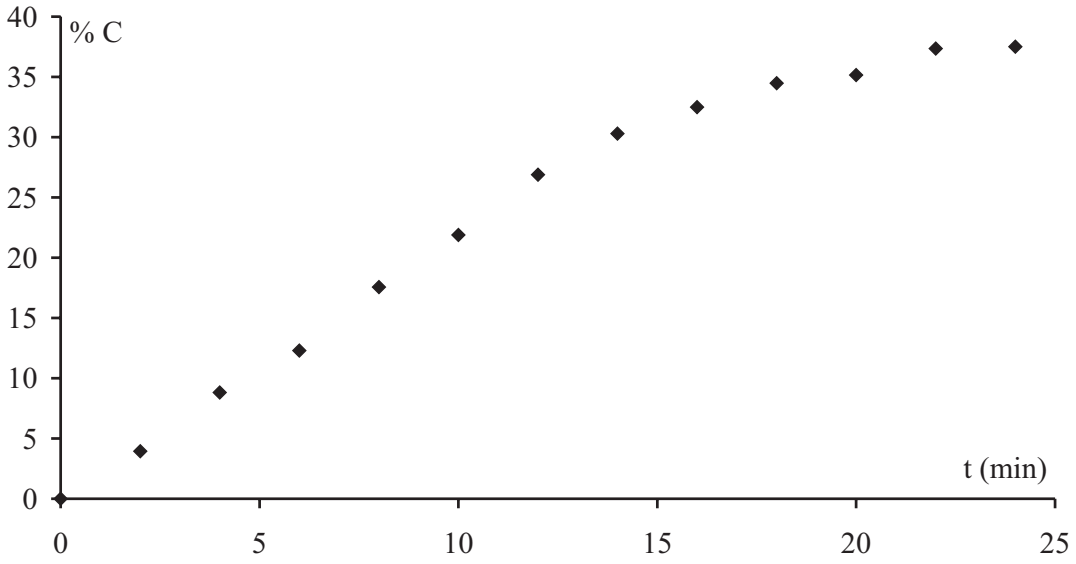


FIG. III.7 – *Le pourcentage de conversion de liaison double en liaison en fonction de la durée de traitement UV pour chacune de deux longueurs d'onde* 365 *nm et* 254 *nm. (Source : C. Massard, Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet, St-Étienne, 2006)*

Cette courbe est déduite de mesures de spectroscopie infrarouge [117, 118, 119] qui permet d'identifier la nature des liaisons atomiques au sein d'une structure. Nous avons ainsi procédé à l'identification du spectre d'absorption des liaisons double $C = C$ qui se situe à 1637 cm^{-1}, pour différents temps t de traitement UV. L'aire du pic correspondant à la double liaison carbonée est ensuite calculé, il est noté $A(t)$. La couche « témoin » non traitée UV constitue le point de départ dont l'aire est $A(t = 0)$. Dans ces conditions, il est possible de définir un taux de conversion $\%C$ associé à un traitement de durée t par III.3 [118, 119] :

$$\%C = 100.\left(1 - \frac{A(t)}{A(t=0)}\right) \tag{III.3}$$

Le spectromètre utilisé permet l'acquisition de spectres sur des nombres d'ondes compris entre 400 et 4000 cm^{-1} $(2-2,5\ \mu m)$, pour une résolution de 4 cm^{-1}. Les échantillons testés sont déposés sur des substrats de silicium polis sur deux faces.

Nous remarquons à travers les deux courbes présentées ci-dessus que l'évolution de l'indice avec le temps du traitement UV suit directement celle de la conversion des liaisons doubles en simples liaisons sous irradiation UV. Plus particulièrement, la valeur maximale de l'indice, atteinte pour une durée de traitement UV de 20 minutes pour chacune de deux longueurs d'onde, correspond à peu près à 35 % de taux de conversion.

Cette comparaison a permis de mettre en valeur l'origine physico-chimique (conversion de $C = C$ en $C - C$) de l'évolution de l'indice de réfraction de la matrice SiO_2/ZrO_2 en fonction du traitement UV. L'influence de la durée du traitement UV sur la stabilité de l'indice de réfraction constitue le sujet du paragraphe suivant.

III.2.4 Influence de l'âge des couches minces

Pour cette étude, nous avons utilisé une série d'échantillons conservés dans les conditions ambiantes, avec exposition à la lumière du jour pour se mettre dans les conditions classiques d'utilisation de composants. Les trois échantillons de cette série sont préparés dans les mêmes conditions expérimentales : même sol, même vitesse de tirage (3 cm/min) et un pré-traitement à 60 $°C$ durant 60 minutes. Ils diffèrent par le temps d'exposition UV employé pendant leur préparation. L'indice de réfraction est mesuré, par la technique M-lines à 633 nm, le jour de l'élaboration des couches puis 18 et 26 jours plus tard. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.2.

TAB. III.2 – *Evolution de l'indice de réfraction, selon le traitement UV appliqué, avec l'age des échantillons.* 2 min/λ *signifie une insolation UV de 2 minutes de durée pour chacune des deux longueurs d'onde* 365 nm *et* 254 nm.

Âge des échantillons	Temps de traitement UV		
	2 min/λ	7 min/λ	20 min/λ
0 jours	1,500	1,506	1,511
18 jours	1,508	1,509	1,511
26 jours	1,508	1,509	1,511

Ce tableau montre une évolution dans le temps de l'indice de réfraction des échantillons insolés durant une durée de 2 et 7 minutes par longueur d'onde. Celui insolé 2 min/λ passe de 1,5 à 1,508, alors que celui insolé 7 min/λ passe de 1,506 à 1,509. Les trois échantillons tendent à atteindre sensiblement la même valeur au bout de 18 ou 26 jours. Nous pouvons expliquer cette augmentation par le fait que ces durées de traitement UV appliqué ne sont pas suffisantes pour finaliser les réactions de polymérisation. Par conséquent, les réactions de conversion des liaisons doubles en liaisons simples continuent sous lumière naturelle jusqu'à la finalisation de la formation du réseau organique qui se traduit par la valeur constante de l'indice. Par contre, un traitement de 20 minutes par longueur d'onde finalise véritablement le matériau dans le sens où son indice demeure constant au cours du vieillissement.

Pour obtenir un matériau stable dans le temps, il faut donc appliqué un traitement UV de 20 minutes de durée minimale pour chacune de deux longueurs d'onde 365 nm et 254 nm.

III.2.5 Influence du traitement thermique

Nous nous intéressons ici à la variation de l'indice de réfraction en fonction du traitement thermique appliqué. Pour cela, cinq séries de couches minces élaborées à partir d'un sol 10 : 3 : 3 déposé sur des substrats de Pyrex sont étudiées. Les quatre premières séries ont subi respectivement, par rapport au traitement UV, un pré-traitement « Pré », un post-traitement « post », un pré et post-traitement thermique « Pré+Post » et un traitement thermique et UV simultané, de durée 30 *min*. Une cinquième série pré-traitée thermiquement pour une heure est réalisée. La température du traitement thermique varie de 20 à 120 $°C$, pour une durée du traitement UV de 15 minutes pour chacune de deux longueurs d'onde 365 *nm* et 254 *nm*. Les couches non traitées dans ces cinq series (température 23 $°C$) servent de « témoin » pour mettre en évidence l'effet du traitement.

Température du pré-traitement thermique La figure III.8 présente la variation des indices de réfraction n du matériau constituant les guides d'onde en fonction de la température du traitement thermique. Elle correspond à la cinquième série d'échantillon.

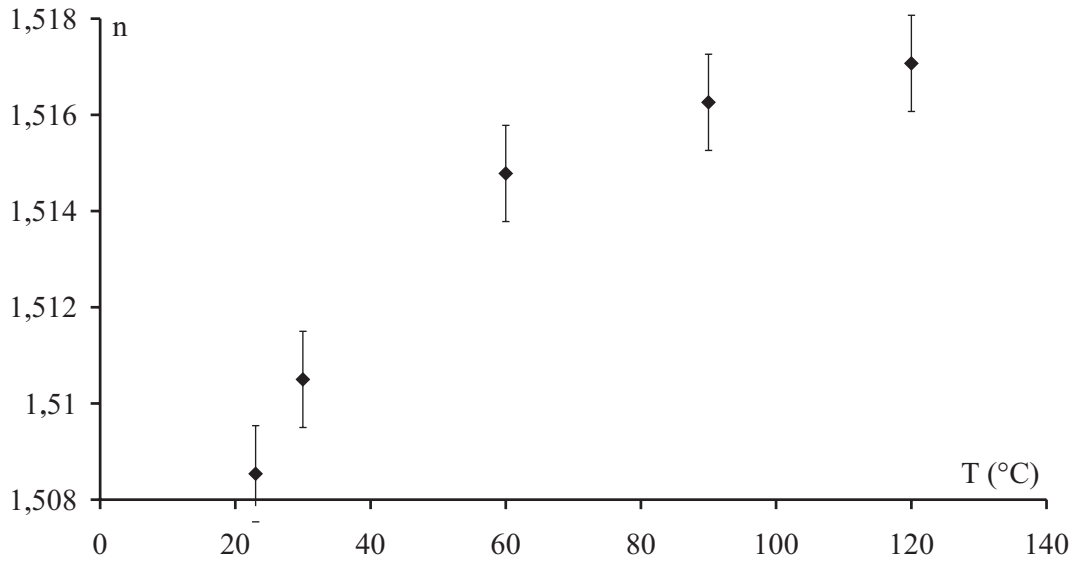


FIG. III.8 – *Variation des indices de réfraction n de la matrice SiO_2/ZrO_2 non dopée, ayant subit un pré-traitement thermique durant* 60 *minutes, avec la température de recuit.*

Cette courbe montre une augmentation de l'indice de réfraction avec la température du traitement thermique. Le traitement de 120 $°C$ provoque une augmentation de l'indice d'une valeur de 7.10^{-3} par rapport à la couche « témoin ». Ceci peut être due à l'évaporation des solvants dans la couche et ensuite à la densification de la matrice sol-gel. Cependant, la variation de 7.10^{-3} est relativement faible car le traitement thermique appliqué est « doux » : il correspond à des températures relativement faible par rapport

à d'autres matériaux [13] et des durées relativement courtes qui ne dépassent pas les 60 minutes.

La figure III.8 nous permet donc d'avoir une évaluation qualitative sur le comportement de l'indice vis à vis de la température du traitement thermique.

Durée du pré-traitement thermique Une deuxième étude qualitative concernant une comparaison, en terme d'influence sur l'indice, entre deux durées de pré-traitement thermique 30 et 60 minutes est reportée sur le tableau III.3.

TAB. III.3 – *Comparaison entre deux durées de traitement thermique précédent un traitement UV « doux » de* 15 *min par longueur d'onde. δn est la différence entre l'indice de réfraction à chaque température et celui correspondant à la couche « témoin ».*

Prétraitement thermique	δn	
T $°C$	30 minutes	60 minutes
30	2.10^{-3}	2.10^{-3}
60	6.10^{-3}	6.10^{-3}
90	4.10^{-3}	7.10^{-3}
120	7.10^{-3}	9.10^{-3}

Ce tableau présente l'évolution de δn, la variation de l'indice de réfraction du matériau déterminé pour chaque température par rapport à celui de la couche « témoin », en fonction de la température pour deux différentes durées. Dans la limite de précision de la technique M-lines qui est de quelques 10^{-3}, il montre une augmentation de l'écart δn en fonction de la température pour les deux pré-traitement appliqués : un passage de 2.10^{-3} à 30 $°C$ vers une valeur 7.10^{-3} ou 9.10^{-3} correspondant respectivement à un traitement de 120 $°C$ durant 30 et 60 min.

Position du traitement thermique Une étude sur l'influence de la position du traitement thermique par rapport à celui UV sur l'évolution de l'indice de réfraction du matériau a également été réalisée. Les résultats obtenus sur les quatre séries présentées au début de ce paragraphe sont donc résumés dans le tableau III.4.

TAB. III.4 – *Variation de l'indice par rapport à la couche « témoin » pour différentes positions de traitement thermique (durée* 30 *min) par rapport au traitement UV.*

T $° C$	δn			
	Pré	Post	Sim	Pré+Post
30	2.10^{-3}	1.10^{-3}	3.10^{-3}	1.10^{-3}
120	7.10^{-3}	5.10^{-3}	5.10^{-3}	2.10^{-3}

En général, nous remarquons que l'augmentation de la température du traitement thermique entraîne une augmentation de l'indice ainsi que le pré-traitement thermique a le plus d'effet sur l'évolution de ce dernier.

A partir de ces constatations, la comparaison selon la position du traitement thermique appliqué nous ne permet pas de tirer une conclusion sur le choix du meilleur traitement. Il reste à étudier leur influence sur la biréfringence modale qui sera détaillée au paragraphe III.3.2.2.

En résumé, cette étude a permis de tester l'influence du traitement thermique sur l'indice du réfraction du matériau. Elle montré qu'un tel traitement provoque une densification la couche mince ce qui se traduit par une augmentation de son indice de réfraction.

Intéressons-nous maintenant à l'épaisseur qui nous offre d'autres informations complémentaires sur les meilleures conditions d'élaboration des guides d'onde.

III.2.6 Influence de l'épaisseur de la couche

Après avoir vérifier la dépendance de l'épaisseur en fonction de la vitesse de tirage au paragraphe III.1, nous étudions ici son effet sur l'indice réfraction de la couche. Pour cela, nous avons reconstruit le profil d'indice de trois échantillons élaborés à trois différentes vitesses de tirage : $3,3\ cm/min$, $5,6\ cm/min$ et $8,2\ cm/min$, dans les mêmes conditions : sol 10 : 1 : 1, un traitement thermique à 60 $°C$ durant 60 minutes, un traitement UV de temps 15 minutes par longueur d'onde. Ces échantillons possèdent donc respectivement une épaisseur de l'ordre de 5 μm, $7,2\ \mu m$ et $9,5\ \mu m$. La reconstruction du profil est réalisé à l'aide d'un programme $C++$ basé sur la technique WKB inverse détaillée au paragraphe II.2.2, à partir des indices effectifs mesurés par la technique M-lines à la longueur d'onde 633 nm. Les résultats sont reportés sur la figure III.9.

Ce graphe montre une dépendance du profil d'indice en fonction de l'épaisseur du film. A 5 μm par exemple, le profil est à saut d'indice. Au delà de cette valeur, le profil d'indice commence à tendre vers un gradient d'indice. Cette évolution de l'allure du profil d'indice peut être expliquée par l'inhomogénéité en profondeur des réactions de polymérisation sous traitement UV. En effet, quand l'épaisseur dépasse 5 μm les rayonnements UV ne peuvent pas pénétrer au fond de la couche mince et la conversion des liaisons doubles en simple liaison n'est pas menée à terme [120]. Ce phénomène se traduit par la finalisation des réactions de polymérisation à la surface de la couche tandis qu'au fond ce n'est pas le cas. Cela crée donc une inhomogénéité d'indice avec la profondeur. L'obtention d'un profil à saut, autrement dit l'uniformité d'indice en profondeur, nécessite la fabrication des couches minces de faible épaisseur ne dépassant pas les 5 μm. Il est donc préférable d'utiliser une vitesse de tirage inférieur à 5 cm/min.

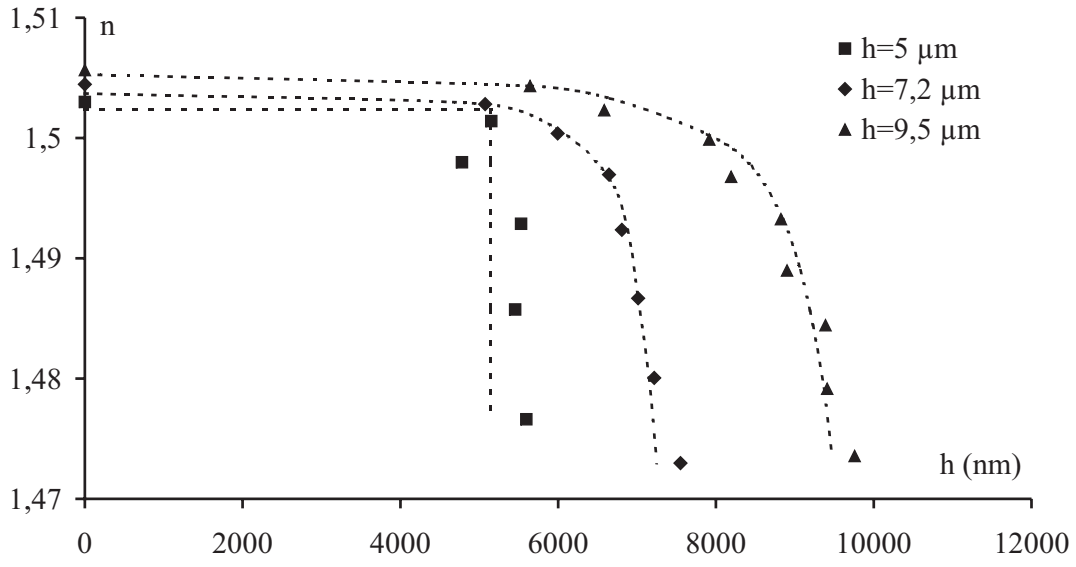


FIG. III.9 – *Profil d'indice de trois guides d'onde de trois différentes épaisseurs.*

Nous verrons plus tard l'influence de la forme du profil d'indice sur la biréfringence intrinsèque dans les guides d'onde. Testons maintenant l'homogénéité en terme d'indice des couches minces.

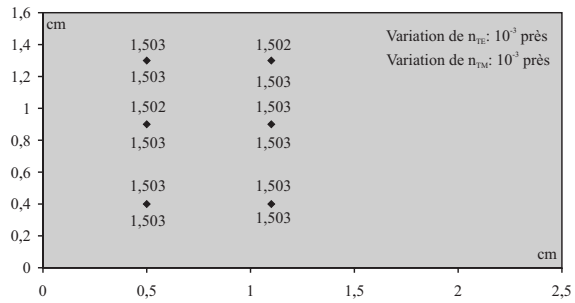
III.2.7 Homogénéité de l'indice

L'uniformité des valeurs d'indice le long de la surface des couches minces nous apparaît un critère important pour vérifier leur qualité optique. Une étude de l'homogénéité a été menée par des mesures de lignes noires, en multipliant les points de test sur un même échantillon. Il s'agit des couches minces utilisées pour réaliser la cartographie d'épaisseur (voir paragraphe III.1.1). Pour rappeler, elles sont préparées à deux différentes vitesses de tirages : $2,5$ cm/min et 5 cm/min. Pour chacun de ces points, les valeurs d'indice sont calculées pour les modes TE et TM séparément. Les résultats sont illustrés sur la figure III.10

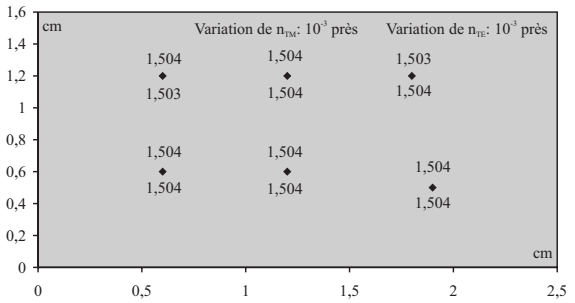
La variation relative entre les différents points est de l'ordre de 10^{-3}, une valeur tout à fait dans la plage de précision de la mesure M-lines qui a été estimé dans le chapitre III à quelques 10^{-3}. Ce résultat montre donc que les couches minces élaborées par voie sol gel possède un indice homogène le long de la couche.

Avec cette cartographie d'indice, l'étude des propriétés optogéométriques des couches minces élaborées par voie sol hybride est réalisée. Plusieurs conclusions sur l'ajustement des paramètres d'élaboration permettant la préparation des couches minces.

Dans la suite, nous allons aborder la partie la plus importante du chapitre. Elle concerne une étude détaillée de la biréfringence modale.



(a) Cartographie de l'indice à la vitesse $2,5\ cm/min$



(b) Cartographie de l'indice à la vitesse $5\ cm/min$

FIG. III.10 – *Cartographie de l'indice à deux différentes vitesses de tirage. Les losanges correspondent aux points testés sur la lame. A chaque point sont indiquées les valeurs d'indice issues du calcul* M-*lines, au dessus du point pour les modes TE et en dessous pour les TM.*

III.3 Biréfringence modale

Nous rappelons que la différence entre les constantes de propagation des modes TE et TM, $\Delta\beta$, constitue un inconvénient majeur pour la réalisation de la conversion de mode TE-TM (voir paragraphe I.2.2). Elle est directement liée à la biréfringence modale ΔN : $\Delta\beta = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta N$. Ainsi, l'optimisation du taux maximal de conversion de mode impose la réduction de la biréfringence modale ce qui nécessite à son tour une étude détaillée de son origine ainsi que ses différentes compositions.

Dans notre cas de couches minces constituées d'une matrice organique-inorganique SiO_2/ZrO_2, la biréfringence modale résulte d'une biréfringence géométrique $\Delta N_{géo}$ et d'une biréfringence intrinsèque Δn_i (voir paragraphe I.2.1.1) :

$$\Delta N = \Delta N_{géo} + \Delta n_i$$

Dans un premier temps, nous abordons la biréfringence géométrique en étudiant théoriquement son origine. Dans la suite, l'étude réalisée sur la biréfringence intrinsèque est détaillée. Nous y évoquons l'effet des paramètres d'élaboration tels que la vitesse de tirage et les différents traitements appliqués. Nous finissons cette partie par une simple comparaison en terme de biréfringence entre la matrice SiO_2/ZrO_2 et la matrice minérale SiO_2/TiO_2 utilisée lors de travaux précédents.

III.3.1 Biréfringence géométrique

La biréfringence de mode géométrique $\Delta N_{géo}$ d'un guide d'onde planaire, supposé isotrope, est directement liée à sa forme géométrique et ses propriétés optogéométriques tels que son épaisseur, son profil d'indice et la différence d'indice entre le film et celui du

milieu qui l'entoure (substrat et superstrat). Elle dépend également de la longueur d'onde de travail.

III.3.1.1 Variation avec la longueur d'onde

Les courbes illustrées sur la figure III.11 présentent l'évolution de la différence entre les constantes de propagation $\Delta\beta_{géo} = \beta_{TE} - \beta_{TM}$ en fonction de la longueur d'onde du travail, pour différentes valeurs d'épaisseur de la couche guidante.

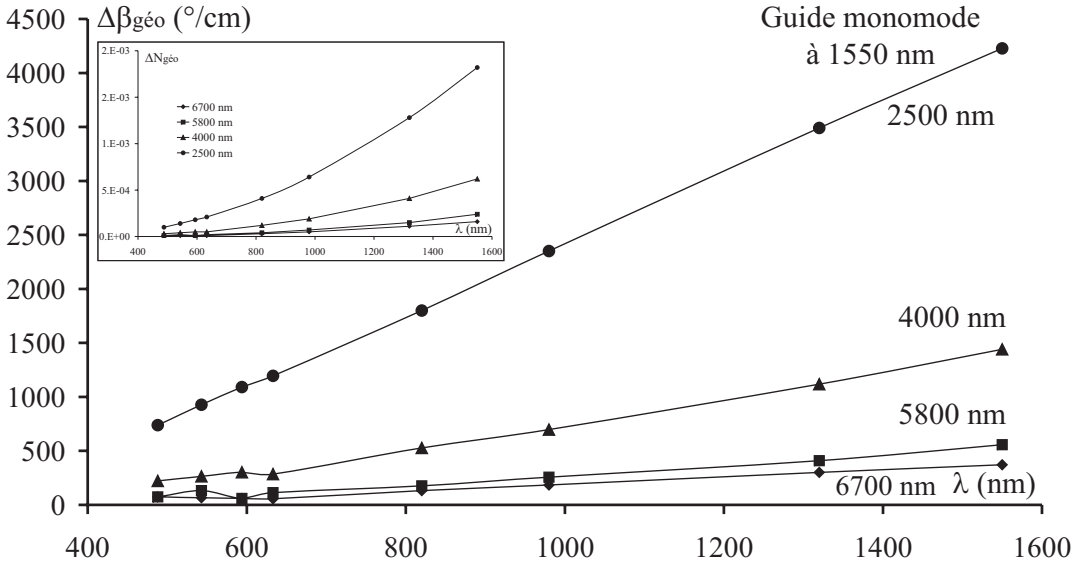


FIG. III.11 – *Evolution de la différence entre les constantes de propagation $\Delta\beta$ correspondante à la biréfringence géométrique fondamentale pour un guide planaire déposé sur pyrex (n=1,472) en fonction de la longueur d'onde, pour différentes valeurs d'épaisseur.*

$\Delta\beta_{géo}$ est directement liée à la biréfringence géométrique fondamentale d'un guide d'onde isotrope (en insert) par la relation :

$$\Delta\beta_{géo} = 2\pi\Delta N_{géo}/\lambda$$

Le guide étudié possède un profil à saut d'indice. Il est constitué d'une couche mince, d'indice 1,537 à la longueur d'onde 633 nm, déposée sur un substrat de Pyrex ($n = 1,472$ à $\lambda = 633$ nm).

La figure montre donc une augmentation de la différence de constantes de propagation avec la longueur d'onde. Par exemple, le passage en longueur d'onde de 488 nm vers 1550 nm entraîne un accroissement de $\Delta\beta_{géo}$ de l'ordre de 500 $°/cm$ pour les épaisseurs importantes (6700 nm et 5800 nm) et de 3500 $°/cm$ pour l'épaisseur la plus faible dans notre exemple.

De plus, la rapidité de cette évolution qui est liée à celle de la biréfringence géométrique dépend de l'ordre de grandeur de l'épaisseur. A 1550 nm, le guide ayant 2500 nm

d'épaisseur est monomode, possède une différence de constantes de propagation relativement élevée due à la biréfringence géométrique :4200 °/cm. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur vers 4000 nm, permet de passer à une valeur plus faible qui est de 1400 °/cm. Par contre, le guide à étudier n'est plus monomode. Ainsi, pour un même guide, son utilisation à des longueurs d'ondes différentes peut entraîner des valeurs très différentes de $\Delta\beta_{géo}$.

Plusieurs solutions peuvent être envisagé pour diminuer la valeur de $\Delta N_{géo}$ (autrement dit $\Delta\beta_{géo}$) telle que la réduction de l'écart d'indice entre la couche mince guidante et le milieu qui l'entoure, ou la modification de la forme géométrique du guide d'onde [32].

Après avoir mis en évidence la dépendance de la biréfringence géométrique d'un guide d'onde isotrope en fonction de la longueur d'onde et l'épaisseur, nous aborderons l'influence de la forme du profil d'indice sur une telle biréfringence.

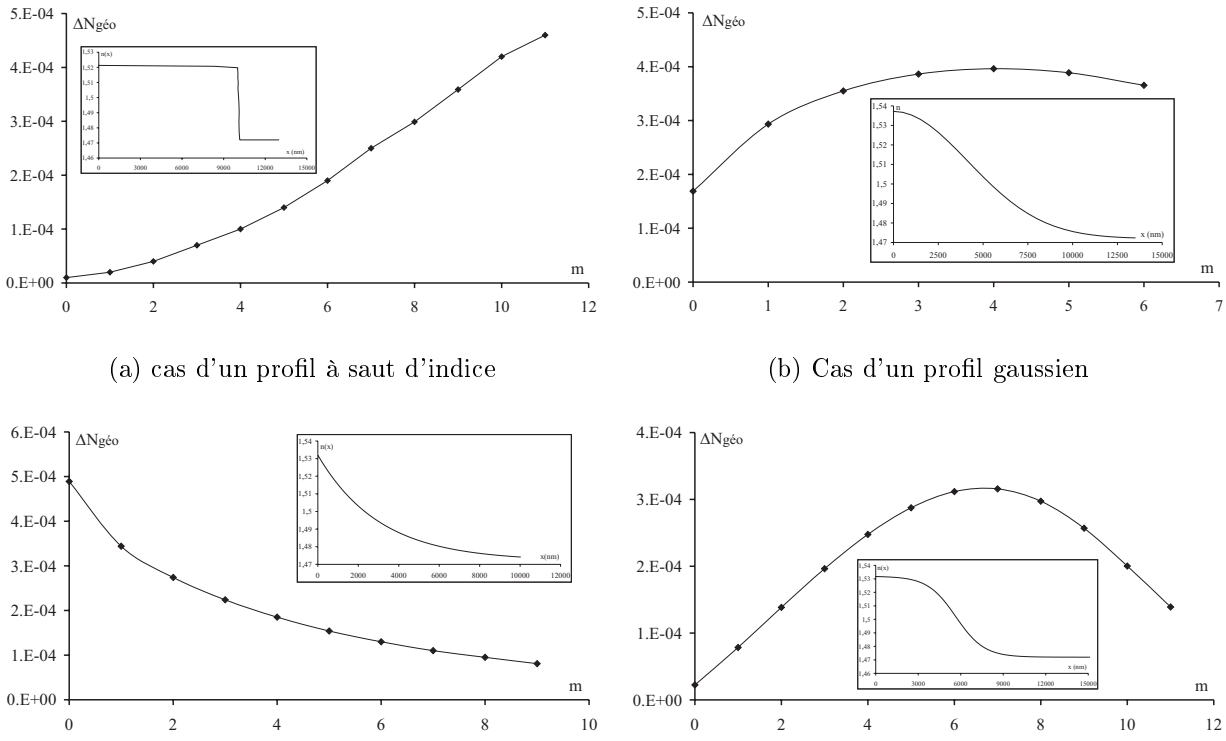
III.3.1.2 Influence du profil d'indice

La figure III.12 présente quatre différentes variations de la biréfringence géométrique en fonction de l'ordre de mode, calculées pour quatre profils d'indice différents. Ils correspondent à des guides d'onde isotropes constitués d'une couche mince d'indice de réfraction 1, 53 et d'épaisseur de 9 μm, déposée sur un substrat d'indice 1, 472 à 633 nm. Le calcul de la biréfringence pour chacun de ces profils d'indice est réalisé en se basant sur la méthode WKB.

Ces courbes montrent une évolution de la biréfringence géométrique dépendant fortement du profil d'indice du guide d'onde à étudier. L'ordre de grandeur $\Delta N_{géo}$ du mode fondamental est directement lié à un tel profil. Elle passe d'une valeur de quelques 10^{-5} pour un profil à saut d'indice vers une valeur de 5.10^{-4} dans le cas d'un profil exponentiel. De plus, nous constatons que le nombre de modes guidés varie selon le type de profil d'indice. Les deux guides d'onde, par exemple, ayant respectivement un profil à saut d'indice et gaussien, bien qu'ils possèdent le même indice pour la même épaisseur, ne possèdent pas le même nombre de mode.

Dans le cas où le profil est à saut d'indice et la biréfringence intrinsèque constante, l'évolution de la biréfringence modale doit suivre celle de la biréfringence géométrique. Elle devrait donc augmenter avec l'ordre de mode. Nous y reviendrons au paragraphe III.3.2.3.

Pour étudier, dans la suite, la biréfringence intrinsèque de la matrice SiO_2/ZrO_2, nous nous limitons au cas d'un guide d'onde multimode à saut d'indice et à la longueur d'onde de caractérisation 633 nm. Dans ce cas, la biréfringence géométrique est de l'ordre de 10^{-5}.



(a) cas d'un profil à saut d'indice

(b) Cas d'un profil gaussien

(c) Cas d'un profil exponentiel

(d) Cas d'un profil de Fermi

FIG. III.12 – *Evolution de la biréfringence géométrique en fonction de l'ordre de mode, selon quatre différents profils d'indice.*

III.3.2 Biréfringence intrinsèque

La biréfringence intrinsèque Δn_i du matériau tire son origine des contraintes mécaniques résiduelles dans la matrice SiO_2/ZrO_2 [30, 121]. De ce fait, il est nécessaire d'abaisser au maximum le niveau de contraintes dans les couches minces pour réduire la biréfringence intrinsèque dans le but de maximiser le taux de conversion de mode. Dans ce cadre, des études sur l'influence des différents traitements appliqués à la couche sont abordées. L'effet de la vitesse de tirage est ensuite détaillé avant de finir par une comparaison avec une matrice minérale SiO_2/TiO_2. Les valeurs de Δn_i sont déterminées à partir de la biréfringence modale mesurée directement par la technique M-lines et la biréfringence géométrique calculée par le modèle direct ($\Delta n_i = \Delta N - \Delta N_{géo}$).

III.3.2.1 Influence du traitement UV

Le traitement UV a pour rôle de déclencher les réactions de polymérisation permettant la conversion des liaisons covalentes doubles, entre les atomes de carbone des groupements polymérisables, en liaisons simples [68]. Une étude sur l'influence de la densité de puissance de la source d'insolation UV sur la biréfringence intrinsèque et selon la durée du traitement UV est menée.

Les résultats obtenus pour quatre échantillons non dopés sont reportés dans le tableau III.5. Ils correspondent respectivement à un traitement UV « dur » de densité de puissance 1000 mW/cm^2 durant 15 minutes et un traitement « doux » à 1 mW/cm^2 de densité de puissance, et de durée 5, 10 et 20 minutes pour chacune de deux longueurs d'ondes 365 nm et 254 nm.

TAB. III.5 – *Evolution de la biréfringence intrinsèque avec le traitement UV appliqué.*

Type de traitement UV	Durée du traitement	Biréfringence intrinsèque Δn_i
« Dur » (1000 mW/cm^2)	15 min	6.10^{-4}
« Doux » (1 mW/cm^2)	5 min/λ	1.10^{-5}
	10 min/λ	2.10^{-5}
	20 min/λ	$2,5.10^{-4}$

Ce tableau montre qu'un traitement « doux » à faible densité de puissance a pour effet de diminuer la biréfringence intrinsèque. En effet, le passage d'un traitement à forte densité de puissance vers un à faible densité nous permet de réduire la biréfringence d'un facteur trois (passage de 6.10^{-4} à 2.10^{-4}). Nous remarquons également que la durée du traitement UV « doux » influe sur Δn_i. Elle passe d'une valeur de $2,5.10^{-4}$ pour une durée de 20 min/λ à une valeur 1.10^{-5} pour une durée 5 min/λ du traitement UV « doux ».

Nous pouvons donc déduire de ces résultats qu'une diminution de la biréfringence intrinsèque nécessite un traitement UV « doux » de courte durée. Mais, il faut tenir compte de la stabilité de l'indice de réfraction de la couche mince avec le temps, abordée au paragraphe III.2.4 (voir tableau III.2). Pour obtenir un indice stable, il faut une durée de traitement « doux » de l'ordre de 20 min/λ. Le meilleur traitement est donc du type « doux » avec une durée de 20 min/λ.

III.3.2.2 Effet du traitement thermique

Dans les parties précédentes, nous avons montré la réduction de l'épaisseur des couches minces avec la température du traitement appliqué, tandis que l'indice n'est quasiment pas influencé par ce type de traitement. Pour tester son influence sur la biréfringence intrinsèque, quatre séries d'échantillons ont été élaborés avec un sol 10 : 3 : 3 dans les même conditions ; elles ont subi quatre traitements thermiques différents de durée 30 minutes, pour quatre différentes températures 30, 60, 90 et 120 $°C$. Les traitements thermiques appliqués sont différenciés par leur position par rapport au traitement UV qui est « doux » de durée 15 min/λ. Les résultats sont résumés sur la figure III.13.

Cette figure décrit l'évolution, en fonction de la température du traitement thermique, de la variation $\delta(\Delta n_i)$ de la biréfringence intrinsèque par rapport à celle de la couche « témoin ». La couche « témoin » n'a subi aucun traitement thermique. De plus, les

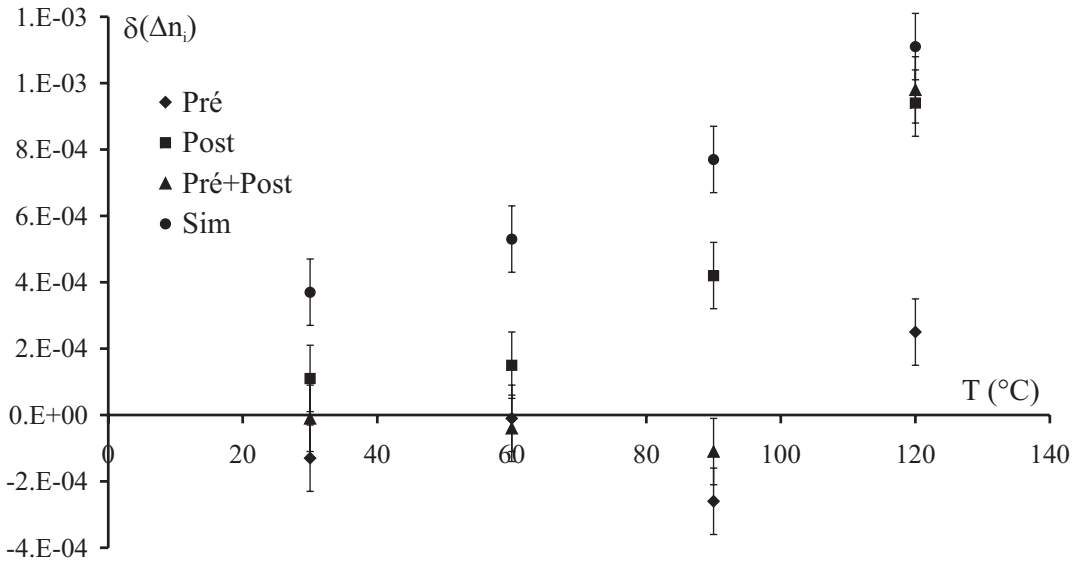


FIG. III.13 – *Evolution, en fonction de la température du traitement thermique de durée* 30 *min, de la variation de la biréfringence intrinsèque par rapport à celle de la couche « témoin » non traitée thermiquement.*

« Pré », « Post » et « Sim » correspondent respectivement à un pré-traitement, un post-traitement et un traitement thermique et UV simultanés. Le « Pré+Post » correspond à un traitement thermique précédent un traitement UV qui est à son tour suivi par un traitement thermique.

Globalement, cette courbe montre une augmentation de la biréfringence intrinsèque Δn_i en fonction de la température du traitement thermique, quelle que soit sa position par rapport au traitement UV. En regardant de près cette évolution, trois choses peuvent être constatés. Il s'agit tout d'abord du traitement simultané qui a le plus d'effet sur l'augmentation de Δn_i : il permet de passer d'une variation de 5.10^{-4} à 60 $°C$ vers une valeur de 1.10^{-3} à 120 $°C$. Le post-traitement provoque également une croissance relativement forte de la biréfringence intrinsèque en fonction de la température. Par contre, le pré-traitement présente le moindre effet sur l'évolution de cette dernière.

Mais, le point le plus remarquable correspond à un pré-traitement thermique à 90 ° où la biréfringence vaut -2.10^{-4}. Cette valeur reproductible répond fortement à un des plus importants objectifs fixés pour la thèse visant à minimiser la biréfringence modale. En effet, une telle biréfringence négative permet de compenser la biréfringence géométrique et peut être réaliser l'accord de phase :

$$\Delta n_i \leq 0 + \Delta N_{géo} \geq 0 \Rightarrow \Delta N \approx 0$$

En conclusion, cette étude illustrée sur la figure III.13 montre clairement que le pré-traitement thermique et particulièrement à la température 90 $°C$ est le plus approprié à

nos couches minces. Ainsi, une comparaison entre trois différentes durées de pré-traitement est illustrée dans le tableau III.6

TAB. III.6 – *Comparaison, en terme de Δn_i, entre trois durées de pré-traitement thermique pour un temps 15 min/λ de traitement UV « doux ».*

Durée / Température	30 minutes	60 minutes	90 minutes
30 $°C$	1.10^{-4}	1.10^{-4}	
60 $°C$	2.10^{-4}	2.10^{-4}	4.10^{-4}
90 $°C$	-2.10^{-4}	-2.10^{-4}	-1.10^{-4}
120 $°C$	5.10^{-4}	1.10^{-3}	

Ce tableau montre, une augmentation de la biréfringence intrinsèque avec la température et la durée de traitement. De plus, un pré-traitement thermique de 90 $°C$ durant 60 minutes permet une diminution biréfringence intrinsèque jusqu'à -2.10^{-4}. Ceci confirme le résultat obtenu pour un traitement de 30 min et présenté sur la figure III.13.

Nous allons étudier, dans la suite, l'influence de la vitesse de tirage sur cette biréfringence.

III.3.2.3 Gradient d'anisotropie

Dans les paragraphes III.1.1 et III.2.6, nous avons montré l'influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur de la couche mince et sur la forme du profil d'indice du guide d'onde. Une augmentation linéaire de l'épaisseur en fonction de la vitesse de tirage à la puissance 1/2 a été montrée. Le passage d'un profil à saut d'indice vers un profil à gradient d'indice, en augmentant la vitesse de tirage, a également été mis en évidence. Cette évolution du profil, dans le cas des couches épaisses (élaborées à une vitesse de tirage élevée), est justifiée par l'inhomogénéité de l'insolation UV en profondeur.

La présente partie se situe dans la continuité de cette étude en fonction de la vitesse de tirage. Elle a pour vocation d'étudier l'influence de la vitesse de tirage sur la biréfringence intrinsèque d'une couche mince constituée d'une matrice organique-inorganique SiO_2/ZrO_2.

Deux couches subissant un traitement UV « dur » sont donc étudiées en détail, la première, ayant une épaisseur de l'ordre de $4,8\mu m$ (vitesse de tirage 3 cm/min), possède un profil à saut d'indice. Dans ce cas, la biréfringence modale augmente en fonction de l'ordre de mode comme le montre la figure III.14. Le profil d'indice est reconstruit par la méthode WKB inverse (voir paragraphe II.2.2.4), à partir des valeurs d'indice effectifs mesurées par la technique M-lines.

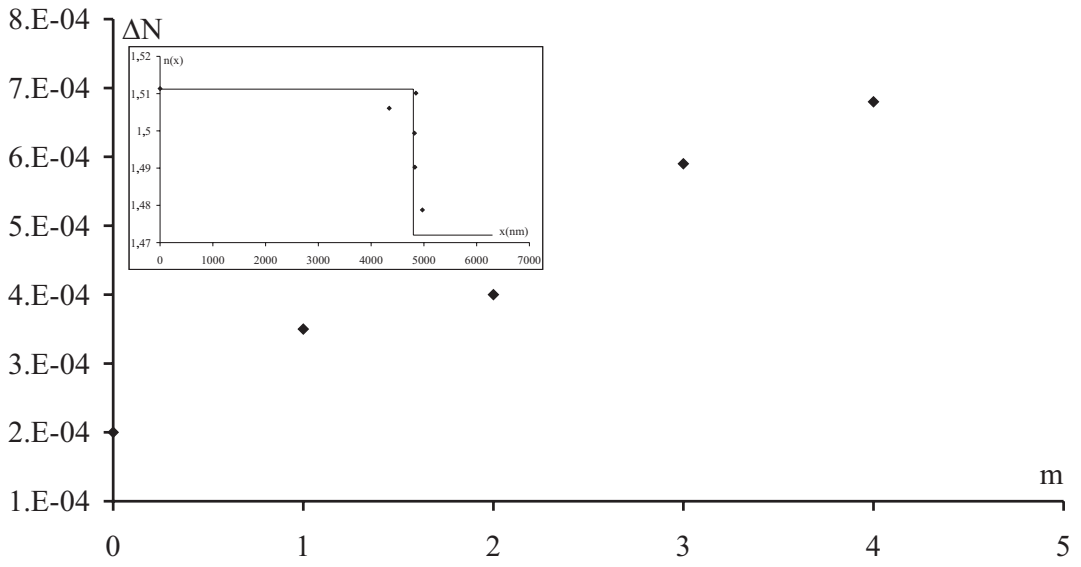


FIG. III.14 – *Evolution de la biréfringence modale en fonction de l'ordre de mode pour une couche d'épaisseur* $4,8\mu m$ *possédant un profil à saut d'indice .*

Cette courbe montre bien que pour une couche mince ayant un profil à saut d'indice, la variation de la biréfringence modale en fonction de l'ordre de mode suit la même évolution que celle de la biréfringence géométrique présentée sur la figure III.12. Par conséquent, la biréfringence intrinsèque doit être uniforme avec une valeur de 1.10^{-4}.

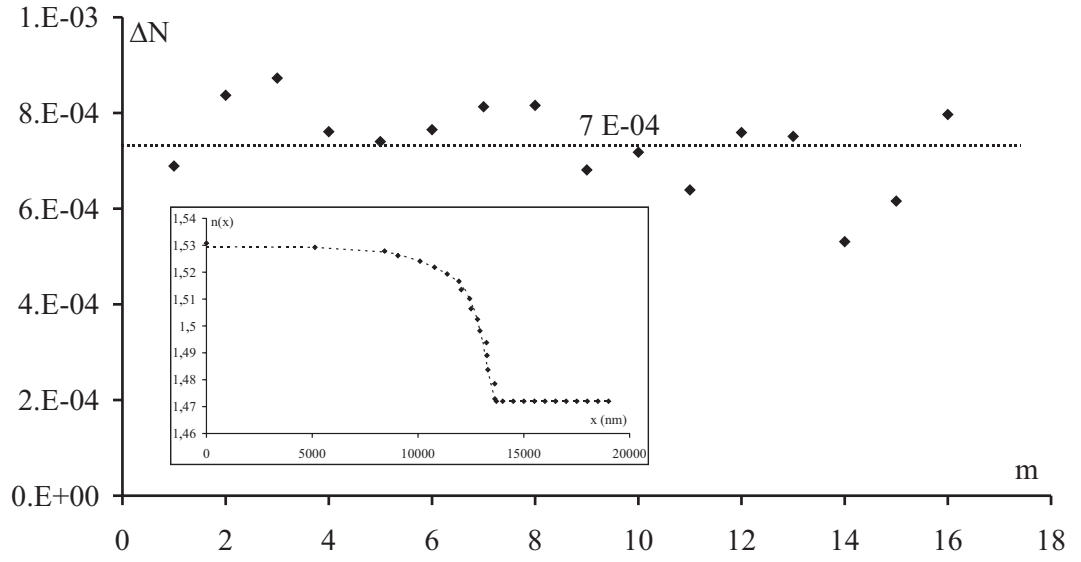


FIG. III.15 – *Profil à gradient d'indice, correspondant à une couche mince élaborée à une vitesse de tirage de* 7 *cm/min, avec l'évolution de la biréfringence modale avec l'ordre de mode.*

Le second échantillon possède une épaisseur de l'ordre de 13 μm. Il s'agit d'une couche déposée sur un substrat de Pyrex à la vitesse de tirage de 7 cm/min. Par conséquent,

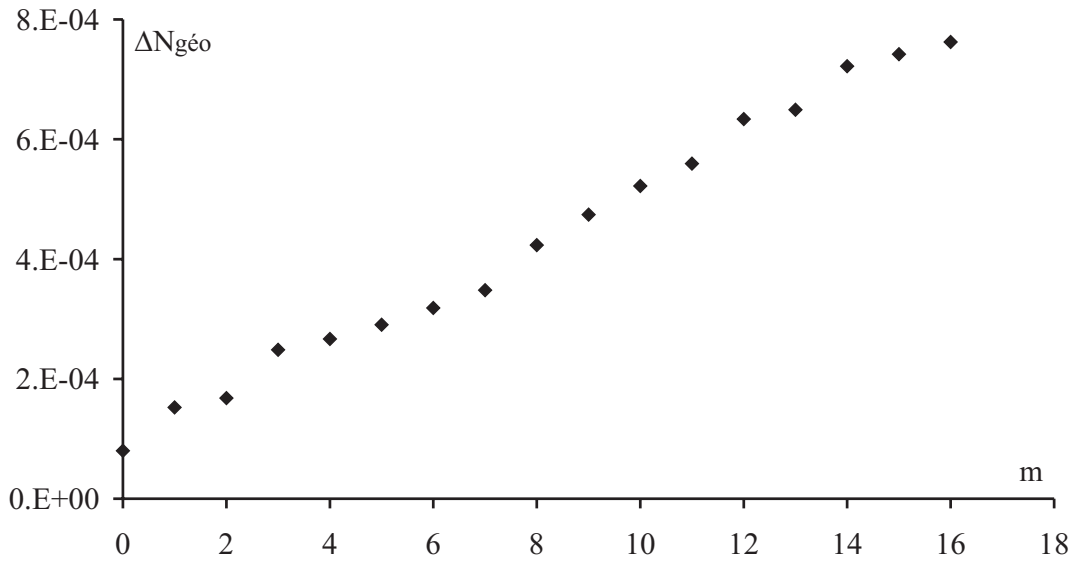


FIG. III.16 – *Evolution de la biréfringence géométrique, calculée par la méthode WKB pour le profil de figure III.15, en fonction de l'ordre de mode.*

cette couche possède un profil à gradient d'indice illustré sur la figure III.15. De plus, les mesures effectuées par la technique M-lines ont donné une biréfringence modale constante quel que soit l'ordre du mode et égale à 7.10^{-4} (voir figure III.15).

Pour comprendre l'origine de ce comportement de la biréfringence modale, nous avons dans un premier temps calculé, en se basant sur la technique WKB présentée au paragraphe I.2.1.3, la biréfringence géométrique pour un tel gradient d'indice. Son évolution avec l'ordre de mode est présentée sur la figure III.16.

Cette figure montre une augmentation de $\Delta N_{géo}$ en fonction de l'ordre du mode qui ne correspond pas à la réalité. La valeur invariable de la biréfringence modale observée en pratique doit être alors probablement due à une biréfringence intrinsèque qui décroît avec l'ordre de mode, ou plutôt avec la profondeur. Pour vérifier cela, nous avons supposé l'existence d'une anisotropie intrinsèque qui décroît avec la profondeur comme cela est illustré sur la figure III.17.

En tenant compte de cette anisotropie dans le calcul WKB, nous avons abouti à l'évolution de la biréfringence modale en fonction de l'ordre de mode comme la montre la figure III.18.

Cette courbe montre une valeur qui ne varie quasiment pas avec l'ordre du mode, ce qui est cohérent avec les mesures expérimentales. Notre hypothèse d'existence d'un gradient d'anisotropie en profondeur semble donc valide. Ce raisonnement est renforcé par l'idée que les rayons UV ont une limite de pénétration maximale estimée à environ 5 μm, épaisseur pour laquelle on voit apparaître un gradient d'indice. Là où l'irradiation UV ne pénètre pas, la matrice organique-inorganique SiO_2/ZrO_2 n'est pas finalisée. Par

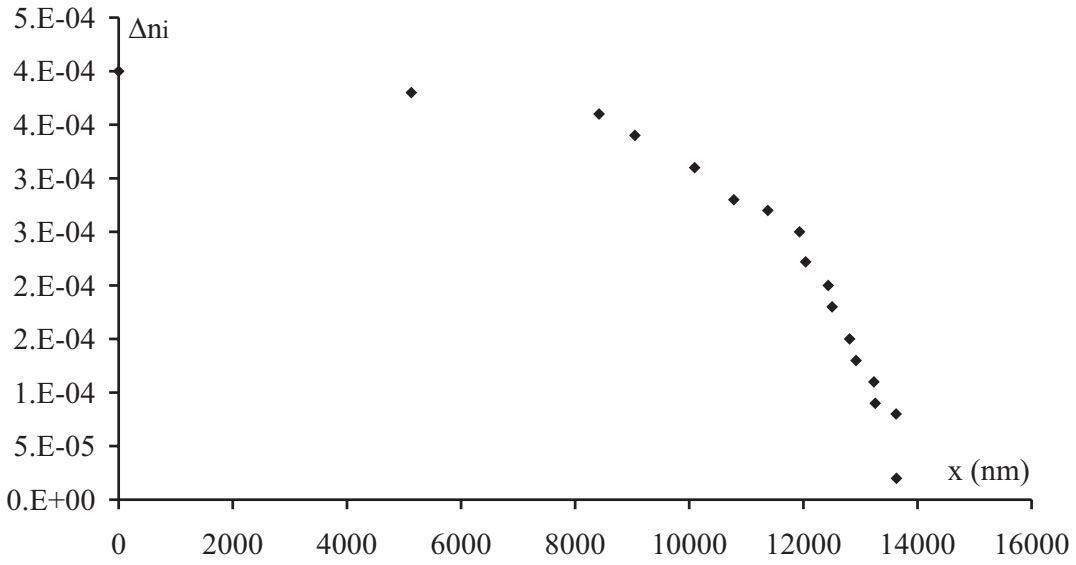


FIG. III.17 – *Modèle de gradient d'anisotropie intrinsèque en fonction de la profondeur du guide à étudier.*

conséquent, l'indice et la biréfringence intrinsèque Δn_i sont plus faible ce qui est cohérent avec les résultats présentés précédemment.

En conclusion, cette étude nous a donné un argument en plus sur l'effet de la vitesse de tirage et la qualité de nos couches minces. Un « sol » peu visqueux et une faible vitesse de tirage constitue les meilleures conditions pour élaborer des couches minces en vu d'application en optique intégrée.

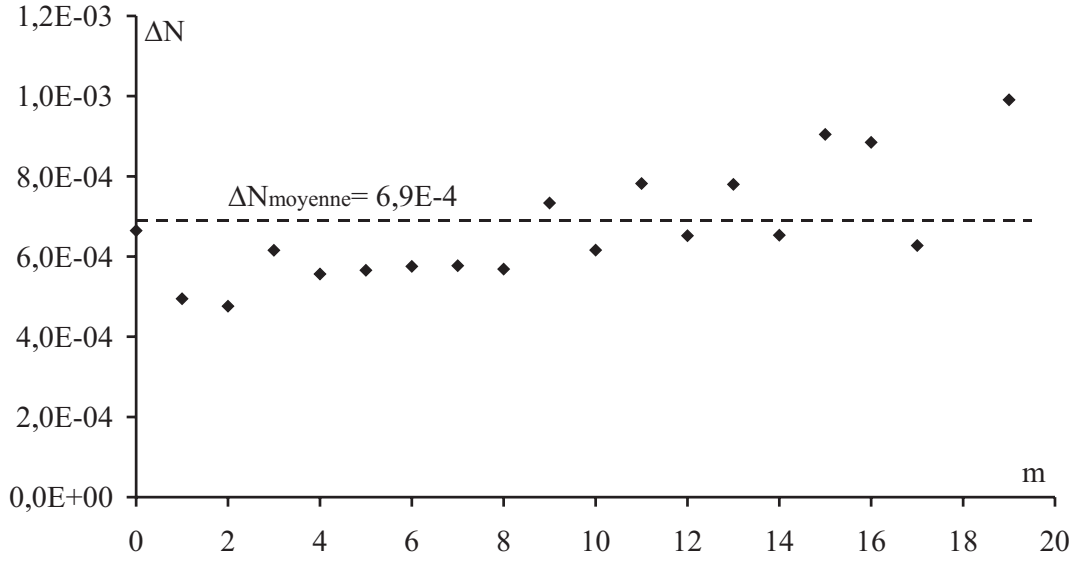


FIG. III.18 – *Evolution de la biréfringence modale calculée par la méthode WKB en fonction de l'ordre de mode, pour un profil à gradient d'indice.*

III.3.3 Comparaison avec une matrice minérale

Nous abordons désormais une comparaison, au niveau de la biréfringence modale, entre notre matrice hybride SiO_2/ZrO_2 et une matrice minérale SiO_2/TiO_2 qui a constitué le sujet de travaux antérieurs au laboratoire [13].

Les premiers résultats sont obtenus par la technique de diffusion en surface détaillée au paragraphe II.2.3.2. Cette technique équipée par une caméra CCD placée à 45 ° par rapport à la couche mince permet de visualiser un phénomène de battement qui est du à l'interférence des modes TE et TM qui se propagent dans la couche mince. La distance entre deux franges brillantes L_B est liée directement à la biréfringence modale par la relation :

$$\Delta N = \lambda / L_B$$

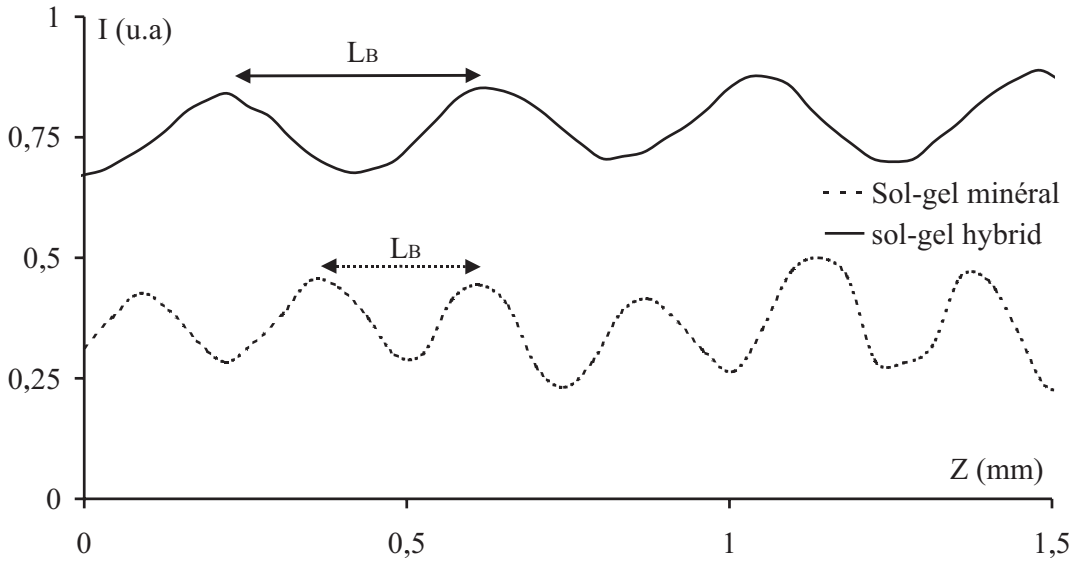


FIG. III.19 – *courbe de l'intensité de la lumière en fonction de la distance de propagation de lumière dans la couche mince.*

Ainsi, la courbe III.19 montre que la distance L_B entre deux maxima d'intensité (distance entre deux franges brillantes) pour la couche mince hydride est plus grand que celle de la couche minérale. Etant donné que la biréfringence modale est inversement proportionnelle à L_B, la biréfringence de la matrice SiO_2/ZrO_2 est plus faible que celle de la matrice SiO_2/TiO_2. En effet, la biréfringence modale determinée est de 3.10^{-3} pour la couche minérale et de 6.10^{-4} pour celle hybride.

Pour valider les résultats obtenus par la technique de battements, nous avons eu recours à la spectroscopie des lignes noires dont les résultats obtenus à la même longueur d'onde 633 nm sont reportés dans le tableau III.7.

Ce tableau rassemble la biréfringence du mode fondamental ΔN_0 avec ses différentes compositions pour les deux matrices SiO_2/TiO_2 et SiO_2/ZrO_2. Le traitement dit « dur »

TAB. III.7 – *Comparaison entre une matrice minérale et une matrice hybride traitée UV. Les résultats sont obtenus par la technique* M-*lines à la longueur d'onde* 633 *nm.*

	Matrice minérale sans traitement UV	Matrice hybride traitement « dur »	Matrice hybride traitement « doux »
n	$1,57$	$1,5-1,54$	$1,5-1,54$
h	$1,9\ \mu m$	$3-6\ \mu m$	$3-6\ \mu m$
ΔN_0	$3,7.10^{-3}$	6.10^{-4}	-2.10^{-4}
$\Delta N_{géo}$	3.10^{-4}	10^{-5}	10^{-5}
Δn_i	$3,4.10^{-3}$	6.10^{-4}	-2.10^{-4}

signifie une insolation UV à forte densité de puissance ainsi que celui « doux » veut dire un traitement thermique à 90 $°C$ suivi par un traitement UV à faible densité de puissance de durée 15 min/λ.

Ainsi, ce tableau montre que la matrice organique-inorganique SiO_2/ZrO_2 possède une biréfringence intrinsèque inférieure de plus d'un ordre de grandeur à celle de la matrice SiO_2/TiO_2 .

Cette comparaison a prouvé que la voie sol-gel hybride ainsi que l'utilisation d'un traitement « doux » permet la réduction de la biréfringence modale. Ceci constitue un grand pas vers la réalisation de la conversion de mode TE-TM. En effet, la variation du taux de conversion en fonction de la biréfringence modale, pour une rotation Faraday spécifique du matériau constituant le guide d'onde à $\lambda = 820\ nm$ de l'ordre de 250 $°/cm$, illustrée sur la figure III.20, montre bien qu'un passage de 3.10^{-3} à 2.10^{-4} fait passer le taux de conversion de $1,2.10^{-2}$ % à 56 %.

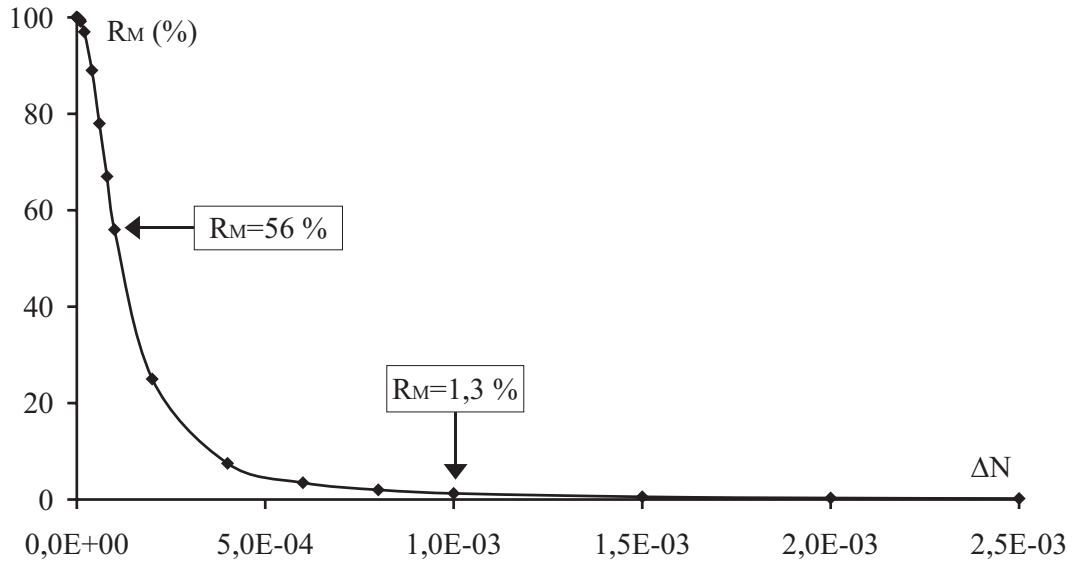


FIG. III.20 – *Evolution du taux de conversion TE-TM en fonction de la biréfringence modale, pour une rotataion Faraday spécifique de* 250 $°/cm$ *à* $\lambda = 820\ nm$.

Avec cette comparaison, nous finissons une étude paramétrique dans laquelle nous avons étudié l'influence de différents facteurs sur les propriétés des couches minces élaborées par voie sol-gel hybride et notamment sur sa biréfringence intrinsèque. Ainsi, nous avons mis en évidence la potentialité de ces couches minces pour réaliser des dispositifs à conversion de mode TE-TM. Dans la suite, nous allons discuter la qualité optique de ces couches minces.

III.4 Qualité optique

Deux critères nous apparaissent importants pour vérifier la qualité des couches minces. L'uniformité des valeurs d'indice et d'épaisseur le long de la surface et l'absence de craquelures et défauts pouvant nuire au guidage.

Les cartographies réalisées par la technique M-lines, présentées au paragraphe III.1.1 ont montré que l'homogénéité d'épaisseur le long de la couche nécessite une élaboration de la couche mince à faible vitesse de tirage. La cartographie présentée au paragraphe III.2.7 a mis en évidence une excellente uniformité d'indice de réfraction des couches minces.

D'autre part, nous n'avons pas remarqué l'existence de fissures ou de craquelures au niveau de la surface des couches minces ; le traitement thermique appliqué est relativement « doux » puisqu'il correspond à une température ne dépassant pas 120 $°C$.

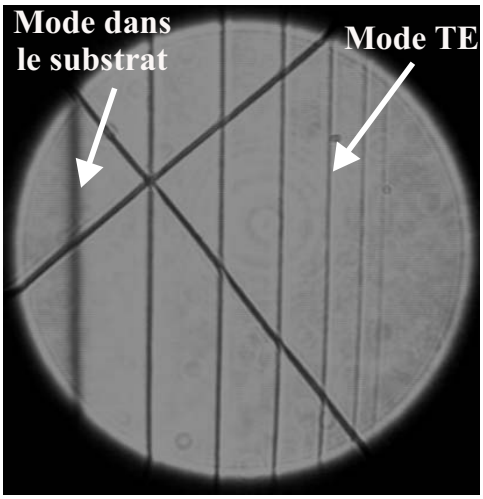


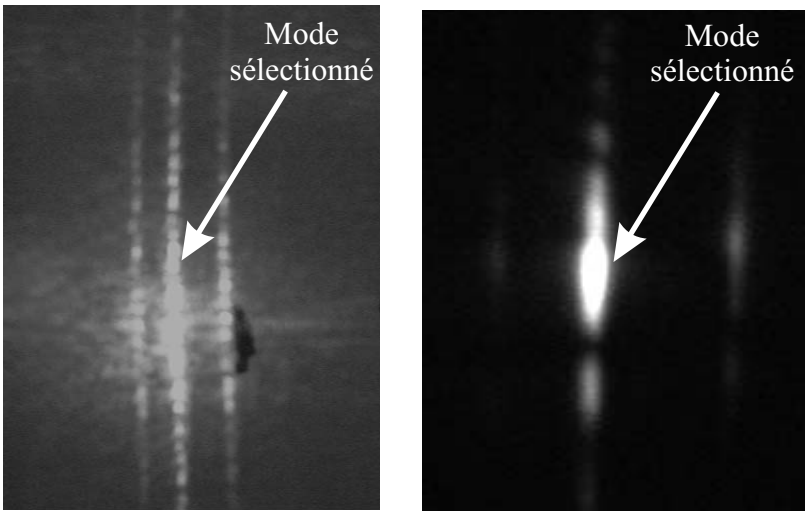
FIG. III.21 – *Photo prise par une caméra CCD placée en face du faisceau réfléchi de la base du prisme en contact avec la couche mince. Les lignes noires correspondent aux modes TE propageant dans le guide d'onde.*

L'absence de défauts est simplement vérifié par la technique de diffusion en surface équipée d'une caméra CCD. Nous n'avons pas pu visualiser de trait de guidage ce qui valide le faite que nos couches minces non dopées ne diffusent pas de la lumière pouvant être due à des défauts volumique ou au niveau de la surface. Ainsi, la mesure de l'atténuation

des couches minces non dopées, par la technique de diffusion en surface qu'on dispose au laboratoire, est impossible parce qu'elle nécessite la visualisation d'un trait de guidage. Mais, la faible atténuation peut être confirmée par la technique M-lines comme le montre la figure III.21.

Cette photo est prise par une caméra CCD placée en face du faisceau réfléchi de la base du prisme isocèle placé en contact avec la couche mince à caractériser. Les traits noirs représentent les manques de lumière dans le faisceau réfléchi. Ils correspondent au modes guidés dans la couche mince. Le fait que les lignes noires dans la photo soient très fines prouve que les guides d'onde non dopés ont une très faible atténuation.

De plus, la bonne qualité optique des couches minces est également mise en évidence par le couplage et le découplage de la lumière dans la couche. En utilisant le banc expérimental de la technique de diffusion en surface, nous avons injecté, par l'intermédiaire d'un prisme droit (voir paragraphe II.2.1.3), de la lumière polarisée TE dans la couche. Au bout de la couche à étudier, nous avons placé un autre prisme droit pour découpler la lumière qui s'est propagée dans le film. Nous avons ensuite placée un écran en face du prisme de découplage pour récolter la lumière découplée. Un tel résultat obtenu, à deux différents longueur d'onde pour une couche non dopée traitée thermiquement à 60 $°C$ pendant 60 min et UV durant 15 min/λ, est illustré sur figure III.22.



(a) Mesure réalisée 820 nm (b) Mesure réalisée à 1550 nm

FIG. III.22 – *Photos prises à deux différentes longueurs d'onde par une caméra CCD placée en face de l'écran sur lequel est projeté la lumière découple de la couche.*

Ces photos est prises par une caméra CCD placé en face l'écran. Elles présentent des traits lumineux correspondant aux modes couplés et ensuite découplés de la couche. Elles montrent donc l'aspect guidant de nos couches minces ; le découplage de la lumière vérifie la propagation de la lumière au long de la couche sur plusieurs cm.

III.5 Bilan et conclusion

Ce chapitre était consacré à l'étude de l'influence de différents paramètres sur les propriétés optogéométriques et optiques des couches minces élaborées par voie sol-gel hybride. L'objectif fixé au début de ce chapitre consistait donc à chercher les meilleures conditions d'élaboration permettant de réaliser des couches, en vue d'application d'optique intégrée, qui respectent deux critères : une excellente qualité optique et une faible biréfringence modale.

Les études présentées au long de ce chapitre ont montré que la réalisation des couches minces ayant ces deux critères doit respecter, lors de l'élaboration, les conditions citées ci-dessous :

- Utilisation d'un sol peu visqueux ($\eta \leq 20\ cP$) car l'élaboration avec un sol de viscosité élevée donne des couches minces trop épaisses ce qui entraîne une inhomogénéité d'épaisseur sur la surface de la couche.
- Utilisation d'une faible vitesse de tirage lors du retrait de la couche du bain de sol ($U \leq 5\ cm/min$) car les fortes vitesses donnent des couches trop épaisses. Dans cette situation, le profil est à gradient d'indice et nous aurons un gradient d'anisotropie à côté d'une inhomogénéité d'épaisseur.
- Application d'un pré-traitement thermique à 90 $°C$ pendant 30 ou 60 minutes ce qui permet d'homogénéiser la couche et d'évaporer les solvants restants dans la couche ainsi qu'une réduction de la biréfringence intrinsèque.
- Adoption d'un traitement UV « doux » dont la source a une densité de puissance de 1 mW/cm^2, de durée de traitement 20 minutes ce qui permet d'avoir une biréfringence modale minimale pour un indice de réfraction stable avec le temps.

Ainsi grâce à ces quatre conditions d'élaboration présentées ci-dessus, nous avons pu diminuer la biréfringence modale d'une manière significative. En effet, nous sommes passé d'une valeur de l'ordre de quelques 10^{-3} vers une valeur inférieur à 1.10^{-4} ce qui permet une augmentation potentielle du taux maximal de conversion de mode TE-TM.

Avec les résultats, présentés au dernier paragraphe, prouvant la bonne qualité optique de ces couches minces, nous pouvons dire que l'objectif de ce chapitre est atteint.

Le chapitre suivant sera consacré aux couches minces dopées à l'aide des nanoparticules de ferrite de Cobalt.

CHAPITRE IV

Propriétés des couches minces dopées

Les résultats présentés et discutés au cours du chapitre précédent ont été consacrés à des guides d'onde constitués de matrices organique-inorganiques SiO_2/ZrO_2 non dopées. Ils nous ont permis de déterminer les conditions optimales pour réaliser des couches de bonne qualité optique et de faible biréfringence modale.

Le présent chapitre, est consacré à l'étude de la même matrice SiO_2/ZrO_2 mais dopée par des nanoparticules magnétiques de ferrite de Cobalt issues d'un ferrofluide, afin de leur conférer des propriétés magnéto-optiques. Il est principalement organisé en trois parties.

La première partie commence par une étude des échantillons de ferrofluides utilisés pour le dopage. Dans laquelle, une présentation de leur rotation Faraday spécifique est menée. Elle est suivie par une discussion de l'origine physique d'un tel effet donnant lieu à l'expression de la rotation Faraday pour une distribution en taille suivant la loi « log-normal ». Une étude sur la transmittance et sur le facteur de mérite de la ferrite Cobalt est également détaillée.

En deuxième partie, nous allons présenter la rotation Faraday spécifique des couches minces au sein de laquelle des nanoparticules de ferrite de Cobalt sont piégées (voir paragraphe II.1.2). Ainsi, la présence d'un cycle d'hystérésis est remarquée. Pour comprendre l'origine physique de ce phénomène semblable au cas de matériau ferromagnétique massif, nous avons fait appel à un modèle théorique développé par Bacri et *al.* [122]. Nous avons ensuite étudié la dépendance des caractéristiques (champ coercitif et rotation rémanente) d'un tel cycle en fonction de la taille moyenne des nanoparticules, et de la température de la matrice dopée. L'influence de l'orientation des particules au sein de la matrice sur la biréfringence modale et l'allure de la rotation Faraday est également testée. Pour compléter la caractérisation de la matrice SiO_2/ZrO_2 dopée, des mesures d'atténuation ont

été réalisées. L'origine de cette atténuation et sa dépendance en fonction de la fraction volumique des particules dans la matrice sont discutées.

La troisième partie est consacrée à la conversion de mode TE-TM. Dans laquelle, nous présentons une simulation permettant d'estimer le taux maximal de conversion que nous puissions atteindre. Le dispositif expérimental que nous envisageons utiliser pour la mesurer est également décrit.

Nous finissons par un bilan des résultats obtenus suivi par une définition des perspectives pour faire suite à ce travail.

IV.1 Ferrofluide

Un ferrofluide est une suspension colloïdale, stable et homogène des grains nanométriques magnétiques, quasi sphérique de 3 à 30 nm de diamètre, dans un liquide porteur [75].

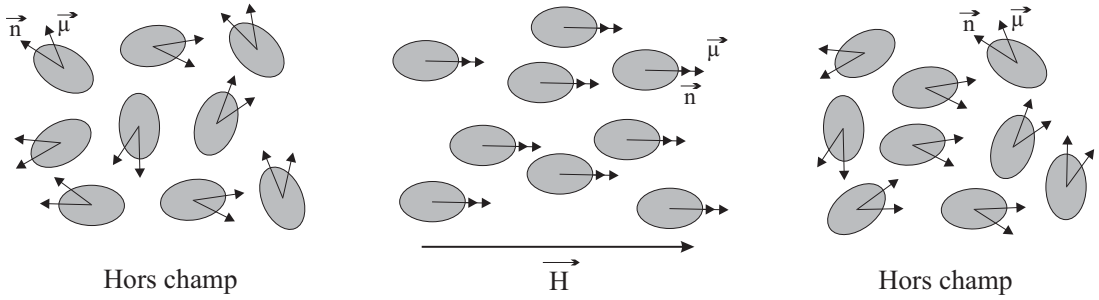


FIG. IV.1 – *Illustration du comportement des nanoparticules dans un liquide magnétique hors champ et sous champ magnétique.*

Les nanoparticules au sein du liquide magnétique peuvent être considérées comme des minuscules aimants permanents. L'application d'un champ magnétique favorise l'alignement des moments magnétiques des particules le long des lignes de champ. Dès que le champ magnétique est coupé, l'alignement des moments magnétiques est détruit par le mouvement Brownien des particules et des molécules constituant le ferrofluide. La rapidité de dispersion du phénomène d'aimantation est fonction de la viscosité du liquide magnétique. Ce comportement des nanoparticules, au sein du liquide magnétique, sous et hors champ magnétique confère au ferrofluide des propriétés intéressantes et de natures différentes : magnétiques [76], optiques [11] et mécaniques [77]. Une illustration d'un tel comportement est présentée sur la figure IV.1.

Tous les essais de dopage réalisés, afin de conférer au sol des propriétés magnéto-optiques, ont utilisé ce type de dispersion. Il paraît donc nécessaire d'étudier et caractériser de près les propriétés des échantillons de ferrofluides utilisés.

Ainsi, une première étude est consacrée à la mesure de la rotation Faraday sous l'influence d'un champ magnétique longitudinal. La deuxième consiste à mesurer leur transmittance dans le but d'estimer l'atténuation que les nanoparticules pourront ensuite induire aux couches minces dopées.

IV.1.1 Propriétés magnéto-optiques

L'évolution de la rotation Faraday spécifique $\theta_F(°/cm)$ en fonction de l'intensité du champ magnétique longitudinal appliqué est représentée sur la figure IV.2 pour une longueur d'onde de mesure 820 nm.

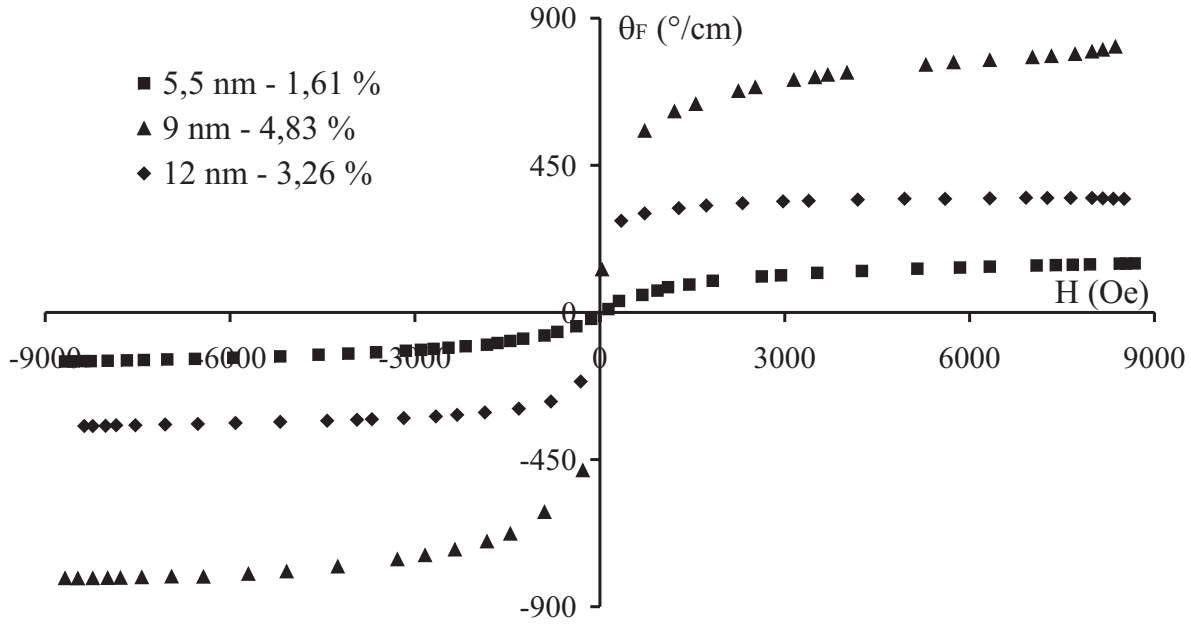


FIG. IV.2 – *Rotation Faraday spécifique de trois différents échantillons de ferrite de Cobalt. Evolution en fonction du champ magnétique appliqué. La longueur d'onde de mesure est* 820 nm.

Les courbes illustrées sur cette figure correspondent aux échantillons S314G, S331G et S333G dont les caractéristiques sont détaillées au paragraphe II.1.2. Il s'agit de ferrofluides constitués respectivement de trois différentes distribution en tailles de particules ($5,5$; 9 et 12 nm) dans le glycérol, à trois différentes concentrations ($1,61$; $3,26$ et $4,83$ %). Les mesures ont été effectuées en utilisant le dispositif expérimental basé sur un modulateur à effet Faraday, présenté au paragraphe II.2.4.1. Les valeurs indiquées sur ces courbes correspondent à la rotation spécifique produite par les nanoparticules, les contributions du liquide porteur et de la cuve ayant été retranchées. Différents commentaires peuvent être faits à partir de la lecture de ces courbes :

– Pour chacun des trois échantillons, la rotation Faraday en fonction du champ appliqué a une allure attendue, à savoir un comportement linéaire à faible champ et

une saturation en fort champ. Les courbes illustrent également le caractère non réciproque de cette rotation puisqu'un changement de sens du champ provoque un changement de signe de la rotation. En d'autres termes, un aller retour de l'onde optique dans le ferrofluide provoquera le doublement des effets circulaires (voir paragraphe I.1.3).

- La pente initiale (à faible champ) est toujours fonction de la taille moyenne des particules. Elle est plus importante pour les grosses tailles. Nous verrons dans la suite que l'orientation de moments des particules de petites tailles nécessite l'application d'un champ magnétique plus important.
- L'amplitude de la rotation à saturation est généralement considérée comme proportionnelle à la fraction volumique de nanoparticules ϕ dans le ferrofluide [11, 123]. Dans notre cas, la proportionnalité n'est pas vérifiée : en calculant le rapport de la rotation Faraday et la concentration en nanoparticules (θ_F/ϕ), nous constatons que l'échantillon de taille moyenne 9 nm possède une valeur supérieure à celles des autres échantillons qui sont identiques. Cette non proportionnalité sera justifiée plus tard au paragraphe IV.1.1.2.
- Il n'y a pas de phénomène d'hystérésis à la différence du matériau massif. En effet, les mesures ont été effectuées à la température ambiante. Lors de la coupure du champ magnétique, l'alignement des moments magnétiques est détruit par l'agitation thermique et l'anisotropie circulaire disparaît brusquement.

Discutons maintenant l'origine physique de cette anisotropie circulaire créée lors de l'application d'un champ magnétique suivant la direction de propagation de la lumière.

IV.1.1.1 Comportement paramagnétique

Hors champ magnétique et à température ambiante, les liquides magnétiques sont isotropes. L'agitation thermique produit un brassage des nanoparticules magnétiques et la répartition de leur moment magnétique est aléatoire (voir figure IV.1).

Sous l'influence d'un champ magnétique uniforme et constant, les moments magnétiques portés par chacune des nanoparticules tendent à s'aligner dans la direction du champ. Ce phénomène, qui est freiné par l'agitation thermique, crée une aimantation du ferrofluide.

La modélisation de cette aimantation est obtenue par la théorie du paramagnétisme de Langevin [124]. Ainsi, l'aimantation résultante d'un liquide magnétique, constitué d'une dipersion polydisperse de nanoparticules magnétiques, soumis à l'influence d'un champ magnétique est donnée par la relation suivante :

$$M(H) = m_s \int_0^\infty \phi(D) L\left(m_s \frac{\mu_0 \pi D^3}{6kT} H\right) dD \tag{IV.1}$$

où :

- m_s est l'aimantation à saturation des grains magnétiques,
- $\phi(D)$ est la fraction volumique des particules d'un même diamètre :

$$\phi(D) = \phi \frac{D^3 p(D) dD}{\int_0^\infty D^3 P(D) dD}, \tag{IV.2}$$

- ϕ est la fraction volumique globale,
- L est la fonction de Langevin :

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}, \tag{IV.3}$$

- $P(D)$ est la loi log-normale présentée au paragraphe II.1.2.3. Elle représente la distribution en diamètre des nanoparticules dans le ferrofluide,
- μ_0 est la perméabilité du vide,
- k est la constante de Boltzmann,
- T est la température absolue du ferrofluide.

Globalement, l'aimantation d'un ferrofluide suit une évolution linéaire à faible champ ($M(H) \propto H$), pour atteindre une saturation à fort champ ($M(H) \propto m_s\phi$). La pente initiale est proportionnelle au volume moyen des particules et le niveau de saturation est quant à lui déterminé par la fraction volumique en nanoparticules ϕ.

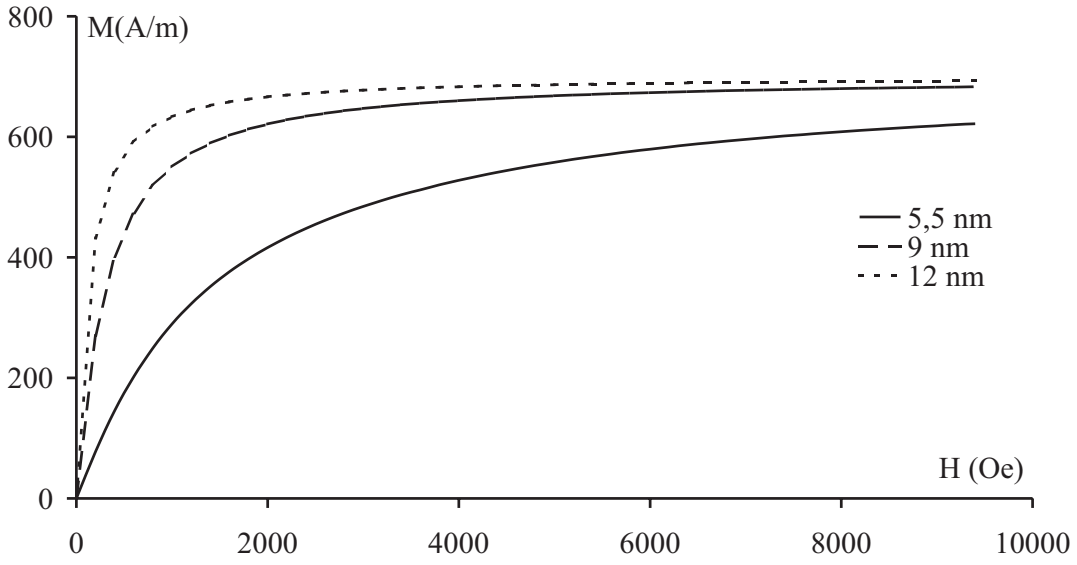


FIG. IV.3 – *Courbes d'aimantation de trois différents échantillons de ferrofluide de ferrite de cobalt de même concentration* $\phi = 0,2$ %.

Ces éléments se retrouvent sur la figure IV.3 où les courbes d'aimantation de trois

échantillons différents de ferrofluides à base de ferrite de cobalt sont tracées. Ces trois échantillons ayant la même concentration volumique, les niveaux de saturation sont identiques. Par contre, les pentes initiales sont distinctes et sont conformes aux différents diamètres moyens. Il faut fournir un champ plus important pour orienter le moment des particules de petites tailles.

Ces courbes tracées à la température ambiante ne présentent pas de phénomène d'hystérésis à la différence du matériau massif. Dans le cas d'une dispersion de nanoparticules dans une structure à l'état solide, les courbes d'aimantation peuvent présenter un cycle d'hystérésis. Leur modélisation n'est plus décrite par la fonction de Langevin. Le comportement des nanoparticules dans une telle structure sera l'objet du paragraphe IV.3.

IV.1.1.2 Anisotropie circulaire

L'application d'un champ magnétique colinéaire au vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ de la lumière incidente (configuration de Faraday) a pour effet d'orienter les moments magnétiques $\overrightarrow{\mu}$ des nanoparticules dans sa direction. Le liquide magnétique présente donc une anisotropie circulaire, comme un matériau massif (voir paragraphe I.1.3) [11]. On obtient alors les effets magnéto-optiques longitudinaux. Les états propres de polarisation sont circulaires droit et gauche. Cette configuration est illustrée sur la figure IV.4.

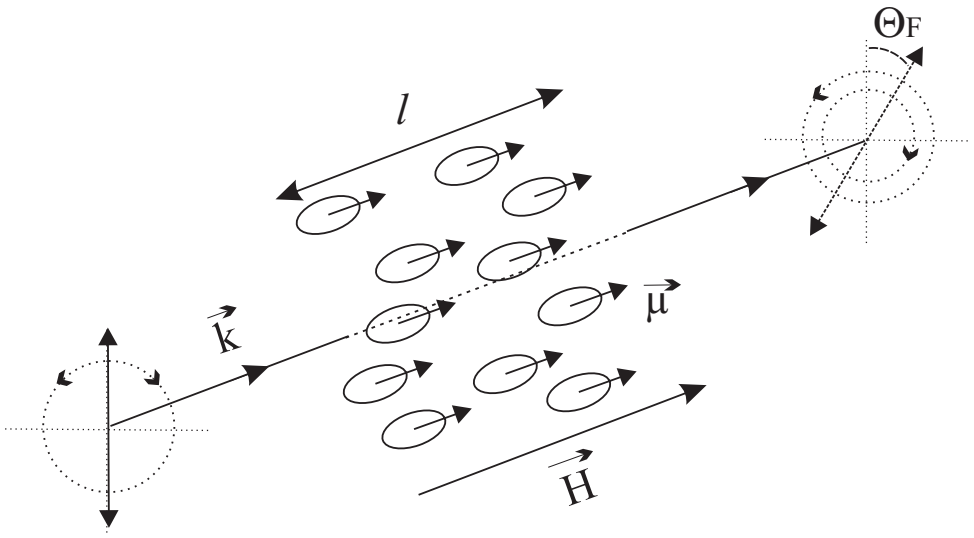


FIG. IV.4 – *Modification de l'état de polarisation dans le cas de l'anisotropie circulaire. L'orientation des moments magnétiques $\vec{\mu}$ selon la direction de $\vec{k}$ est à l'origine de l'anisotropie circulaire.*

Cette figure montre une rotation du plan de polarisation d'une onde lumineuse incidente, polarisée linéairement, après avoir traversé le ferrofluide sur une longueur l selon la direction de l'aimantation sous l'influence d'un champ magnétique. Cette rotation du plan de polarisation d'un angle Θ_F est due à la différence de phase accumulée sur cette distance

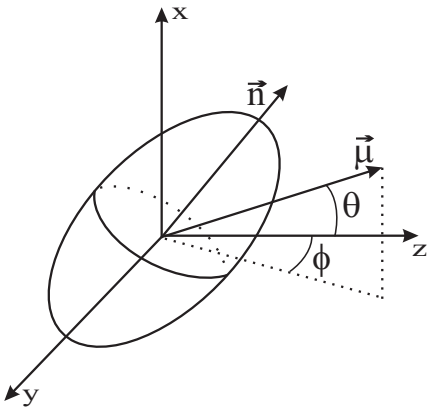


FIG. IV.5 – *Représentation schématique d'une particules. μ est le moment magnétique de la particule et n donne la direction de l'anisotropie.*

par les vibrations circulaires droite et gauche. D'après la présentation du paragraphe I.1.3 du chapitre I, elle s'exprime :

$$\Theta_F = \frac{l\pi Re(\nu_g - \nu_d)}{\lambda} = \frac{\pi l}{\lambda} Re(\sqrt{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}) \simeq \frac{\pi l Re(\varepsilon_2)}{\lambda\sqrt{\varepsilon_1}}$$

Dans le cas d'un ferrofluide constitué de nanoparticules de type ferromagnétique le terme hors diagonal ε_2 du tenseur permittivité est donné par l'expression suivante [13] :

$$\varepsilon_2 = \phi\varepsilon_{mo} L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \tag{IV.4}$$

Il est donc proportionnel à la concentration volumique ϕ des nanoparticules, au terme hors diagonal ε_{mo} du tenseur permittivité représentant l'activité magnéto-optique du matériau constituant les nanoparticules de ferrite de Cobalt et à la fonction de Langevin de l'énergie d'interaction magnétique sans dimension.

Le terme diagonal ε_1 est quant à lui lié à la permittivité du liquide porteur ε_p et aux indices ordinaires et extraordinaire des particules possédant une anisotropie optique uniaxe [13]. Dans une première approximation, ε_1 est égale à ε_p [13],

soit

$$\Theta_F = \frac{\pi l\phi\varepsilon_{mo}}{\lambda\sqrt{\varepsilon_p}} L\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \tag{IV.5}$$

Appliquée à une distribution en diamètre suivant la loi log-normale, l'expression de la rotation Faraday se déduit ainsi :

$$\Theta_F(H) = \frac{\pi l\varepsilon_{mo}}{\lambda\sqrt{\varepsilon_p}} \int_0^\infty \phi(D) L\left(m_s \frac{\mu_0 \pi D^3}{6kT} H\right) dD \tag{IV.6}$$

Cette relation donne l'expression mathématique de la rotation Faraday, pour une dis-

tribution « log-normale » en taille des nanoparticules, en fonction du champ magnétique. En comparant à l'expression IV.1, nous notons ainsi que la rotation Faraday Θ_F est proportionnelle à l'aimantation régnante au sein du milieu et à l'élément hors diagonal ε_{mo} qui présente l'activité magnéto-optique dans le tenseur permittivité des particules.

En tenant compte de la longueur d'onde de travail $\lambda = 820\ nm$, de la valeur de l'aimantation à saturation de ferrite de Cobalt $m_s = 3,5.10^5\ A/m$ [125] et de l'indice du liquide porteur (glycérol) qui vaut $1,26$, nous avons tracé l'évolution de la rotation Faraday créée par les solutions de ferrite de Cobalt en fonction du champ appliqué, à partir de l'expression IV.6. Ainsi, une comparaison avec les courbes expérimentales est illustrée sur la figure IV.6.

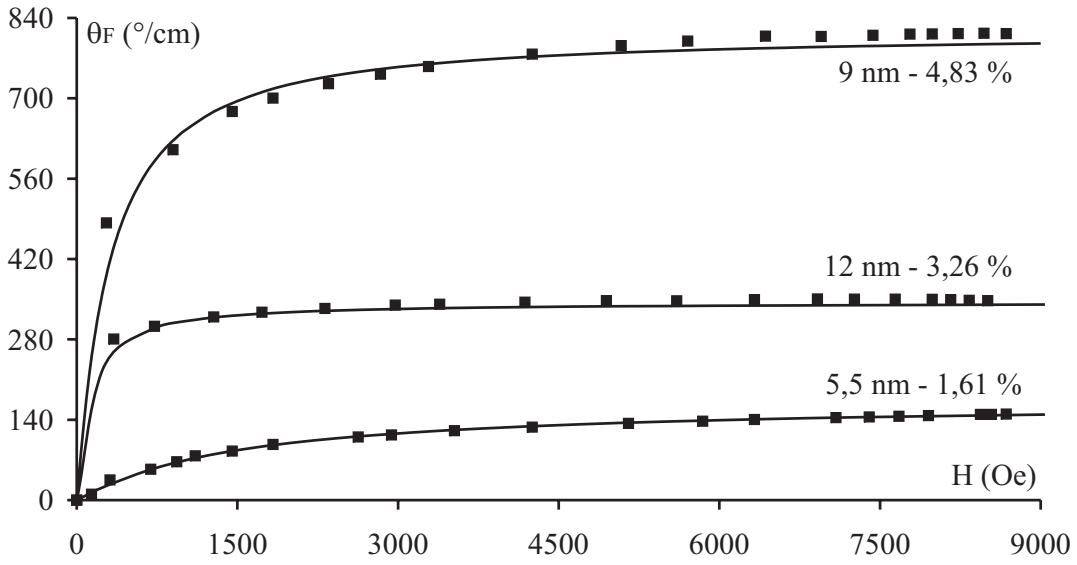


FIG. IV.6 – *Rotation Faraday spécifique de nanoparticules de ferrite de cobalt calculée pour des distributions identiques aux échantillons dont le diamètre moyen et respectivement de* $5,5\ nm$, $9\ nm$ *et* $12\ nm$ *(*$\lambda = 820\ nm$ *;* $\sqrt{\varepsilon_p} = 1,26$ *;* $m_s = 3,5.10^5\ A/m$*). Les points correspondent aux relévés expérimentaux.*

Ces courbes montrent donc une concordance entre le modèle théorique présenté ci-dessus et les résultats expérimentaux (courbe pointillée). Ils nous ont ensuite permis de déduire la valeur de l'élément hors diagonal ε_{mo} de chacun des échantillons : $\varepsilon_{mo} = 9,7.10^{-2}$ pour le ferrofluide S333G ($9\ nm$) et $6,1.10^{-2}$ pour les autres. L'écart entre les deux valeurs de ε_{mo} est probablement lié aux propriétés intrinsèques de nanoparticules telles que l'anisotropie cristalline du matériau qui la constitue et l'anisotropie de forme [74]. D'autre part, la différence entre ces deux valeurs permet d'expliquer clairement la non proportionnalité de l'amplitude de la rotation Faraday avec la concentration volumique remarquée sur la figure IV.2.

IV.1.1.3 Comportement spectral

Des travaux antérieurs de caractérisation des ferrofluides ont montré que l'amplitude à saturation de la rotation Faraday présente une ou plusieurs résonances à des longueurs d'ondes précises [14, 13]. Ces pics de résonances correspondent à des valeurs de θ_F relativement élevées. La Maghémite, par exemple, a le plus d'effet aux alentours de 500 nm [14] mais sa transmittance quasiment nulle à une telle longueur d'onde [13] limite son utilisation pour réaliser des dopages. Au delà de 500 nm où se situe son domaine de transparence, la rotation commence à diminuer pour atteindre une valeur très faible.

Dans le cas de la ferrite de Cobalt ($CoFe_2O_4$), la variation de la rotation Faraday spécifique en fonction de la longueur d'onde est illustrée sur la figure IV.7.

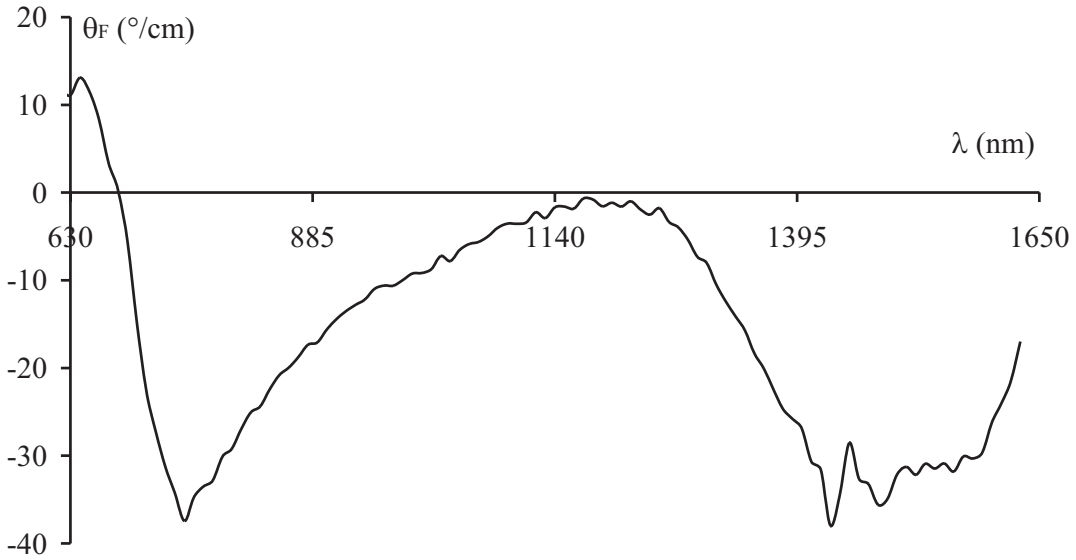


FIG. IV.7 – *Variation de la rotation Faraday spécifique de nanoparticules de ferrite de cobalt en fonction de la longueur d'onde. La concentration en particules est de* $0,2$ %.

Cette courbe correspond à des mesures effectuées, sur des échantillons de concentration $\phi = 0,2$ %, en utilisant un ellipsomètre à modulation de phase *Jobin-Yvon* dont dispose le laboratoire. Elle confirme les résultats obtenus antérieurement [14] en montrant que les pics de résonance se situent au voisinage de 633, 820 et 1550 nm. Elle montre également que c'est aux longueurs d'onde 820 nm et 1550 nm que la ferrite de Cobalt possède la plus forte rotation Faraday.

Cet effet important que possède la ferrite de Cobalt, plus particulièrement à 1550 nm, justifie son choix pour le dopage. En effet, le matériau à mettre au point doit être candidat à la réalisation des composants intégrés. Il doit donc avoir un effet magnéto-optique intéressant à une telle longueur d'onde.

Pour compléter cette discussion sur le comportement spectral, une étude de transmis-

sion a été menée.

IV.1.2 Transmittance

Lorsqu'un rayon lumineux traverse une cellule remplie de ferrofluide, une perte de puissance est observée. Elle est due à différents phénomènes : réflexion sur les faces, absorption et diffusion par le liquide porteur et les particules. Pour ne tenir compte que de l'influence des nanoparticules, les courbes de transmittance présentées plus loin sont référencées à une cellule remplie de liquide porteur. Les mesures ont été effectuées sur une cellule de 1 mm d'épaisseur en utilisant un spectromètre à transmission dans la gamme $400 - 1800$ nm. Les résultats sont reportés sur la figure IV.8.

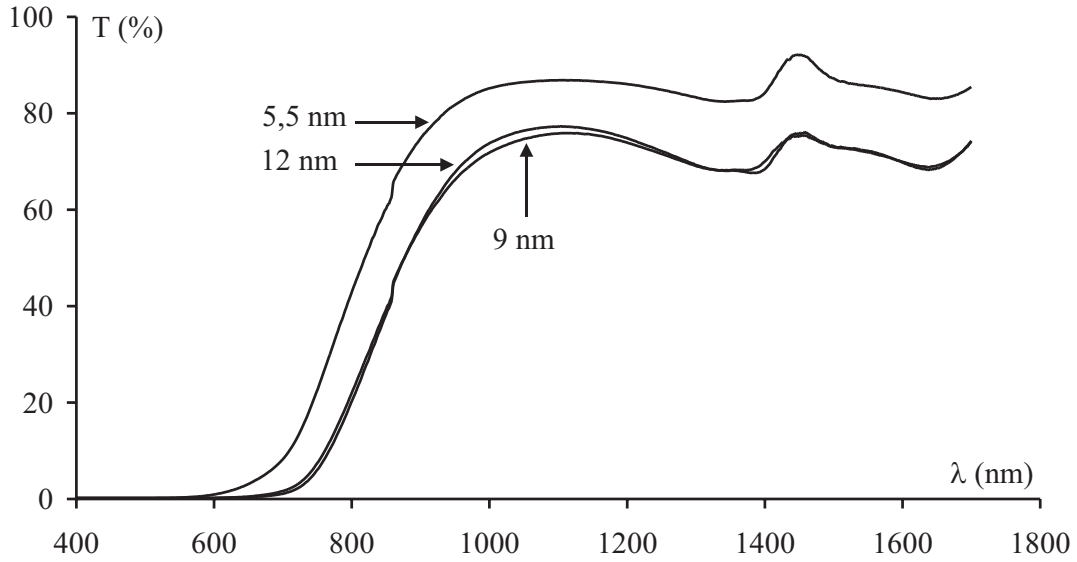


FIG. IV.8 – *Transmittance d'échantillons de ferrite de cobalt de concentration* $0,16$ %. *Les diamètres moyens sont indiqués sur les courbes. Le saut autour de* 1450 nm *est du à la bande d'absorption de l'eau qui donne une valeur très faible de référence.*

Les courbes illustrées sur cette figure présentent la transmittance de trois échantillons différents de ferrite de cobalt possédant des concentrations volumiques identiques : $\phi = 0,16$ %. Elles montrent tout d'abord que la bande de transparence se situe surtout dans le domaine infra-rouge ; au delà de la longueur d'onde 700 nm. Ce résultat est conforme aux travaux précédemment réalisés au DIOM sur d'autres échantillons [14, 13].

Nous remarquons également que les échantillons de taille 9 nm et 12 nm présentent une transmittance plus faible que celle de l'échantillon de taille $5,5$ nm. Nous n'avons pas d'explication exacte de ce comportement mais il est conforme aux résultats précédents du laboratoire [13].

Pour la réalisation de couches minces dopées à l'aide de nanoparticules de ferrite de Cobalt et en vue d'application dans le domaine d'optique intégrée, il paraît préférable

d'utiliser l'échantillon dont le diamètre moyen est de $5,5\ nm$.

Pour rendre compte précisément de l'importance de l'utilisation des particules de ferrite de Cobalt de faible taille, nous introduisons la notion de facteur de mérite relatif à la rotation Faraday :

$$F(^\circ) = \frac{\theta_F(^\circ.cm^{-1})}{\alpha(cm^{-1})} \tag{IV.7}$$

θ $(^\circ/cm)$ est la rotation Faraday spécifique à saturation de l'échantillon, et α (cm^{-1}) le coefficient d'atténuation déduit de la courbe de transmittance.

L'évolution du facteur de mérite relatif à la rotation Faraday en fonction du diamètre moyen est illustrée sur la figure IV.9

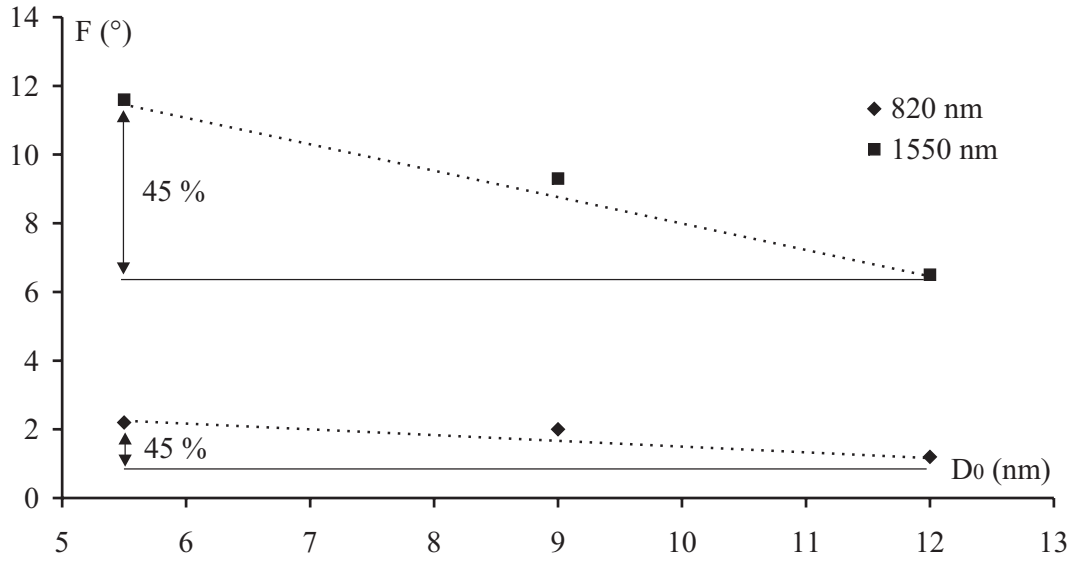


FIG. IV.9 – *Variation du facteur mérite F de rotation Faraday avec le diamètre moyen de différents échantillons utilisés ; à deux différentes longueurs d'onde :* 820 *nm et* 1550 *nm.*

Cette figure montre une dépendance du facteur de mérite en fonction de la taille moyenne des nanoparticules et de la longueur d'onde du travail. En effet, le passage de taille moyenne 12 nm vers $5,5\ nm$ permet d'augmenter le facteur de mérite d'environ 45 %. De plus, le travail à la longueur d'onde 1550 nm par rapport à 820 nm entraîne un accroissement de F d'un facteur 5 environ. Cette augmentation est justifiée par la transparence du ferrofluide à base de ferrite de Cobalt à 1550 nm (voir figure IV.8) ainsi que par le pic de résonance illustré par une rotation Faraday spécifique supérieur à celle mesurée à 820 nm (voir figure IV.7). Il donc est préférable d'utiliser des particules de petites tailles pour le dopage et de travailler à la longueur d'onde 1550 nm.

D'autre part, nous avons fait une comparaison en terme de facteur de mérite avec

d'autres matériaux utilisés dans la réalisation des composants à effet non réciproque. Le but de cette comparaison est de situer l'effet magnéto-optique de la ferrite Cobalt par rapport à ces matériaux. Le résumé présentant le type de matériau, la longueur d'onde de travail ainsi que le facteur de mérite associé est reporté sur le tableau IV.1.

TAB. IV.1 – *Exemples de matériaux utilisés pour réaliser des composants en optique intégrée avec leur facteur de mérite et la longueur d'onde.*

Classe	Matériau	λ	F
Semi-conducteur	$GaAs : MnAs$	1550 nm	$0,08$ °
	$InAlAs : MnAs$	1550 nm	$0,26$ °
	$CdMnTe$	730 nm	120 °
Métaux et alliages	$Co_{50}Fe_{50}$	1300 nm	$1,38$ °
Ferrite	$CoFe_2O_4$	1550 nm	$6-12$ °
	γFe_2O_3	633 nm	$0,3-0,8$ °
Grenat ferrimagnétique	YIG	1550 nm	44 °
	Bi :YIG	1550 nm	130 °

Ce tableau classe donc les matériaux utilisés dans la réalisation des guides d'onde à effet magnéto-optique en deux catégories. La première contient ceux à faible facteur de mérite tels que les semi-conducteurs $InAlAs$ ($0,26$ °) ou $GaAs$ ($0,08$ °) dopés par des nanoclusters de $MnAs$ [126], ceux de type ferromagnétique ($Co_{50}Fe_{50}$) possédant un facteur de mérite $1,38$ ° [127] et la Maghémite qui a un F variant de $0,2$ et $0,8$ ° selon le diamètre moyen de nanoparticules. Les matériaux à forte valeur de $F(°)$ constitue la deuxième catégorie. Nous pouvons citer les semi-conducteurs $CdMnTe$ [39] et le YIG ou ses versions dopées [128]. La ferrite de Cobalt se situe entre les deux catégories notées ci-dessus. Son facteur de mérite qui est important par rapport à d'autres matériaux renforce son choix pour réaliser le dopage. Elle doit permettre de conférer à la matrice sol gel des propriétés magnéto-optiques intéressantes.

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés optiques et magnéto-optiques des ferrofluides de ferrite de Cobalt utilisés ensuite comme dopant de couches minces. Le facteur de mérite de ces nanoparticules se situe dans la moyenne de ceux des matériaux utilisés dans les applications. Nous retiendrons également pour la suite, que l'effet Faraday des nanoparticules est lié à l'orientation de leur moment magnétique dans la direction du champ appliqué.

IV.2 Anisotropie circulaire des couches minces dopées

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats relatifs à la rotation Faraday des couches minces dopées des nanoparticules de ferrite de cobalt étudiées précédemment.

IV.2.1 Rotation Faraday

La mesure de la rotation Faraday en espace libre est réalisée grâce au banc ellipsométrique présenté au paragraphe II.2.4. Ce dispositif expérimental sert à mesurer l'ellipticité et l'inclinaison en fonction de l'intensité du champ magnétique longitudinal appliqué ce qui permet d'en déduire la rotation Faraday pour une longueur totale de matériau traversée l.

La figure IV.10 illustre un exemple d'allure de la rotation Faraday spécifique du matériau sol-gel dopé à l'aide de nanoparticules de ferrite de cobalt de taille moyenne 9 nm.

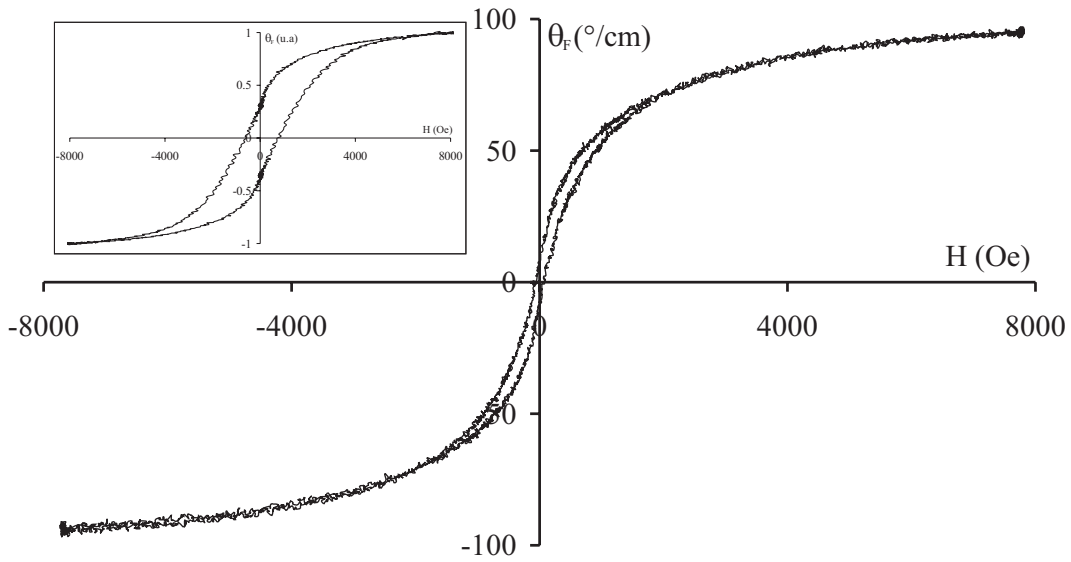


FIG. IV.10 – *Rotation Faraday spécifique θ_F ($^\circ/cm$) d'une couche magnéto-optique en fonction du champ appliqué. La mesure est faite transversalement au plan de la couche d'épaisseur* 5 μm *en configuration espace libre, et la concentration volumique en nanoparticules (*9 nm*) dans la couche est de* 0,65 %*. La courbe en insert montre un cycle d'hystérésis plus large obtenu pour une taille moyenne de* 12 nm*.*

Cette courbe présente une amplitude de 100 $^\circ/cm$ déduite à partir de la rotation Faraday produite pour une longueur totale de matériau traversée de 5 μm. La mesure est effectuée à 820 nm sur une couche mince déposée sur un substrat pyrex.

Ainsi, la comparaison avec la rotation produite par le ferrofluide donne une concentration en nanoparticules dans le matériau égale à 0,65 %. Une amplitude plus élevée a également pu être atteinte pour un taux de dopage plus élevé : 250 $^\circ/cm$ pour une fraction volumique de $\phi = 1,5$ %. A concentration comparable, cette valeur de rotation est huit fois plus importante que celle obtenue sur la matrice SiO_2/TiO_2 dopée à l'aide de nanoparticules de Maghémite ($\theta_F = 30$ $^\circ/cm$ à 633 nm ; $\phi = 1$ %) lors des travaux antérieurs [13, 129].

De plus, la courbe de rotation Faraday présentée sur la figure IV.10, et plus particulièrement celle en insert, montre la rémanence de l'effet Faraday, à savoir qu'il existe

une rotation même si aucun champ n'est appliqué. Cela ouvre la voie à la réalisation de composants auto-polarisés : aucun champ magnétique ne serait nécessaire à l'obtention de la conversion de mode. L'origine physique de ce phénomène d'hystérésis ainsi que sa dépendance de différents paramètres constitueront l'objet de la discussion du paragraphe IV.3.

IV.2.2 Application à la conversion de mode

L'effet non-réciproque en configuration guidée est illustré par la conversion de mode TE-TM (voir paragraphe I.2.2). Le rendement maximal de conversion R_M est lié à l'amplitude de la rotation Faraday et limité par la biréfringence de mode $\Delta\beta/k$ comme le montre l'expression suivante :

$$R_M = \frac{\theta_F^2}{\theta_F^2 + (\Delta\beta/2)^2}$$

Ainsi, la connaissance de la valeur de ΔN du guide d'onde dopé nous permet d'estimer l'influence de la rotation spécifique sur le taux maximal de conversion. Une telle évolution pour trois différentes valeurs de biréfringence : 1.10^{-4}, 2.10^{-4} et 3.10^{-4}, ainsi qu'à deux longueurs d'onde 820 *nm* et 1550 *nm* est présentée sur la figure IV.11.

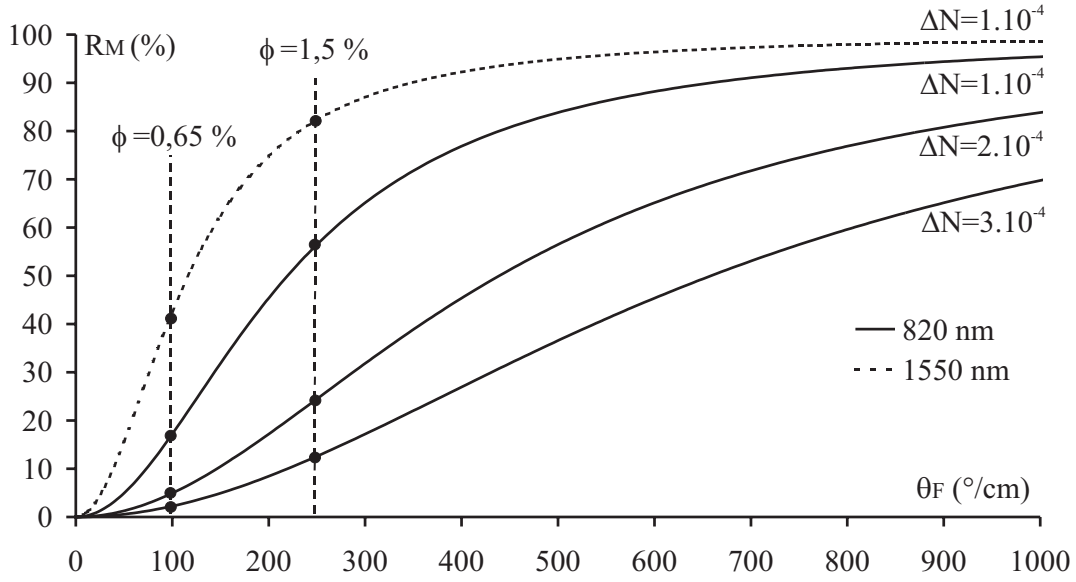


FIG. IV.11 – *Variation du taux de conversion en fonction de la rotation spécifique du matériau pour trois différentes valeurs de ΔN et à deux longueurs d'onde :* 820 *nm et* 1550 *nm.*

Comme on pouvait s'y attendre, ces courbes montrent clairement que l'augmentation de l'effet Faraday et la réduction de la biréfringence de mode permettent d'augmenter de façon significative le rendement de conversion. De plus, à effet et biréfringence identiques,

il est préférable de travailler à 1550 nm plutôt qu'à 820 nm. Cela permet par exemple de passer de 56 % à 80 % pour $\phi = 1,5$ % et $\Delta N = 1.10^{-4}$, et nous savons que l'absorption des particules de ferrite de Cobalt est plus faible à 1550 nm (voir paragraphe IV.1.2).

Mais, le résultat le plus intéressant réside dans l'amplitude très grande de ce rendement de conversion. Par comparaison aux travaux antérieurs menés sur une matrice SiO_2/TiO_2 dopée par des nanoparticules de Maghémite, nous pouvons constater une augmentation significative des potentialités magnéto-optiques de ces couches minces dopées. En effet, en procédant aux étapes suivantes :

- le remplacement de la matrice minérale SiO_2/TiO_2 par la matrice hybride SiO_2/ZrO_2 qui permet de réduire la biréfringence de mode ΔN d'un ordre de grandeur,
- le dopage de la nouvelle matrice à l'aide des nanoparticules de ferrite de Cobalt au lieu de celles de Maghémite [13] qui permet d'augmenter la rotation Faraday spécifique du matériau d'une valeur de 30 $°/cm$ ($\phi = 2$ %) vers une valeur de 250 $°/cm$ ($\phi = 1,5$ %),

nous avons ainsi pu augmenter le taux maximal de conversion de mode de $1,2.10^{-2}$ % vers une valeur qui peut atteindre 50 voir 80 %. Cette augmentation d'une valeur quasi-nulle vers une autre mesurable répond à un des objectifs de la thèse à savoir l'élaboration de couches minces par voie sol-gel hybride candidates à la réalisation de conversion de mode. L'étude de cette conversion sera l'objet du paragraphe IV.6.

Nous avons vu sur la figure IV.10 que la rotation Faraday de nos couches minces présentent un cycle d'hystérésis. Dans la mesure où ce phénomène présente un caractère novateur et intéressant pour réaliser de composants auto-polarisés, nous avons choisi d'y consacrer une étude spécifique. C'est l'objet de la partie suivante.

IV.3 Cycle d'hystérésis

Pour un ferrofluide, l'application d'un champ magnétique à la température ambiante, favorise l'alignement des moments magnétiques des particules le long de lignes de champ. Dès que le champ magnétique est coupé, l'alignement des moments magnétiques est détruit par le mouvement Brownien des particules et des molécules constituant le ferrofluide. Il n'y a donc pas de rémanence et la rotation Faraday et l'aimantation sont modélisées par la loi du paramagnétisme de Langevin.

Par contre, dans le cas d'une dispersion de nanoparticules piégées dans une matrice solide, le mouvement brownien ne joue plus sur le corps des nanoparticules. La modélisation de la rotation Faraday ne peut donc plus se faire avec le seul modèle du paramagnétisme. Cette différence de comportement est illustrée sur la figure IV.12. La rotation du ferrofluide présente une allure paramagnétique sans rémanence, tandis que celle de la matrice

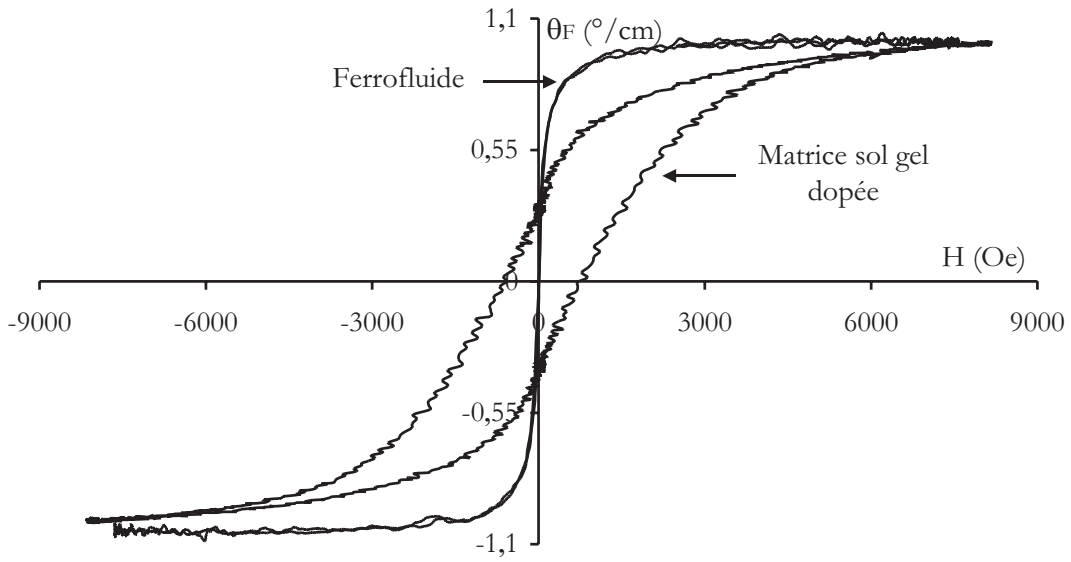


FIG. IV.12 – *Evolution de la rotation Faraday normalisée en fonction du champ magnétique pour une dispersion dans un ferrofluide et dans une matrice SiO_2/TiO_2. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 *nm.*

dopée présente des pentes plus faibles, une rémanence et un cycle d'hystérésis. Il faut donc améliorer l'analyse pour interpréter l'existence de phénomène d'hystérésis.

Nous considérons le cas simple d'une nanoparticule magnétique (voir figure IV.13) monodomaine, possédant une anisotropie magnétique uniaxiale d'axe de facile aimantation $\overrightarrow{n}$, et portant un moment magnétique $\overrightarrow{\mu}$ de module $\mu = m_s V$, où V et m_s sont respectivement le volume de la particule et l'aimantation à saturation du matériau constituant la particule qui est de $3,5.10^5\ A/m$ pour la ferrite de Cobalt [125].

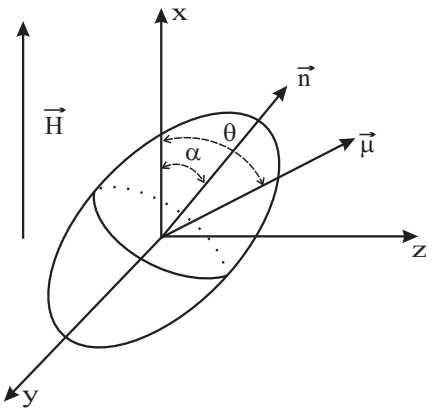


FIG. IV.13 – *Nanoparticule magnétique uniaxiale, portant un moment magnétique $\vec{\mu}$, soumise à un champ magnétique $\vec{H}$.*

Tout d'abord, intéressons-nous aux différentes énergies qui interviennent dans le comportement d'une telle particule au sein d'un milieu donné.

Energie d'anisotropie magnétique Trois effets peuvent contribuer à l'anisotropie d'une telle particule :

- l'anisotropie magnétocristalline volumique identique à celle du métériau massif et caractérisée par une énergie $E_V = K_V V$ où K_V et V sont respectivement la constante d'anisotropie volumique et le volume de la particule [130].
- l'anisotropie surfacique caractérisée par une énergie $E_S = K_S S$ où K_S est la constante d'anisotropie surfacique et S la surface de la particule. Cette anisotropie trouve son origine dans les discontinuités d'interaction entre les moments magnétiques à la surface de la particule [131].
- l'anisotropie de forme d'énergie E_d. Dans le cas d'un ellipsoïde, cette dernière prend la forme : $E_d = \mu_0 M_s^2 (N_b - N_a)/2$ où N_a et N_b sont les coefficients de champ démagnétisant selon les deux axes de l'ellipsoïde.

L'énergie d'anisotropie des particules est donc la somme de ces différents effets : $E_a = E_V + E_S + E_d$. La valeur de cette énergie E_a indique la vigueur avec laquelle le moment $\vec{\mu}$ est lié à son axe de facile aimantation $\overrightarrow{n}$, et donc au corps de la particule. Pour mesurer cette vigueur, on introduit le paramètre sans dimension $\sigma = E_a/kT$ où k et T sont respectivement la constante de Boltzmann et la température absolue. Différents cas peuvent donc se présenter :

- si $\sigma \gg 1$, la particule et son moment sont fortement liés. On parle de « dipôle rigide ».
- si $\sigma \ll 1$, l'énergie d'anisotropie n'est pas suffisante pour figer la direction du moment qui fluctue librement à l'intérieur de la particule sous l'influence de kT. Il s'agit donc d'un « dipôle superparamagnétique ».
- si $\sigma \approx 1$, on parle de « dipôle mou » dont le comportement est à la limite des deux précédents.

Energie d'interaction magnétique L'énergie d'interaction magnétique (énergie d'interaction Zeeman) tend, sous l'influence d'un champ magnétique, à aligner le moment magnétique d'une particule $\vec{\mu}$ dans la direction du champ appliqué $\overrightarrow{H}$. Elle s'exprime par :

$$E_Z = -\mu_0 \mu H cos\theta = -\mu_0 m_s V H cos\theta \tag{IV.8}$$

avec θ est l'angle entre $\overrightarrow{\mu}$ et le champ magnétique appliqué $\overrightarrow{H}$.

Nous définissons pour la suite le paramètre sans dimension $\xi = \mu_0 \mu H/kT$ qui peut nous renseigner sur le degré d'orientation des moments magnétiques associés aux particules selon la direction du champ magnétique. Trois différentes situations peuvent être distinguées :

- $\xi \ll 1$, l'énergie d'interaction magnétique E_Z n'est pas suffisante pour orienter

les moments magnétiques selon la direction du champ appliqué. C'est le cas des particules de petites tailles (voir figure IV.3) pour lesquelles il faut fournir un champ d'intensité importante pour orienter leurs moments.

- $\xi \gg 1$, l'énergie d'interaction magnétique est supérieure à l'énergie de fluctuation thermique. Les moments magnétiques associés aux nanoparticules sont alors orientés selon la direction du champ magnétique.
- $\xi \approx 1$, dans ce cas le comportement est à la limite de deux précédents.

Energie libre de particule L'énergie libre que possède une particule est la somme des deux énergies citées précédemment. Sous l'influence d'un champ magnétique $\vec{H}$, elle s'écrit [132, 122, 74] :

$$E(\theta) = E_a sin^2(\theta - \alpha) + E_Z \tag{IV.9}$$

Avec θ et α les angles de $\overrightarrow{\mu}$ et de $\overrightarrow{n}$ avec le champ appliqué $\overrightarrow{H}$.

La force du lien existant entre le moment magnétique de la particule et son axe de facile aimantation ainsi que l'aptitude du champ appliqué à orienter le moment selon sa direction constituent les éléments de base pour comprendre l'existence du phénomène d'hystérésis. Ils sont présentés respectivement par les variables sans dimensions σ et ξ.

Parallèlement, nous introduisons la notion de champ d'anisotropie. Ce dernier est défini pour un matériau massif par le champ nécessaire pour aimanter à saturation le matériau suivant la direction de difficile aimantation. Dans le cas d'une anisotropie uniaxiale, il s'exprime par :

$$H_a = 2E_a/\mu_0\mu \tag{IV.10}$$

Ainsi, le rapport entre le champ appliqué et le champ d'anisotropie est donné par :

$$\frac{H}{H_a} = \frac{\xi}{2\sigma} \tag{IV.11}$$

Cette relation rendre compte du rapport de force entre le champ appliqué et le champ d'anisotropie en fonction du rapport entre σ et ξ. Par exemple, l'application d'un champ magnétique de module dépassant H_a se traduit par une valeur de ξ supérieur à 2σ. Ainsi, selon l'ordre de grandeur de ces deux variables sans dimensions, le système constitué d'une dispersion de nanoparticules au sein d'une matrice solide peut posséder deux différents états :

- $\xi >> 2\sigma$: l'anisotropie magnétique est faible. Le champ appliqué dépasse le champ d'anisotropie du matériau.
- $2\sigma >> \xi$: la champ appliqué ne sera pas suffisant pour dépasser le champ d'anisotropie.

IV.3.1 Faible anisotropie magnétique

Dans ce cas, le moment magnétique n'est pas fortement lié à la nanoparticule. Il peut donc être facilement orienté selon la direction d'un champ magnétique extérieur. A la rupture du champ appliqué, le moment fluctue librement sous l'influence de l'agitation thermique.

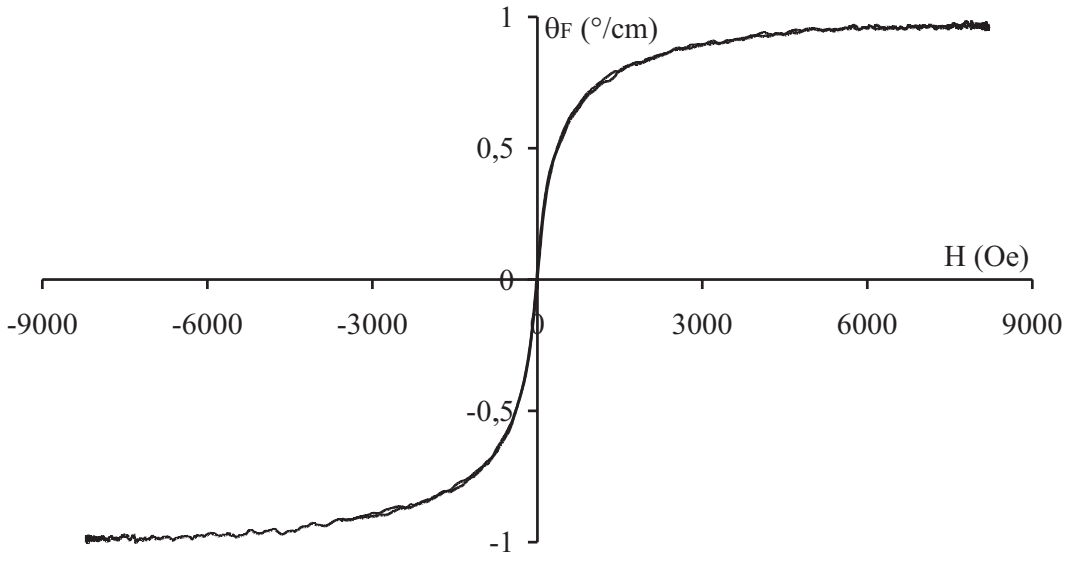


FIG. IV.14 – *Allure de la rotation Faraday d'une matrice sol gel dopée par des nanoparticules de Maghémite. La mesure est effectuée* 633 *nm.*

Cette catégorie contient les nanoparticules de faible champ d'anisotropie qui sont caractérisées par une valeur de 2σ inférieure à ξ. Dans le cas, par exemple, d'une assemblée de particules de Magnémite de $6,5$ nm de diamètre moyen où l'anisotropie est d'origine surfacique ($E_a = E_s = K_s S$ avec $Ks = 2,8.10^{-5}$ Jm^{-2} [125]), le champ d'anisotropie est de l'ordre de 1000 Oe. Pour $T = 300$ K, σ vaut $0,9$ et ξ vaut 24 pour un champ de l'ordre de 8000 Oe qui correspond au champ maximal utilisé en mesure. Ainsi, l'énergie d'anisotropie magnétique ne présente que très peu de résistance à l'alignement des moments magnétiques selon la direction du champ appliqué. Pour une répartition aléatoire des particules, celle ci ne correspond que très rarement à leur direction de facile aimantation. Les moments magnétiques peuvent donc facilement s'aligner dans la direction du champ magnétique et revenir à leur position initiale hors champ. La courbe de la rotation Faraday ne présente donc pas de phénomène d'hystérésis ce que l'on peut vérifier expérimentalement sur la figure IV.14.

IV.3.2 Forte anisotropie magnétique

C'est le cas des nanoparticules de ferrite de Cobalt utilisées principalement dans ce travail de thèse. Celles ci possèdent une énergie d'anisotropie magnétocristalline très forte

devant les autres contributions. L'anisotropie est donc d'origine volumique, identique à celle du massif : $E_a = E_V = K_V V$, $K_V = 5.10^5 Jm^{-3}$ [125]. Les autres effets n'ont jamais été mis en évidence sur ce type de particules. Le champ d'anisotropie vaut donc $2,8.10^4\ Oe$. Ainsi, le module du champ magnétique appliqué lors de l'expérience (ne dépassant pas 8000 Oe) est inférieur à celui de H_a, soit $2\sigma > \xi$.

Dans ces conditions, l'énergie libre de particule $E(\theta)$ possède un maxima intermédiaire en $cos(\theta) = -H/H_a$ situé entre deux minima relatifs ($\theta = 0$ et $\theta = \pi$) comme le montre la figure IV.15.

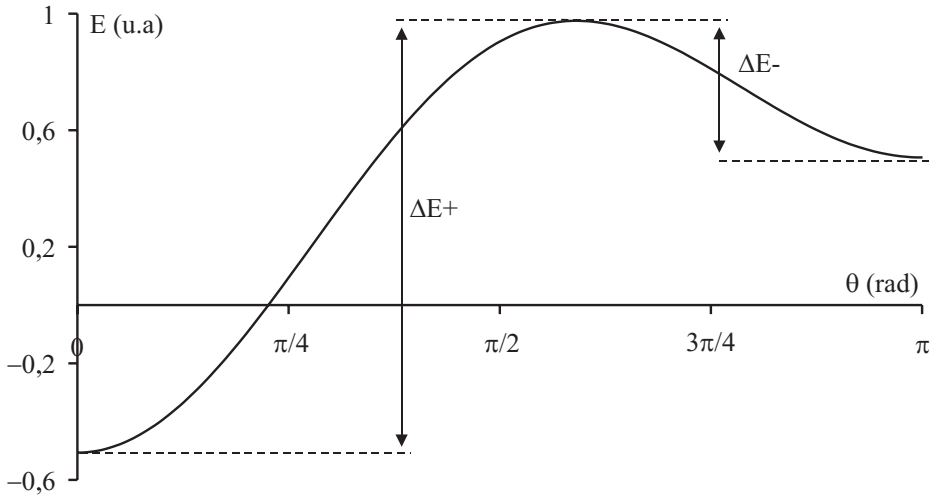


FIG. IV.15 – *Profil de l'énergie libre d'une particule monodomaine et uniaxe en fonction de l'angle θ entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le champ appliqué $\vec{H}$, pour un angle α nul.*

Les barrières d'énergie sont donc définies par [132, 122, 74] :

$$\Delta E\pm = E_a(1 \pm H/H_a)^2 \tag{IV.12}$$

La présence de cycle d'hystérésis dans la courbe de rotation Faraday à bas champ est la conséquence directe de l'existence de ces deux minima relatifs séparés par une barrière d'énergie dont le franchissement est dissymétrique. Ce phénomène est semblable à un puit de potentiel en mécanique quantique où une particule piégée dans une boite doit posséder suffisamment d'énergie pour vaincre les potentiels dus à ses parois et les franchir. Dans notre cas, l'énergie d'interaction magnétique doit « casser » le blocage du moment lié à la forte anisotropie volumique.

Pour cela, nous introduisons la notion de temps de relaxation de Néel τ_N qui illustre la rotation du moment magnétique ou autrement exprimé, le temps nécessaire pour passer d'un minimum d'énergie à l'autre. Il est donné par l'expression IV.13 [122].

$$\tau_N^{-1} \approx \tau_0^{-1} exp[-\sigma(1 + (\xi/2\sigma)^2)] cosh(\xi) \tag{IV.13}$$

valable si $\sigma \gg 1$ et où τ_0 est de l'ordre de 10^{-9} s.

La relaxation de Brown liée à la rotation physique de la particule et de son moment magnétique dans la matrice sol gel est négligeable vu que les particules sont figées.

En supposant que t est le temps caractéristique de l'expérience, deux situations peuvent être distinguées :

- $t \gg \tau_N$, la relaxation est atteint durant l'expérience. La répartition aléatoire des moments magnétiques peut donc avoir lieu et il n'y a pas un phénomène d'hystérésis.
- $t \ll \tau_N$, le temps caractéristique de l'expérience est très court pour aligner les particules et le système présente un phénomène d'hystérésis.

Dans le cas d'un faible champ appliqué ($\sigma \gg 1 \gg \xi$), le temps de relaxation donné par la relation IV.13 se réduit à une fonction d'une seule variable σ [122] :

$$\tau_N^{-1} \approx \tau_0^{-1} exp(-\sigma) \tag{IV.14}$$

On définit ensuite la condition de blocage de Néel, pour un temps caractéristique d'expérience t, par :

$$\sigma_N = ln(\frac{t}{\tau_0}) \tag{IV.15}$$

Pour une dispersion de nanoparticules magnétiques au sein de la matrice SiO_2/ZrO_2, la valeur de cette condition de blocage constitue une caractéristique critique de l'existence d'un phénomène d'hystérésis. Dans le cas de la ferrite de Cobalt et pour un temps caractéristique d'expérience t (le temps d'application du champ magnétique pour réaliser une mesure) de l'ordre de 60 s, σ_N vaut $24,8$. Deux cas sont donc possibles :

- si σ est inférieur à σ_N, le temps de relaxation de Néel est relativement faible et l'assemblée de nanoparticules possède un comportement paramagnétique sans hystérésis.
- si $\sigma > \sigma_N$, c'est la situation opposée. On observe un phénomène d'hystérésis dont les caractéristiques (rotation rémanente et champ coercitif) sont discutés ci dessous.

Il est à noter que la modification de t d'un facteur 10 entraîne une variation de σ_N ne dépassant 10 %.

D'autre part, nous avons vu précédemment que dans le cas de la ferrite de Cobalt, le paramètre sans dimension σ est directement lié à l'énergie magnétocristalline volumique : $\sigma = K_V V/kT$. Il est donc proportionnel au diamètre moyen des particules au cube D_0^3, et inversement proportionnel à la température absolue T. La notion de condition de blocage peut être donc réduite à $T = 300\ K$ à un diamètre de blocage $D_N = 7,34\ nm$. Ainsi, l'utilisation de particules de grosses tailles, plus particulièrement supérieur à $D_N = 7,34\ nm$ (à $T = 300\ K$), favorise l'existence du phénomène d'hystérésis. Par contre, l'augmentation de la température du système T favorise la réduction de σ et favorise un

comportement paramagnétique de l'assemblée des nanoparticules au sein de la matrice SiO_2/ZrO_2.

IV.3.2.1 Rotation Faraday rémanente

Le cycle d'hystérésis $\theta_F = f(H)$ observé après une première aimantation à saturation se caractérise par :

- sa rotation Faraday à saturation θ_s
- son champ coercitif $\pm H_c$ pour lequel la rotation Faraday θ_F est nulle.
- sa rotation Faraday rémanente θ_r qui existe en absence de champ magnétique externe appliqué.
- sa forme et sa surface

Pour les matériaux massifs, le rapport θ_r/θ_s permet de différencier les directions dites de facile et difficile aimantation dues aux anisotropies magnétiques. Dans le cas d'une direction facile, le rapport θ_r/θ_s tend vers 1. Pour une direction difficile, le champ coercitif H_c et le rapport θ_r/θ_s tendent vers 0.

Dans le cas d'une dispersion de nanopaticules magnétiques loin les unes des autres au sein de la matrice SiO_2/ZrO_2, les axes d'anisotropie des différentes nanoparticules sont figés dans des directions aléatoires. Ce désordre d'orientation conduit à une réduction du rapport θ_r/θ_s : $\theta_r/\theta_s \rightarrow 0,5$.

Ainsi, la rotation Faraday rémanente θ_r d'un système préalablement aimanté jusqu'à saturation ($\theta_F = \theta_s$) décroît en fonction du temps :

$$\theta_r = 0,5.\theta_s exp(-t/\tau_0) \tag{IV.16}$$

Cette relation montre donc que la rotation rémanente tend vers $0,5.\theta_s$ si $\sigma > \sigma_N$ et devient rapidement nulle pour un $\sigma < \sigma_N$.

La dépendance de σ en fonction de la taille des particules et de la température du système entraîne une dépendance de la rémanence en fonction de ces deux paramètres. Ceci est discuté ci-dessous.

Influence du diamètre moyen des nanoparticules Dans cette étude nous fixons la température du système à 300 K et nous étudions l'influence du diamètre moyen D_0 sur la rotation rémanente. Ainsi, la figure IV.16 illustre la variation de la rotation rémanente normalisée par rapport à la rotation à saturation en fonction du $ln(\sigma)$ respectivement pour une assemblée monodisperse et deux différentes assemblées polydisperses de nanoparticules.

Cette figure montre que dans le cas monodisperse la rotation rémanente est égale à la rotation à saturation multipliée par un facteur 1/2 pour un σ supérieur à σ_N, en d'autre

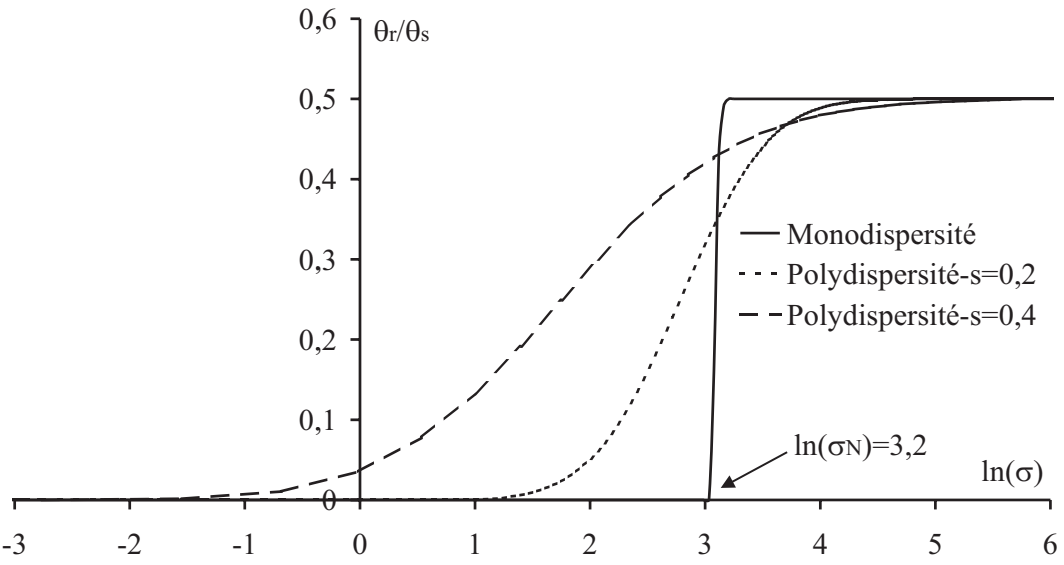


FIG. IV.16 – *Représentation théorique de la rotation rémanente en fonction du diamètre de nanoparticules. Le trait continu correspond au modèle d'une seule particule monodomaine, uniaxe soumise à un champ magnétique appliqué. Les allures pointillées correspondent respectivement à des assemblés polydisperse de nanoparticules d'écart type* $s = 0,2$ *et* $0,4$.

terme pour un diamètre moyen D_0 dépassant $D_N = 7,34\ nm$. Dans le cas contraire, pour une taille moyenne plus faible de particules ($\sigma < \sigma_N$), la rotation rémanente est nulle.

De plus, la polydispersité illustrée ici par l'écart type s influe directement sur la condition de blocage de Néel. En effet, elle a pour effet de moyenner la barrière de blocage sur tous les diamètres présents. Par exemple, pour une distribution polydisperse de diamètre $D_0 = 6\ nm < D_N = 7,34\ nm$ et d'écart type $0,2$, une partie des particules contribue à la présence de la rémanence puisqu'elles possèdent des tailles supérieur à D_N. Ainsi, $\theta_r/\theta_s > 0$ même pour un diamètre moyen inférieur à D_N. La polydispersité amène également une sorte d'adoucissement au niveau de la saturation : celle-ci n'est atteinte que pour des valeurs largement supérieures à D_N ($D \gg D_N$).

Les résultats expérimentaux concernant l'évolution de la rotation Faraday rémanente en fonction du diamètre moyen des nanoparticules sont reportés dans le tableau IV.2

TAB. IV.2 – *Variation de la rotation rémanente en fonction du diamètre moyen des particules. Les valeurs sont relevées à partir des courbes de rotation Faraday obtenues par la technique d'ellipsométrie à transmission à la longueur d'onde* 820 *nm.*

Taille moyenne	$5,5\ nm$	$9\ nm\ (s = 0,3)$	$12\ nm\ (s = 0,4)$
$ln(\sigma)$	$2,35$	$3,83$	$4,69$
θ_r/θ_s	0	$0,11$	$0,4$

Ce tableau présente la rotation rémanente pour trois différentes tailles moyennes de

particules. Ces valeurs expérimentales sont relevées à partir des courbes de la rotation Faraday mesurées à une température de 300 K et une longueur d'onde 820 nm. Elles montrent une augmentation de la rémanence en fonction du diamètre moyen. En effet, la distribution de taille moyenne $5,5$ nm possède un $ln(\sigma) = 2,35$ qui est inférieur à $ln(\sigma_N) = 3,2$, le système a un comportement paramagnétique. Il n'y a donc pas de rémanence : $\theta_r = 0$. Par contre, les deux autres tailles moyennes reportées sur le tableau possèdent des valeurs de $\ln(\sigma) > ln(\sigma_N)$ ce qui se traduit par une valeur de $\theta_r > 0$. De plus, plus le diamètre est grand, plus le rapport est grand, ce qui est conforme à la théorie.

Influence de la température du système Le second paramètre qui a une influence sur $ln(\sigma)$ et donc sur la rotation rémanente est la température T. Nous avons ainsi mesuré cette rotation rémanente pour des températures allant de -5 à 50 $°C$ en utilisant un système à base de module Peltier. Les résultats sont reportés sur la figure IV.17.

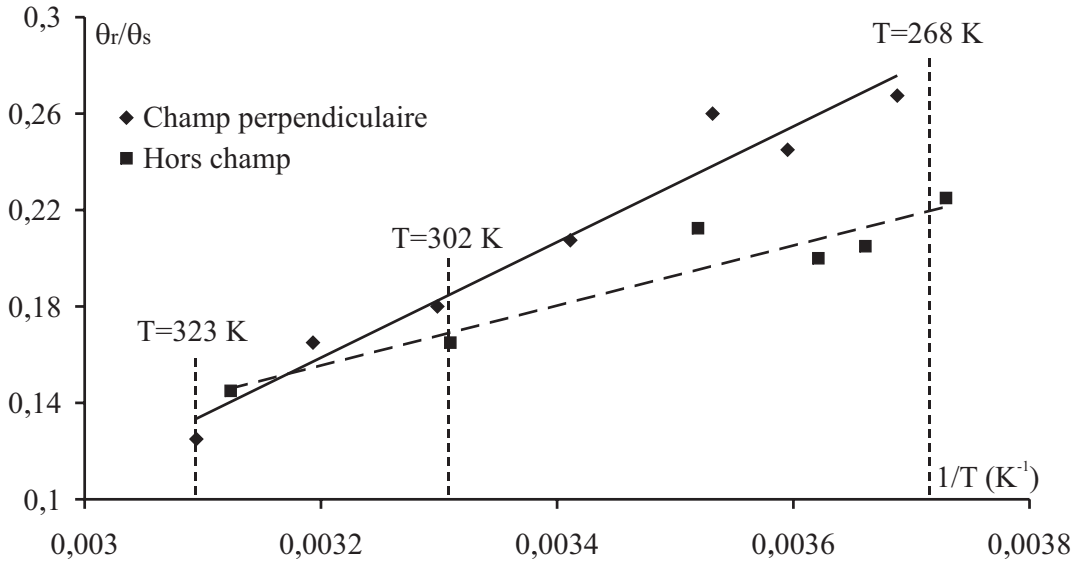


FIG. IV.17 – *Variation de la rotation rémanente normalisé en fonction de l'inverse de la température $(1/T)$ pour deux échantillons préparés respectivement sous et hors champ magnétique.*

Les deux courbes présentées sur cette figure correspondent respectivement à deux différentes dispersions de nanoparticules au sein de la matrice SiO_2/ZrO_2. La première (en trait discontinu) correspond à un échantillon élaboré (tirage et traitement UV) hors champ magnétique appliqué et où les nanoparticules sont aléatoirement distribuées. La deuxième couche est déposée et traitée UV sous un champ magnétique $\overrightarrow{H}_{gel}$ normal à son plan. Ainsi, les axes de facile aimantation des particules ont tendance à être orientés selon sa direction ou autrement dit dans la direction parallèle au champ appliqué lors de la mesure.

Ces deux courbes montrent une diminution de la rotation rémanente lorsque la tem-

pérature augmente. En effet, elle passe d'une valeur $\theta_r/\theta_s = 0,2$ à $-5\ °C$ vers une autre valeur qui vaut $0,15$ à $50\ °C$. Ceci est cohérent par rapport au modèle : l'énergie du mouvement Brownien kT entraîne une diminution de σ pour tendre vers une valeur inférieur à σ_N, ainsi θ_r diminue.

Nous constatons également que la croissance de la rotation rémanente fonction de $1/T$ ne suit pas la même allure pour les deux distributions. Plus précisément, l'assemblée d'orientation aléatoire présente une diminution de 25 %, tandis que pour celle d'orientation dans la direction normale au plan de la couche, la diminution est de l'ordre de 50 %. La différence entre les deux allures est expliquée par le fait que les moments magnétiques associés aux nanoparticules orientées dans la direction du champ appliqué lors de l'expérience sont relativement facilement orientés selon sa direction d'où une valeur de rémanence plus importante. Par contre, l'augmentation de la température du système en favorisant le mouvement brownien sert à « casser » le blocage des moments des nanoparticules au sein de la matrice, d'où la diminution important de la rémanence. L'effet de l'orientation des nanoparticules lors de la préparation des couches minces constitue le sujet du paragraphe IV.4.

IV.3.2.2 Champ coercitif

Le champ coercitif H_c est défini comme le champ nécessaire pour réduire la barrière d'énergie et ainsi faire tendre la rotation rémanente vers zéro durant le temps caractéristique de mesure t.

D'autre part, un système constitué d'une assemblée de nanoparticules à forte anisotropie volumique où $\sigma \gg \xi \gg 1$ présente un temps de relaxation de Néel qui s'exprime par [122] :

$$\tau_N^{-1} \approx \tau_0^{-1} exp[\sigma(1 - \xi/2\sigma)^2] \tag{IV.17}$$

Pour un temps d'expérience t qui vaut τ_N, le module du champ appliqué lors de l'expérience H doit être identique à celui du champ coercitif H_c ce qui conduit à $\sigma(1 - \xi_c/2\sigma)^2 = ln(t/\tau_0)$, soit finalement

$$H_c = H_a \left[1 - \left(\frac{\sigma_N}{\sigma}\right)^{1/2}\right] \quad \text{si} \quad \sigma > \sigma_N \tag{IV.18}$$

$$H_c = 0 \quad \text{si} \quad \sigma < \sigma_N \tag{IV.19}$$

Comme nous l'avons expliqué précédemment au paragraphe IV.3.2.1, pour tenir compte de l'orientation aléatoire des axes d'anisotropie associés aux nanoparticules nous multiplions l'expression IV.18 par un facteur $0,5$, soit :

$$H_c = 0,5.H_a \left[1 - \left(\frac{\sigma_N}{\sigma}\right)^{1/2}\right] \quad \text{si} \quad \sigma > \sigma_N \tag{IV.20}$$

Variation en fonction de la taille moyenne L'évolution de H_c en fonction de $ln(\sigma)$ est illustrée sur la figure IV.18 pour trois types de distribution de particules : monodisperse, polydisperse $s = 0,2$ et $s = 0,4$.

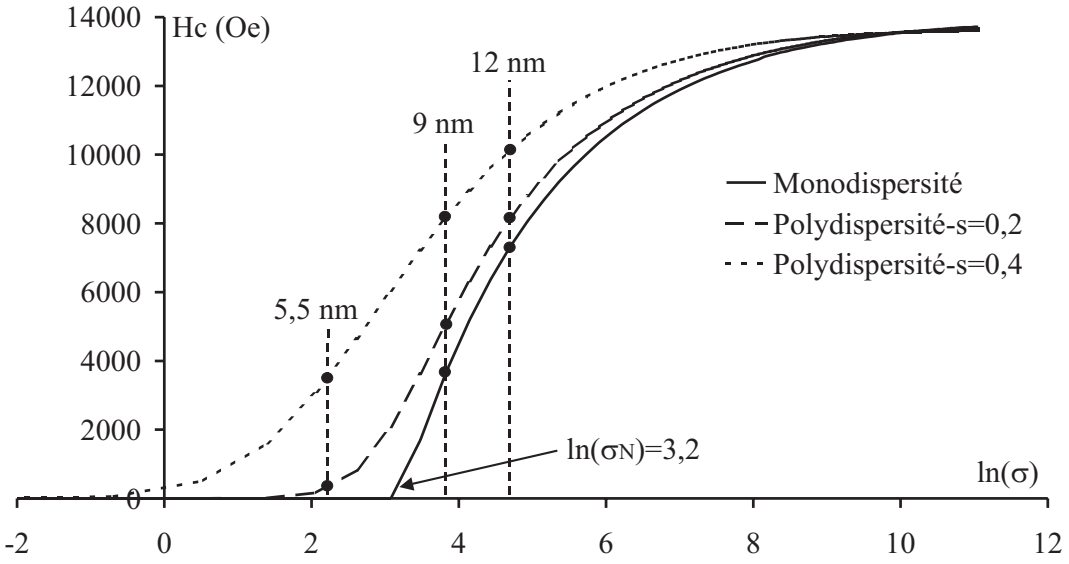


FIG. IV.18 – *Représentation du champ coercitif en fonction de σ. Les traits continu et pointillé correspondent respectivement des assemblées monodisperse et polydisperse de nanoparticules ($s = 0,2$ et $0,4$) monodomaines, uniaxes soumises à un champ magnétique appliqué.*

Cette courbe montre qu'une assemblée monodisperse constituée de particules de $\sigma < \sigma_N = 24,8$ soit $D < D_N = 7,34\ nm$ possède, à $T = 300\ °K$, un champ coercitif H_c nul. Dans le cas contraire où $\sigma > \sigma_N$, le champ coercitif augmente en fonction de σ jusqu'à saturation.

De plus, nous remarquons également que l'évolution de cette augmentation est fonction de la distribution en taille des nanoparticules. Par exemple, le passage d'une distribution monodisperse vers une autre polydisperse de $s = 0,2$ ou $0,4$ permet de réduire la valeur de σ_N de $24,8$ vers 4 et $0,5$ respectivement.

D'autre part, σ est proportionnel au diamètre moyen au cube D^3 (voir paragraphe IV.3). Ainsi, l'utilisation de particules de grosses tailles favorise l'augmentation du champ coercitif H_c et l'élargissement du cycle d'hystérésis. Ce comportement est vérifié expérimentalement par les résultats reportés dans le tableau IV.3

Ce tableau présente les valeurs expérimentales du champ coercitif relevées sur les courbes de rotation Faraday obtenues à $820\ nm$ pour différentes distributions. Il confirme clairement l'augmentation du champ coercitif avec le diamètre moyen des nanoparticules.

TAB. IV.3 – *Variation du champ coercitif en fonction du diamètre moyen des particules. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 *nm.*

Taille moyenne	$5,5\ nm$	$9\ nm$	$12\ nm ; s = 0,3$	$12\ nm ; s = 0,4$
$ln(\sigma)$	$2,35$	$3,83$	$4,69$	$4,69$
H_c	$0\ Oe$	$110\ Oe$	$341\ Oe$	$750\ Oe$

Il met également en évidence l'influence de la distribution en taille et plus particulièrement l'écart type s sur ce dernier : les deux dernières valeurs de H_c indiquées dans le tableau IV.3 sont différentes parce qu'elles correspondent à deux différents valeurs de s de la taille moyenne $D = 12\ nm$. L'assemblée ayant $s = 0,4$ possède le plus fort champ coercitif.

De plus, ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature concernant la mesure de champ coercitif d'aimantation pour des poudres de nanoparticules de ferrite de Cobalt [133]. Dans ces travaux, le rapport aimantation rémanente/aimantation à saturation vaut $0,46$ pour une taille moyenne de $24\ nm$ et à $300\ K$ ce qui est en accord avec la valeur de $\theta_r/\theta_s = 0,4$ relevée pour une taille moyenne de $12\ nm$. Concernant le champ coercitif, ces auteurs ont montré une croissance en fonction de la taille moyenne ; pour un $D_0 = 17\ nm$, H_c vaut $800\ Oe$, ce qui est de même ordre de grandeur que celui présenté dans le tableau pour $D_0 = 12\ nm$ et $s = 0,4$.

Cependant, nous remarquons que les valeurs expérimentales présentées sur le tableau IV.3 sont trop faibles par rapport à celles théoriques illustrées sur la figure IV.18. Pour l'instant, nous n'avons pas d'explication stricte pour cette différence.

Variation avec la température De même que pour la rotation rémanente, une étude de l'influence de la température du système T sur le champ coercitif a été menée. Le premier résultat de cette étude est illustré sur la figure IV.19.

Cette figure illustre l'allure du cycle d'hystérésis pour une matrice SiO_2/ZrO_2 dopée par des nanoparticules de ferrite de Cobalt de taille moyenne $9\ nm$, à trois différentes températures : 50, 30 et $-2\ °C$. Elle montre une diminution du champ coercitif lorsque la température augmente ; il passe d'une valeur de l'ordre de $200\ Oe$ pour la température $-2\ °C$ vers une valeur de $100\ Oe$ à $50\ °C$. Cette diminution de H_c est directement liée au mouvement d'agitation thermique de nanoparticules. En effet, l'augmentation de la température sert à augmenter l'énergie Brownienne. Ainsi, le rapport $\sigma = E_a/kT$ diminue et tend vers une valeur inférieur à la condition de blocage de Néel σ_N. Le système tend ensuite vers un comportement paramagnétique sans hystérésis.

La courbe IV.20 illustre les valeurs expérimentales relevées du champ coercitif à des températures différentes.

Cette figure présente l'évolution du champ coercitif en fonction de la racine carrée de la température, pour un échantillon préparé à partir d'un sol dopé à l'aide des nanoparticules

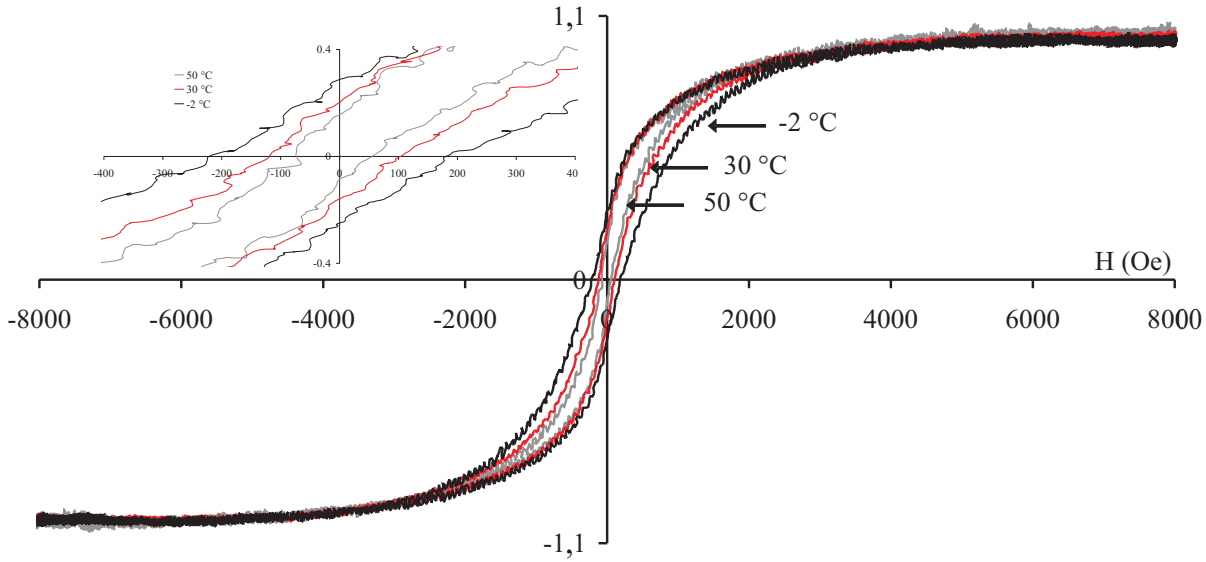


FIG. IV.19 – *Variation de l'allure du cycle d'hystérésis entre trois différentes températures. Le graphe en insert correspond aux parties linéaires.*

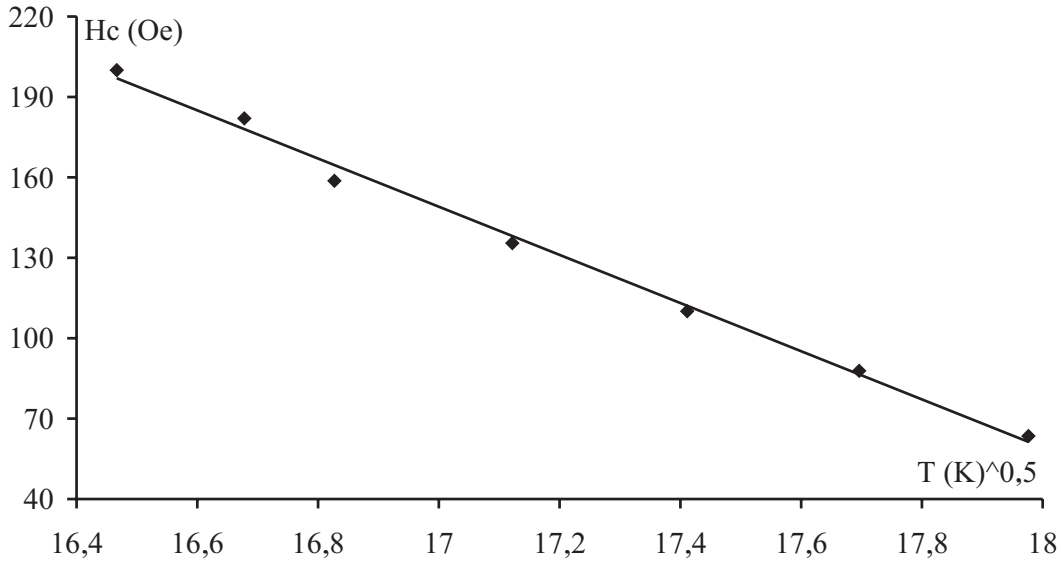


FIG. IV.20 – *Variation du champ coercitif en fonction de la température du système. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 *nm.*

de taille moyenne 9 nm. Elle montre une décroissance linéaire de H_c avec la température du système à la puissance $0,5$ ce qui en accord avec le modèle théorique utilisé (voit l'expression IV.18).

IV.3.2.3 Bilan de l'étude du phénomène d'hystérésis

Cette étude expérimentale, couplée au modèle théorique, nous a permis d'étudier de près le comportement d'une dispersion de nanoparticules magnétiques au sein d'une structure donnée. Plus particulièrement, nous avons pu expliquer l'existence du phénomène d'hystérésis observé sur la rotation Faraday de la matrice SiO_2/ZrO_2 dopée par des nanoparticules de $CoFe_2O_4$.

L'originalité du modèle utilisé ici réside dans la simplification du comportement d'une nanoparticule sous l'influence d'un champ magnétique à l'étude de deux paramètres sans dimensions : σ et ξ.

Ainsi, nous avons étudié de près deux types de nanoparticules. Pour les premières de faible anisotropie magnétique, nous avons pris l'exemple de la Maghémite qui possède un champ d'anisotropie $H_a \approx 1000\ Oe$ [125] ce qui se traduit par un $\sigma \leq 1$ à $300\ K$. Une telle assemblée de nanoparticules présente donc un comportement paramagnétique sans cycle d'hystérésis, ce que nous avons vérifié expérimentalement.

Les nanoparticules de ferrite Cobalt, utilisées lors du travail de thèse, possèdent une forte anisotropie magnétocristalline illustrée par un H_a de $2,8.10^4\ Oe$ [125]. Ceci se traduit, par un moment magnétique associé à chacun des nanoparticules est fortement lié à son axe de facile aimantation. En d'autre terme, σ vaut 50, à $T = 300\ K$, pour un diamètre moyen de 9 nm et ξ est de l'ordre de 25 pour 8000 Oe. L'assemblée de telles nanoparticules présente donc un phénomène d'hystérésis ($\sigma > \xi$).

Pour tenir compte de la taille moyenne de la dispersion de particules à forte anisotropie et de la température de système, nous avons ensuite défini une condition de blocage σ_N. Cette condition est directement liée à la relaxation de Néel des particules piégées au sein de la matrice sous l'influence d'un champ magnétique appliqué. Elle dépend également de la distribution en taille des nanoparticules : σ_N vaut $24,8$ ($D_N = 7,34\ nm$) pour une distribution monodisperse. Cependant, une polydispersité entraîne une diminution de la valeur de condition de blocage de Néel σ_N ce qui favorise l'existence de phénomène d'hystérésis.

Ainsi, une assemblée de nanoparticules de σ inférieur à σ_N a un comportement paramagnétique sans hystérésis : c'est le cas de $D_0 = 5,5\ nm$. Par contre, une assemblée de taille moyenne dépassant $D_N = 7,34\ nm$ présente un phénomène d'hystérésis, ce qui est vérifié pour les distributions de 9 nm et 12 nm.

D'autre part, l'augmentation de la température T permet de réduire la valeur de σ et

de faire tendre le comportement de la dispersion des nanoparticules vers un comportement paramagnétique sans cycle d'hystérésis. Par contre, la diminution de la température a pour effet d'élargir de cycle d'hystérésis.

Pour compléter cette étude sur l'effet apporté par les nanoparticules magnétiques, nous intéressons dans la suite à leur orientation sous l'influence d'un champ magnétique appliqué lors de la phase de gélification.

IV.4 Orientation des nanoparticules

Dans cette partie, nous allons étudier l'orientation des nanoparticules au sein de leur matrice et notamment son influence sur la biréfringence de mode ΔN et la rotation Faraday θ_F.

Pour cela, nous avons travaillé sur trois types d'échantillons qui diffèrent par le sens et l'amplitude du champ magnétique appliqué pendant la gélification de la couche :

- pas de champ appliqué : échantillon de référence.
- champ magnétique, d'amplitude variant de $0,4$ à $0,7$ T, parallèle au plan de la couche.
- champ magnétique, d'amplitude variant de $0,4$ à $0,7$ T, perpendiculaire au plan de la couche.

Une représentation de ces différentes orientations est donnée sur la figure IV.21.

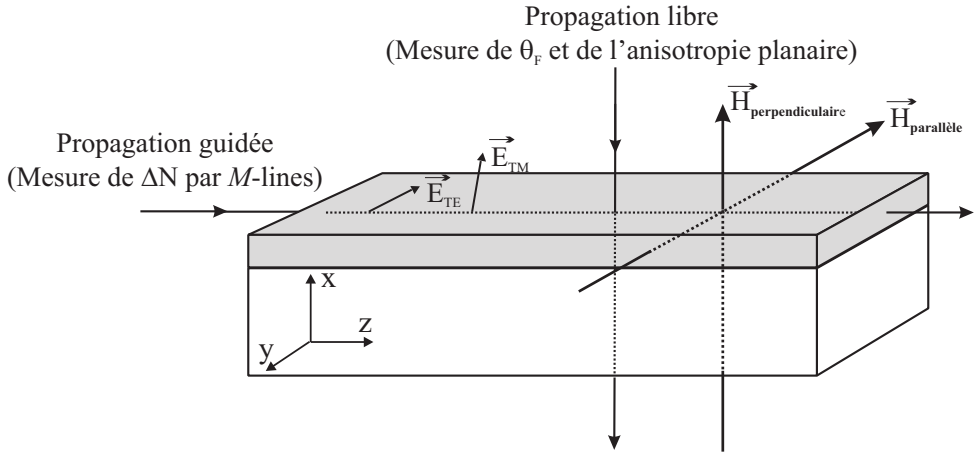


FIG. IV.21 – *Définition des orientations du champ magnétique de gélification par rapport à la couche mince.*

Dans la suite, le sens du champ de gélification, appliqué lors du dépôt et du traitement UV pour orienter les nanoparticules, sera référencé par rapport au plan de la couche mince. Dans le cas de mesure de la rotation Faraday et l'anisotropie linéaire (espace libre), par exemple, la notation « champ de gélification parallèle » (parallèle au plan de la couche)

veut dire une orientation de nanoparticules dans la direction orthogonale à la direction de la propagation de la lumière. Par contre, un « champ de gélification perpendiculaire » signifie une orientation dans la direction de propagation de la lumière.

Commençons par l'influence de l'orientation des particules sur la biréfringence modale.

IV.4.1 Diminution de la biréfringence modale

Nous avons montré au paragraphe III.3.2 du chapitre précédent qu'un pré-traitement thermique à 90 $°C$ et durant 30 ou 60 min constitue une voie pour réaliser l'accord de phase. Le présent paragraphe a pour objectif de présenter une méthode magnéto-optique permettant de réduire la biréfringence modale. pour cela, nous avons étudié des échantillons des trois types précédents. Les trois premiers échantillons sont constitués d'une couche sol-gel déposée sur pyrex et dopée à 1 %. Les trois autres couches ont une fraction volumique en particules $\phi = 0,27$ %. Aucun traitement thermique n'est appliqué tandis que le traitement UV sous champ magnétique d'intensité $0,5\ T$ à une durée de 25 min pour chacune de deux longueurs d'onde (365 puis 254 nm). Tous les guides ainsi réalisés sont multimodes, d'indice de l'ordre de $1,5$. En utilisant la spectroscopie M-lines, les indices effectifs des modes ont été relevés à 820 nm. Pour ce qui concerne les modes fondamentaux, les résultats sont reportés sur la figure IV.22.

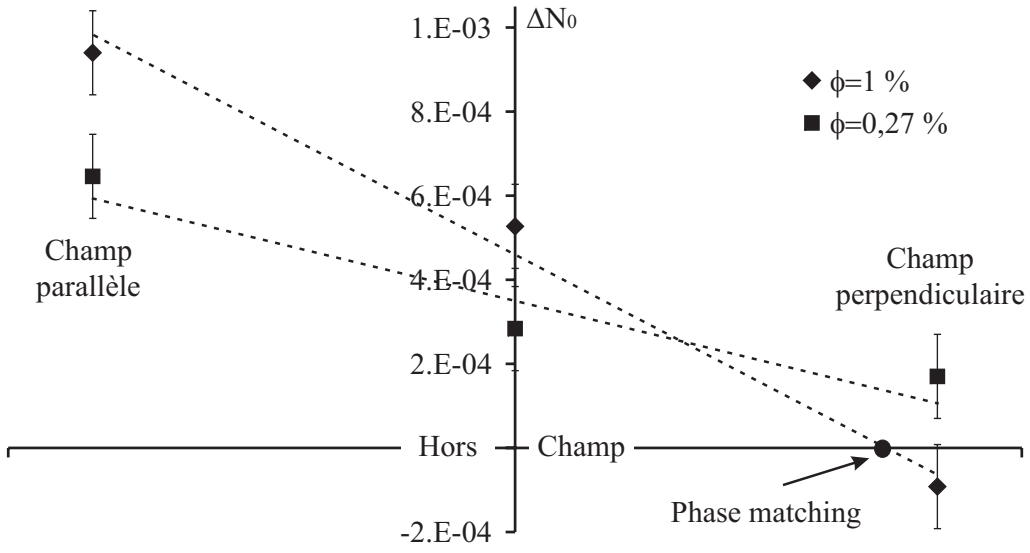


FIG. IV.22 – *Biréfringence de mode fondamentale* $\Delta N_0 = N_{TE_0} - N_{TM_0}$ *en fonction de l'orientation du champ de gélification de* $0,5\ T$ *d'amplitude, pour deux différentes concentrations. La longueur d'onde d'étude est* 820 nm.

Nous pouvons constater à partir de cette figure l'influence du champ de gélification sur la biréfringence de mode : un champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan

de la couche durant le traitement UV diminue la biréfringence de mode. A l'opposé, un champ parallèle l'augmente. Entre les situations sans champ et champ perpendiculaire, une différence de 6.10^{-4} est observée pour les fortes concentrations ($\phi = 1$ %) et $1,3.10^{-4}$ pour les faibles ($\phi = 0,27$ %). Il est intéressant de noter que les différences de ΔN_0 observées sont dans les rapports de concentration.

Cette dépendance en fonction de la direction du champ peut être expliquée de la manière suivante : lors de l'application d'un champ magnétique perpendiculaire au plan de la couche, les moments magnétiques $\overrightarrow{\mu}$ associés aux nanoparticules sont orientés selon sa direction. Vu que les nanoparticules de ferrite de Cobalt sont des dipôles rigides caractérisés par un $\sigma > 1$ (voir paragraphe IV.3), leur moment magnétique et leur axe d'anisotropie sont fortement liés. En conséquence, une orientation des nanoparticules selon cette direction ainsi qu'une anisotropie linéaire conduisant à une différence d'indice ($n_x > (n_y, n_z)$) est créée.

$$h\sqrt{k^2n_y^2 - \beta_{TE}^2} - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2n_a^2}{k^2n_y^2 - \beta_{TE}^2}}\right] - \arctan\left[\sqrt{\frac{\beta_{TE}^2 - k^2n_s^2}{k^2n_y^2 - \beta_{TE}^2}}\right] = m\pi \qquad \text{(IV.21)}$$

$$h\frac{n_z}{n_x}\sqrt{k^2n_x^2 - \beta_{TM}^2} - \arctan\left[\frac{n_z^2n_x}{n_a^2n_z}\sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2n_a^2}{k^2n_x^2 - \beta_{TM}^2}}\right] - \arctan\left[\frac{n_z^2n_x}{n_s^2n_z}\sqrt{\frac{\beta_{TM}^2 - k^2n_s^2}{k^2n_x^2 - \beta_{TM}^2}}\right] = m\pi \qquad \text{(IV.22)}$$

D'après les équations IV.21 et IV.22 des modes dans une couche anisotrope, la constante de propagation $\beta_{TE} = kN_{TE}$ est liée à n_y, alors que β_{TM} est liée à n_x. n_x étant supérieur à n_y, β_{TM} est augmentée par rapport à β_{TE} et la biréfringence de mode diminue. Dans le cas contraire, si le champ est parallèle, c'est β_{TE}, au travers de n_y qui est augmenté et la biréfringence de mode augmente.

Cette orientation des nanoparticules permettant la réduction de la biréfringence de mode est une confirmation des résultats obtenus sur des monolithes de silice [58] et des couches minces constituées d'une matrice SiO_2/TiO_2 [33, 13] dopés par des nanoparticules de Maghémite.

Mais, cette figure met en évidence un élément nouveau important : il s'agit de l'accord de phase « phase matching » obtenu pour la couche dopée à $\phi = 1$ %. Cet accord de phase est ici possible car le niveau de biréfringence hors champ est « faible ». Ainsi, l'effet des nanoparticules est suffisant pour le compenser. Cela n'était pas le cas avec les matrices minérales qui possédaient un ΔN hors champ à 3.10^{-3}. Cet accord observé confirme la potentialité magnéto-optique de la matrice SiO_2/ZrO_2 pour la réalisation de la conversion de mode TE-TM ; un accord de phase se traduit par une biréfringence modale nulle ce qui permet une conversion de mode complète.

L'influence de l'intensité du champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan

de la couche sur la biréfringence modale est également testée. Les résultats sont reportées sur le tableau IV.4.

TAB. IV.4 – *Influence de l'intensité du champ magnétique perpendiculaire au plan de la couche appliqué sur la biréfringence du mode fondamental. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 *nm sur des couches minces dopées à* $\phi = 1$ %.

Intensité du champ	n	h	ΔN_0	$\Delta N_{géo}$	Δn_i
0,4 T	1,495	4000 nm	-6.10^{-4}	1.10^{-4}	-7.10^{-4}
0,5 T	1,5	1800 nm	-1.10^{-4}	7.10^{-4}	-8.10^{-4}
0,7 T	1,495	3800 nm	-9.10^{-4}	1.10^{-4}	-1.10^{-3}

Ce tableau présente une comparaison en terme de biréfringence modale de trois couches gélifiées sous trois différentes amplitudes de champ magnétique. Au contraire du deuxième, le premier et le dernier échantillon présentés dans le tableau sont préparés avec le même sol et à la même vitesse de tirage. Cela apparaît dans les valeurs de leurs épaisseurs et ensuite dans l'ordre de grandeur de la biréfringence géométrique (voir paragraphe III.3.1) qui est très différente selon les sols utilisés.

Nous limitons donc la comparaison sur la biréfringence intrinsèque. Ainsi, nous remarquons une diminution de la biréfringence intrinsèque lorsque l'intensité du champ appliqué augmente. Elle passe d'une valeur de -7.10^{-4} à $H = 0,4\ T$ vers -1.10^{-3} pour un champ $H = 0,7\ T$.

Ce comportement en fonction de l'intensité du champ d'orientation est remarquable car il permet de décroître la biréfringence jusqu'une valeur de l'ordre de -1.10^{-3}. En effet, une telle valeur doit permettre à la longueur d'onde 1550 nm de compenser la biréfringence géométrique qui est assez élevée (voir paragraphe III.3.1) et peut être réaliser l'accord de phase.

Comprendre l'influence de l'orientation des particules au sein de la matrice SiO_2/ZrO_2 sur la réalisation de l'accord de phase ($\Delta\beta = 0$), nécessite la décomposition de la biréfringence modale pour connaître les différentes origines contribuant à son existence.

Décomposition Nous avons vu précédemment (voir II.2.2.5) que dans la cas d'un cas d'un guide d'onde planaire, la biréfringence modale est donné par la relation suivante :

$$\Delta N = \Delta N_{géo} + \Delta n_i$$

Elle est donc liée à la biréfringence géométrique et la biréfringence intrinsèque. Ainsi, si le guide présente une anisotropie telle que ses indices planaires $n_y = n_z = n_{//}$ soient différents de l'indice transverse $n_x = n_\perp$, les équations de propagation des modes TE et

TM sont modifiées différemment par rapport au cas isotrope : le mode TE est sensible à l'indice n_y alors que le TM est sensible à n_x. Ainsi, l'anisotropie intrinsèque à la couche $\Delta n_i = n_{//} - n_{\perp}$ se rajoute à la biréfringence géométrique. Globalement ΔN s'écrit :

$$\Delta N = \Delta N_{géo} + (n_{//} - n_{\perp}) \tag{IV.23}$$

Dans le cas de nos films d'oxyde sol-gel dopés en nanoparticules magnétiques, les seules composantes pouvant contribuer à l'existence de l'anisotropie intrinsèque Δn_i sont :

- l'anisotropie photoélastique due aux contraintes existant au sein du matériau [30, 121]. Cette biréfringence joue un rôle important dans l'ordre de grandeur de la biréfringence de mode, elle est notée Δn_c.
- l'anisotropie linéaire induite par l'orientation des nanoparticules pendant la gélification de la couche. Son signe dépend de l'orientation du champ de gélification par rapport à la couche. S'il est parallèle, elle est positive et s'il est perpendiculaire, elle est négative. Elle est noté Δn_p.

Les différentes composantes de la biréfringence de mode se résument donc à :

$$\Delta N = \Delta N_{géo} + \Delta n_i = \Delta N_{géo} + \Delta n_c \pm \Delta n_p \tag{IV.24}$$

La figure IV.23 donne une visualisation graphique de cette décomposition.

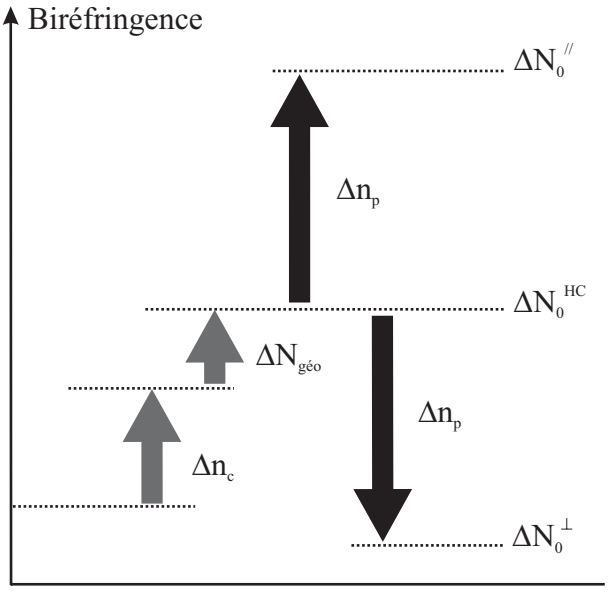


FIG. IV.23 – *Décomposition des différentes origines de la biréfringence de mode.* $\Delta N_0^{\perp}$, ΔN_0^{HC} *et* $\Delta N_0^{//}$ *correspondent respectivement à la biréfringence modale des couches minces préparées sous* $\vec{H}_{gel}\perp$, *hors champ et sous* $\vec{H}_{gel}//$.

Cette présentation montre clairement que l'annulation de la biréfringence de mode et l'obtention ensuite de la condition d'accord de phase nécessite un effet de nanoparticules

(en terme d'anisotropie) qui compense celui des contraintes et de la géométrie :

$$\Delta n_p = \Delta N_{géo} + \Delta n_c$$

Cette condition est atteinte dans notre cas pour une couche mince dopée à $\phi = 1$ % (voir figure IV.22).

IV.4.2 Influence sur l'anisotropie planaire

Les trois échantillons, ayant une concentration volumique en particules de 1 %, utilisés pour étudier l'influence de l'orientation de particules sur la biréfringence dans le paragraphe précédent ont également servi pour examiner leur biréfringence en espace libre (voir paragraphe II.2.4.1). Par rapport au schéma de la figure IV.21, la lumière se propage dans la direction Ox.

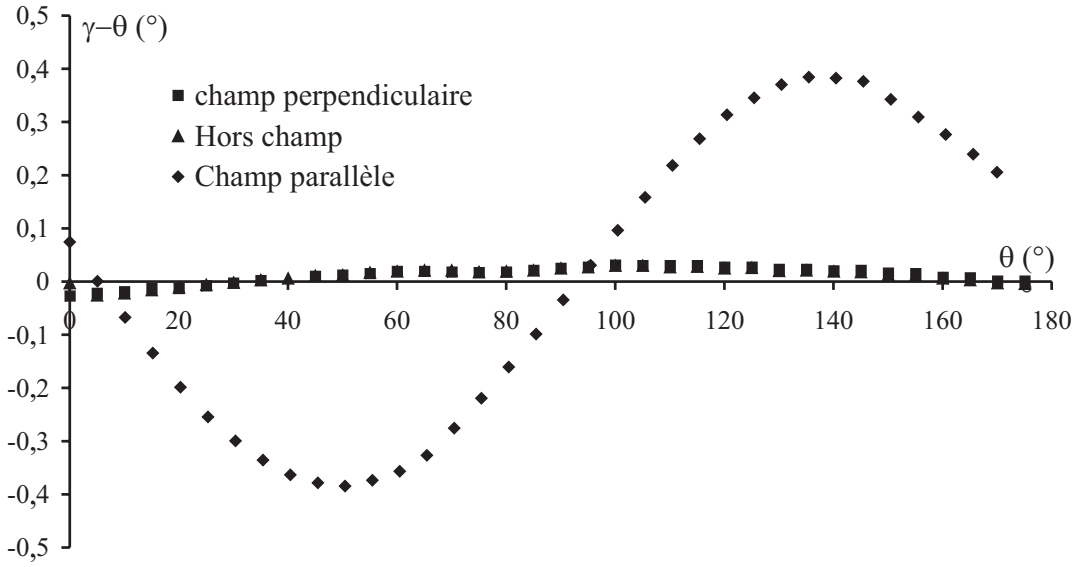


FIG. IV.24 – *Représentation de la biréfringence planaire en terme de $\gamma - \theta$, pour des échantillons constitués d'une matrice SiO_2/ZrO_2 dopée par des nanoparticules de Cobalt ($\phi = 1$ %). θ est l'orientation de la polarisation incidente, γ celle de sortie.*

Les résultats de la figure IV.24 montrent que, pour les échantillons gélifiés hors champ et sous champ perpendiculaire, la différence entre l'inclinaison incidente et l'angle de la polarisation émergente $\gamma - \theta$ reste nulle quelle que soit la valeur de θ. Cela signifie qu'aucune anisotropie linéaire n'est présente dans le plan (yOz). Par contre, la courbe $\gamma - \theta$ est non nulle et typique d'un matériau anisotrope [12] pour le guide gélifié sous champ parallèle. Ce champ appliqué selon la direction Oy a ainsi créé une anisotropie linéaire : $\Delta n_p = n_y - n_z > 0$. L'ajustement numérique effectué sur cette courbe donne la valeur de l'angle ellipsométrique $\Delta = 2\pi\Delta nd/\lambda = 0,27$ °. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon (1,8 μm déterminée par M-lines) la biréfringence Δn_p est évaluée à 2.10^{-4}.

Cette mesure d'ellipsométrie en espace libre confirme donc que l'application d'un champ de gélification induit une biréfringence au sein du matériau. Les résultats sur les couches, sont à ce titre, similaires à ceux des monolithes et des couches minces dopées par des nanoparticules de Maghémite.

IV.4.3 Allure de la Rotation Faraday

Dans cette étude menée sur l'orientation des particules au sein de la matrice, nous avons également remarqué une dépendance de l'allure de la courbe de rotation Faraday en fonction de la direction du champ de gélification. Un tel comportement est illustré sur la figure IV.25.

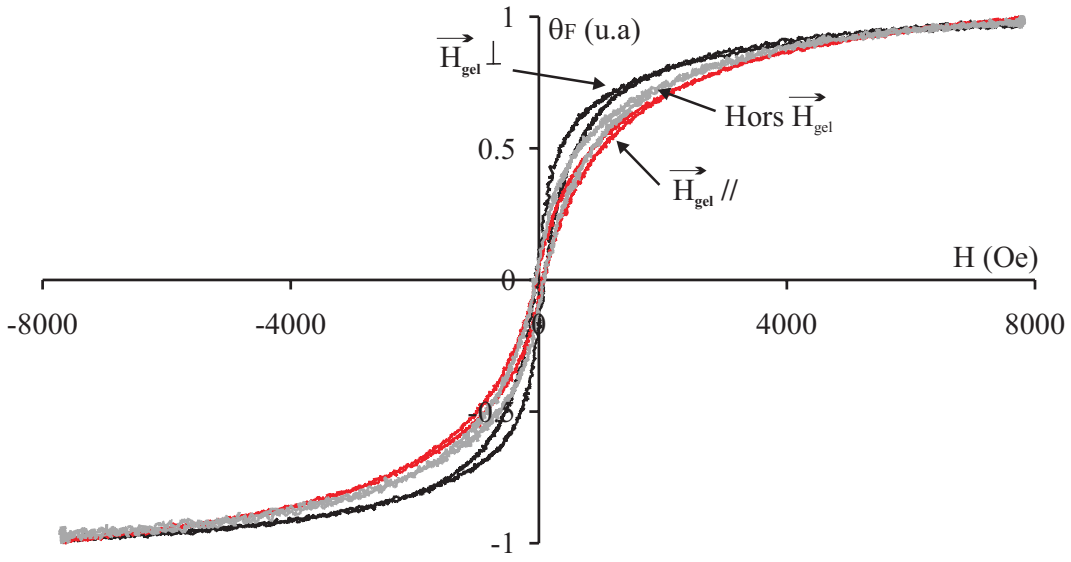


FIG. IV.25 – *Evolution de l'allure de la rotation Faraday avec la direction du champ appliqué par rapport au plan de la couche. La mesure est réalisée à la longueur d'onde* 820 *nm.*

Ces trois courbes correspondent donc à trois différentes directions de champ de gélification $\overrightarrow{H}_{gel}$ appliqué durant les phases de dépôt et de traitement UV des couches dopées par des nanoparticules de taille moyenne 9 nm . L'échantillon élaboré hors champ joue le rôle de « témoin ». Nous rappelons que $\overrightarrow{H}_{gel}//$ et $\overrightarrow{H}_{gel}\perp$ signifient respectivement un champ de gélification appliqué dans le plan de la couche et normal au plan de la couche. Cela se traduit, lors de la mesure de la rotation Faraday, par une direction orthogonale $(\overrightarrow{H}_{gel}\perp\overrightarrow{k})$ et parallèle $(\overrightarrow{H}//\overrightarrow{k})$ à la direction de la lumière.

Ainsi, une augmentation de la pente de la partie linéaire de la courbe, par rapport à celle de l'échantillon référence, est constatée pour une configuration parallèle $(\overrightarrow{H}_{gel}//\overrightarrow{k})$. Dans le cas contraire où la configuration est orthogonale, la pente est plus faible.

Ce comportement peut être expliqué par le modèle détaillé auparavant au paragraphe

IV.3. En effet, un champ $\overrightarrow{H}_{gel}\perp$ tend à orienter les axes de facile aimantation des nanoparticules de ferrite de Cobalt selon sa direction (orientation du moment $\overrightarrow{\mu}$ suivie pour l'orientation de l'axe de facile aimantation ; dipôle rigide). Cela se traduit après gélification par un piégeage des nanoparticules avec une orientation favorisée de leur axe de facile aimantation dans la direction d'application du champ de mesure de θ_F. Ainsi, lors de cette mesure l'orientation des moments dans le sens du champ nécessite moins d'énergie et la pente de la courbe de rotation Faraday est plus forte.

Dans le cas contraire, les axes d'anisotropie des nanoparticules piégées au sein de la matrice sont majoritairement orientées dans la direction orthogonale au champ appliqué pour faire les mesures : configuration $\overrightarrow{H}\perp\overrightarrow{H}_{gel}$. Les moments qui sont fortement liés aux axes d'anisotropie (dipôle rigide) sont donc plus difficilement orientés selon la direction de $\overrightarrow{H}$. Cela se traduit par de plus faibles amplitudes de la rotation Faraday à faible champ.

L'influence de la direction du champ de gélification sur l'allure de la rotation Faraday est en accord avec les résultats présentés dans la littérature. Ces résultats sont principalement consacrés à l'étude du comportement des nanoparticules de Maghémite ce qui se traduit par un comportement paramagnétique sans hystérésis ($\sigma \approx 1$) [134, 57, 12]. Entre autres, nous pouvons citer :

- les travaux de Yasumori et *al.* [135] donnant des expressions analytiques et approximatives de l'aimantation normé par l'aimantation à saturation pour les différentes sens d'orientation des nanoparticules, dans le cas de très faible σ.
- les travaux de Bentivegna et *al.* [134, 57] donnant lieu à une expression généralisée de l'aimantation en fonction de ξ, σ ainsi que la direction et l'intensité du champ appliqué durant la gélification. Mais, la validation de leur modèle théorique est seulement faite sur des cas simples de nanoparticules de faible σ et pour une orientation selon la direction du champ de gélification.

Nous retiendrons de ces travaux menés sur l'aimantation qu'ils sont conformes à nos résultats expérimentaux de rotation Faraday sur deux points :

- Par rapport à un ferrofluide, la pente initiale est plus faible pour une matrice dopée gélifiée aléatoirement.
- Un champ de gélification parallèle à la mesure favorise cette pente, alors qu'un champ orthogonal la diminue.

D'autre part, l'influence de la direction de $\overrightarrow{H}_{gel}$ sur la valeur de la rotation rémanente n'apparaît pas clairement sur les courbes de la figure IV.25. Mais en les regardant de près, nous pouvons relever les valeurs expérimentales de la rotation rémanente pour chacune des configurations. Ces valeurs sont reportées sur le tableau IV.5.

Ce tableau montre l'influence de l'orientation. Ceci peut être interprété d'après le modèle présenté au paragraphe IV.3 : une distribution aléatoire des axes de facile aimantation au sein d'un milieu donné se traduit par un rapport θ_r/θ_s qui varie entre 0 et $0,5$ selon

TAB. IV.5 – *Influence de la direction de champ de gélification sur la rotation rémanente. Les valeurs ont été relevées de la figure IV.25.*

Direction de $\vec{H}_{gel}$	$\perp$	Non	//
θ_r/θ_s	0,15	0,1	0,06

la valeur de sigma (voir IV.16). Cependant, une orientation uniforme de tous ces axes dans la direction du champ appliqué augmente ce rapport en le faisant varier entre 0 et 1 selon le valeur de sigma [122]. Ainsi, pour un même sigma, le passage d'une orientation aléatoire à une orientation uniforme des axes dans la direction du champ multiplie par 2 le rapport θ_r/θ_s. Dans notre cas, une pré-orientation des axes de faciles aimantation selon la direction de $\overrightarrow{H}$ par l'application d'un $\overrightarrow{H}_{gel}\perp$ génère une augmentation de θ_r. Simplement, cette augmentation ne se traduit pas par un doublement total de l'effet, car tous les axes ne sont pas complètement orientés.

En résumé, cette partie nous a permis de tester les potentialités magnéto-optiques de la matrice SiO_2/ZrO_2 en étudiant l'effet de la direction et l'intensité du champ appliqué durant le dépôt et le traitement UV. Nous avons pu donc mettre en évidence un possible accord de phase pour une couche dopée à 1 % et traitée UV sous un champ $\overrightarrow{H}_{gel}\perp$ normal à son plan. De plus, une deuxième propriété intéressante est illustrée par la possibilité de la réalisation d'un matériau autopolarisé par application d'un champ de gélification normal au plan de la couche.

L'étape suivante sera consacrée à l'étude de l'atténuation.

IV.5 Etude de l'atténuation

Pour mesurer l'atténuation en configuration guidée, nous avons utilisé le banc expérimental de la technique de diffusion en surface présenté au paragraphe II.2.3.1. La technique de diffusion en surface consiste à injecter la lumière dans une couche mince par l'intermédiaire d'un prisme droit qui permet de sélectionner le mode à coupler. Equipée d'une caméra CCD placée en face de la couche, elle permet de visualiser un trait de guidage. Cette méthode nécessite la diffusion de la lumière en surface de la couche à étudier. La photo d'un tel trait de guidage est illustré sur la figure IV.26.

Le trait de guidage, mesuré à la longueur d'onde 820 nm, présenté sur la figure IV.26 correspond à une couche mince constituée d'une matrice SiO_2/ZrO_2 dopée à l'aide de nanoparticules de ferrite de Cobalt. La fraction volumique en nanoparticules est de 0,09 % ; l'indice et l'épaisseur de la couche mince sont respectivement 1,5 et 4,4 μm.

Cette figure nous montre nettement que le guidage peut se faire sur une distance importante de l'ordre de 2 cm, sans être interrompu par un quelconque défaut pouvant nuire au guidage. Ceci valide la qualité optique de nos échantillons et justifie qu'ils soient utilisés comme guide de lumière.

L'analyse de cette photo en niveaux de gris par un logiciel approprié (voir paragraphe II.2.3.1) permet de tracer l'intensité de la lumière captée par la caméra CCD en fonction de la distance de propagation. Une telle illustration est schématisée sur la figure IV.27.

Cette courbe correspond au troisième mode de quatre modes excités. Elle confirme que l'atténuation n'est pas nulle dans ce matériau ; l'ajustement par une courbe exponentielle décroissance montre une atténuation de l'ordre de 19 dB/cm. Les coefficients de l'ensemble des modes excités sont reportés sur le tableau IV.6. Le coefficient d'atténuation du mode fondamental n'est pas indiqué car il s'est avéré impossible de coupler dans ce mode.

TAB. IV.6 – *Evolution du coefficient d'atténuation en fonction de l'ordre de mode. La mesure est effectuée à la longueur d'onde* 820 nm.

Mode	Coefficient d'atténuation
TE1	30 dB/cm
TE2	20 dB/cm
TE3	19 dB/cm

Nous constatons, à travers de ce tableau, que le coefficient d'atténuation diminue en fonction de l'ordre de mode. Cette évolution peut être expliqué par le fait que plus le numéro de mode est important, plus la part de champ contenu dans le substrat et l'air est important. L'absorption que ceux-ci possèdent étant quasi-nulle, l'atténuation du mode est plus faible.

D'autre part, les résultats de spectroscopie à transmission présentés au paragraphe IV.1.2 ont montré, pour une concentration en particules de $0,16$ %, une atténuation de l'ordre de 53 dB/cm à 820 nm. En tenant compte de cette valeur, un ferrofluide concentré à $0,09$ % présente une atténuation de l'ordre de 29 dB/cm ce qui est cohérent avec les mesures effectuées sur ce guide dopé à une concentration identique.

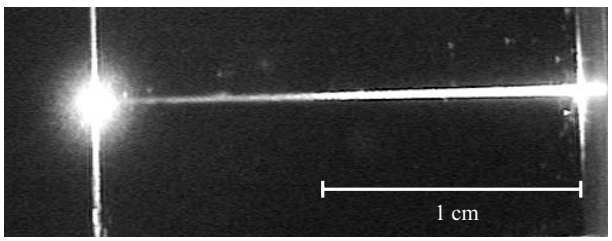


FIG. IV.26 – *Visualisation du trait de guidage dans une couche mince dopée à* $0,09$ %. *La mesure est réalisée à la longueur d'onde* 820 nm.

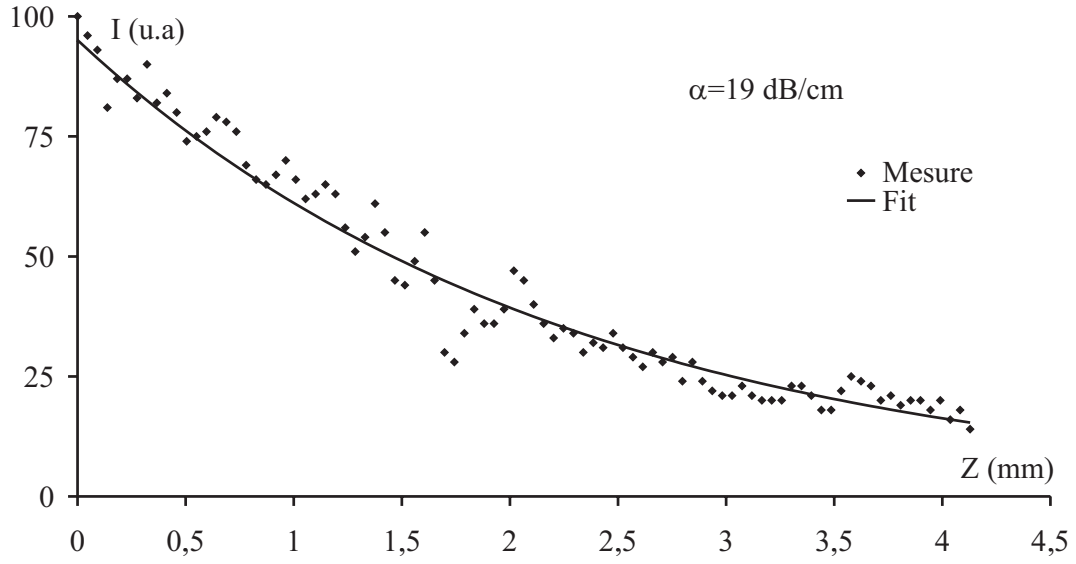


FIG. IV.27 – *Intensité normalisée de la lumière, captée par la caméra CCD placée en face de la couche mince, en fonction de la distance de propagation.*

De plus, le facteur de mérite, défini au paragraphe IV.1.2, pour une valeur de rotation Faraday de 250 °/*cm* vaut 2, 2 °. Le travail à la longueur d'onde 1550 *nm* devrait permettre un coefficient d'atténuation de l'ordre de 9 *dB/cm* qui est 3 fois plus faible que celui mesuré à 820 *nm*. Le facteur de mérite peut donc atteindre une valeur 5 fois plus importante. La comparaison entre ces deux longueurs d'onde confirme qu'il est bénéfique de travailler à 1550 *nm* pour réaliser le couplage en configuration guidée.

L'étude de la variation de l'atténuation en fonction de la taille de particules déjà réalisée sur les ferrofluides à 820 et 1550 *nm* au paragraphe IV.1.2 n'a pas pu être menée sur les couches minces. En effet, la dispersion du ferrofluide de faible taille moyenne (S314) n'a pas été possible à cause d'un problème d'incompatibilité chimique.

Enfin, malgré l'atténuation relativement forte que possède la matrice SiO_2/ZrO_2 dopée, une comparaison au niveau du facteur de mérite avec d'autres matériaux (voir paragraphe IV.1.2) permet de situer notre matériau comme un candidat favorable pour réaliser des composants à effet non réciproque.

IV.6 Etude de la conversion de mode TE-TM

Les résultats des paragraphes précédents nous ont montré que les couches minces dopées réalisées au cours de ce travail présentent des rendements de conversion potentiellement très intéressants. Par exemple, les échantillons ayant un taux de dopage de 1, 5 % fournissent une rotation Faraday spécifique de 250 °/*cm* pour une biréfringence de mode de l'ordre de 1.10^{-4}. Ainsi, le rendement de conversion maximal en configuration

guidée peut atteindre 56 % à 820 nm, et même 80 % à 1550 nm. Il est évident que si l'on augmente la concentration en particules, la rotation Faraday spécifique puis le rendement de conversion seront augmenté. Mais cela favoriserait l'absorption du mode guidé, ce qui peut s'avérer délicat pour la mesure. Il y aura donc un compromis à trouver.

Ces valeurs très grandes du rendement maximal laissent espérer une mise en évidence de cette conversion de mode TE-TM, ce qui constituerait une première pour de tels guides magnéto-optiques sol-gel sur verre.

Pour cela, nous utilisons le dispositif expérimental représenté sur la figure IV.28.

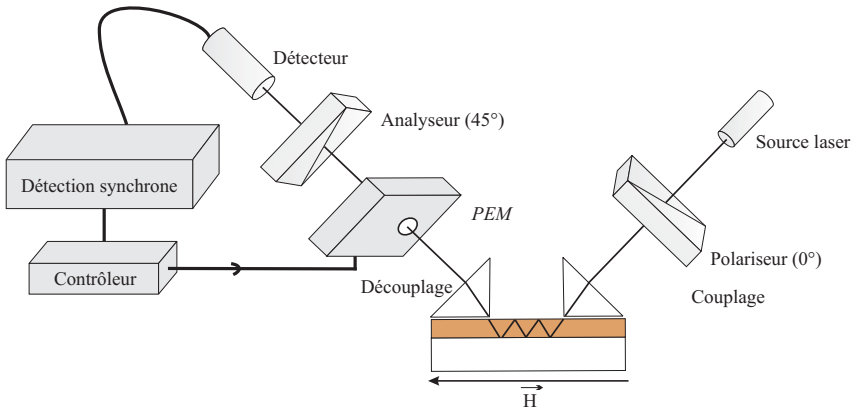


FIG. IV.28 – *Dispositif de mesure de la conversion de mode TE-TM par modulation de champ.*

Ce banc est basé sur le même principe que l'ellipsomètre en transmission qui nous permet de mesurer la rotation Faraday en espace libre (voir paragraphe II.2.4). La différence se situe au niveau du couplage et découplage de l'onde dans la structure sous test, car cette fois il s'agit de propagation guidée. Ainsi, la lumière polarisée selon une direction propre est injectée dans la couche par l'intermédiaire d'un demi-prisme droit. Après propagation sur une distance z sous l'influence d'un champ magnétique longitudinal créé par un aimant permanent, le faisceau est découplé au moyen d'un demi-prisme symétrique. Il passe ensuite au travers du modulateur photo-élastique aligné sur les axes propres et de l'analyseur à 45 °, avant d'être recueilli par le détecteur. Le signal électrique associé est ensuite envoyé à une détection synchrone référencée sur la fréquence du modulateur. Cette configuration polarimétrique est la plus sensible pour détecter la composante de l'onde transverse à la direction de polarisation incidente.

En supposant que l'injection se fasse sur le mode TM, l'amplitude des champs au bout d'une distance z est donnée par les expressions obtenues dans le paragraphe I.2.2 :

$$A_{TM}(z) = A_{TM}(0)e^{-i\beta_m z}\left(\cos\sigma z - i\frac{\Delta\beta}{2\sigma}\sin\sigma z\right)$$

$$A_{TE}(z) = A_{TM}(0)e^{-i\beta_m z}\left(-i\frac{K^*}{\sigma}\sin\sigma z\right)$$

avec $K = i\theta_F$, $\sigma = \sqrt{|K|^2 + (\Delta\beta/2)^2}$ et $\beta_m = (\beta_{TM} + \beta_{TE})/2$.

Après traversé du modulateur photo-élastique et de l'analyseur orienté à 45°, l'intensité récoltée en sortie peut être développée en série de fourier sous la forme :

$$I = I_0 + I_F cos(2\pi f_F t) + I_{2F} cos(2\pi f_{2F} t) \tag{IV.25}$$

S'il n'y a pas de couplage, l'amplitude du mode TE est nulle et les composantes I_F et I_2F sont nulles. Par contre dès que cette amplitude est non nulle, elle contribue à ces deux intensités. Ainsi, pour détecter la conversion de mode en configuration guidée, nous étudions l'amplitude des composantes I_F et I_{2F} en fonction de la présence ou non de l'aimant. Le travail en étant à l'état de la détection de cette conversion, nous ne cherchons pas pour l'instant à quantifier l'effet. Cela sera bien évidement possible à terme en exploitant les expressions de I_F et I_{2F} données au paragraphe II.2.4.2.

D'autre part, comme le montre les équations précédentes le maximum de conversion est obtenu au bout d'une distance L_c (voir paragraphe I.2.2). Cela est illustré sur la figure IV.29, qui montre que pour la situation $\theta = 250\ °/cm$, $\Delta N = 1.10^{-4}$ et $\lambda = 820\ nm$, la longueur L_c fournissant le maximum de conversion est $0,27\ cm$. D'autres maxima de conversion apparaissent ensuite tous les $2L_c$, mais il ne faut pas perdre de vue que plus on se propage dans le guide, plus le mode est absorbé.

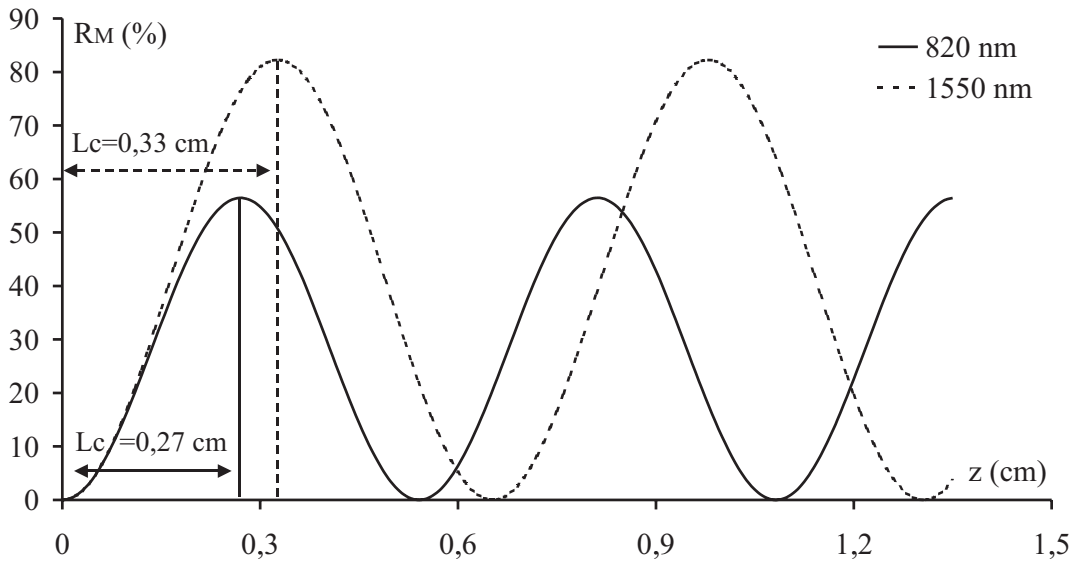


FIG. IV.29 – *Variation du taux de conversion de mode en fonction de la distance de propagation, à* 820 *et* 1550 *nm, pour une rotation de* 250 $°/cm$ *et une biréfringence de* 1.10^{-4}.

Nous avons donc mené un certain nombre d'essais pour mettre en évidence cette conversion en configuration guidée. Les étapes suivantes ont été suivies :

– Vérification du guidage et couplage-découplage dans des guides non dopés aux lon-

gueurs d'onde 820 et 1550 nm.

- Vérification du guidage et couplage-découplage dans des guides faiblement dopés ($0,1$ %) aux longueurs d'onde 820 et 1550 nm. Essai de mesure de conversion, mais aucun résultat.
- Essais de guidage et couplage-découplage dans des guides fortement dopés ($1,5$ %) qui ne permettent pas d'affirmer formellement que ce soit effectif. Essais de mesure de conversion, mais aucun résultat.

Donc, dans l'état actuel des manipulations menées, aucun résultat n'a été obtenu sur la mesure de conversion de mode en configurations guidée. La réflexion actuelle donne les éléments suivants :

- Les couches faiblement dopées sont guidantes et assure le couplage-découplage, mais le rendement de conversion semble trop faible pour être mesurable.
- Les couches fortement dopées et optimisées ($\Delta N = 10^{-4}$ à $\lambda = 1550\ nm$) présentent un rendement potentiel de 80 %. Mais il est impossible d'affirmer pour l'instant que le couplage-découplage soit assuré. En effet l'absorption de l'ordre de 80 dB/cm limite fortement la longueur de propagation de l'onde (longueur typique de pénétration de l'ordre de 1 mm). Or, le banc utilisé ne permet de réduire la longueur de propagation entre les prismes qu'à une valeur de 5 mm. Ainsi, une part très faible d'énergie peut être découplé.

Un important travail est en cours pour approfondire cette étude et en comprendre plus finement les enjeux. Même s'il n'a pas été possible dans le cadre de ce travail de mettre en évidence clairement la conversion de mode, il nous paraît réaliste de penser que cela se fera dans un avenir très proche.

Nous reviendrons dans la paragraphe consacré aux perspectives sur les moyens envisagées pour atteindre cet objectif.

IV.7 Bilan et perspectives

IV.7.1 Bilan du travail

Les travaux effectués au cours de la thèse prouve la potentialité de la matrice hybride SiO_2/ZrO_2 dopée par de nanoparticules de ferrite de Cobalt pour réaliser des composants à effet non-réciproque. Ils conduisent à des couches minces guidantes homogènes et de bonne qualité. Ces couches minces présentent un indice moyen de l'ordre de $1,5$ à $1,54$ pour des épaisseurs variant de 2 à 5 μm.

Parmi les différentes caractérisations présentées dans ce mémoire, une attention particulière a été portée sur l'étude de la biréfringence modale et de la rotation Faraday parce qu'elles jouent directement sur la réponse de la conversion de mode TE-TM.

Ainsi, nous avons montré que la biréfringence modale de la matrice SiO_2/ZrO_2 dépend des traitements thermique et UV appliqués. Une valeur quasiment nulle (dans la limite de la technique M-lines) est mise en évidence sur une couche mince pré-traitée thermiquement à 90 $°C$ durant 30 ou 60 min et ensuite traitée UV doux pendant 15 min pour chacune de deux longueurs d'onde (365 et 254 nm).

Les caractérisations magnéto-optiques de la matrice SiO_2/ZrO_2 dopée ont donnée lieu à :

- une rotation Faraday importante qui peut atteindre l'ordre de 250 $°/cm$ pour un taux de dopage de $1,5$ %,
- un possible accord de phase en orientant les particules au sein de la matrice dans la direction normale au plan de la couche, durant de phase de traitement UV. Une dépendance de l'effet de l'orientation en fonction de l'amplitude du champ de gélification est ainsi montrée,
- la possibilité de la réalisation d'un matériau auto-polarisé par utilisation des particules de grosses tailles dispersées au sein de la matrice.

La comparaison de ces résultats avec des travaux antérieurs effectués sur une matrice minérale SiO_2/TiO_2 dopée par des nanoparticules de Maghémite ($\Delta = 2.10^{-4}$; 30 $°/cm$ à 2 %), nous montre que :

- le remplacement de la matrice minérale par une autre hybride organique-inorganique et l'application d'un traitement thermique et UV approprié ont permis de gagner de 1 à 2 ordre de grandeur sur la biréfringence modale. Ceci apparaît dans le passage de 3.10^{-3} à 10^{-4} voir moins.
- l'utilisation de la ferrite de cobalt a permis également d'augmenter la rotation Faraday pour un taux de dopage plus faible. Nous avons pu passer d'une amplitude 30 $°/cm$ pour une $\phi = 2$ % vers une valeur de 250 $°/cm$ pour $1,5$ % de taux de dopage.

La combinaison de ces propriétés de la matrice (une biréfringence réduite et une rotation Faraday importante) nous permet d'estimer une conversion de mode qui dépasse les 50 % à $\lambda = 820$ nm et les 80 % à $\lambda = 1550$ nm.

Les mesures réalisées par la technique de diffusion en surface sur les couches dopées ont montré une atténuation relativement importante mais attendue, du à l'absorption des nanoparticules de ferrite de Cobalt. Cette atténuation est directement liée à la concentration en particules dans la matrice : l'augmentation de la fraction volumique ϕ entraîne une augmentation du coefficient d'atténuation α.

Pour réduire cette absorption qui peut limiter la réalisation du couplage entre les modes en configuration guidée, il est préférable de travailler à la longueur d'onde 1550 nm (voir paragraphe IV.1.2). A cette longueur d'onde, la biréfringence géométrique qui est assez élevée est compensée par l'application d'un champ de gélification normal au plan de la

couche lors de la préparation. Ainsi, une biréfringence modale de l'ordre de 1.10^{-4} est montrée à une telle longueur d'onde.

D'autre part, les manipulations effectuées sur la mesure de la conversion de mode n'ont pas permis de la mettre en évidence, mais cela constitue le travail actuel de l'équipe du laboratoire.

IV.7.2 Perspectives

Les perspectives de ce travail sont de deux niveaux différents. Le premier concerne l'objectif à court terme que s'est fixé l'équipe à savoir la mise en évidence d'une conversion de mode en configuration guidée. Le second niveau est, quant à lui, relatif à la valorisation des potentialités des couches magnéto-optiques obtenues au sein de structures nouvelles et à leur évolution.

Nous avons noté, à la fin du paragraphe IV.6, les éléments pouvant expliquer l'échec de la mesure de la conversion de mode : dilemme sur la concentration en nanoparticules entre atténuation et rotation Faraday, et limitation au niveau technique à une distance de guidage supérieure à 5 mm. Un premier travail doit donc être mené pour réaliser le meilleur compromis sur la concentration en nanoparticules. Cela passe par l'élaboration de couches à différentes concentrations en nanoparticules et par la multiplication des essais de mesure à 820 et 1550 nm. D'autre part, pour diminuer et optimiser la distance de guidage dans les couches, des dispositifs permettant un couplage et/ou découplage par réseaux sont en cours d'élaboration. La distance pourra être réduite à des valeurs proches de 2 mm, valeur pour laquelle la conversion est grande (40 % ; voir courbe IV.29) avec une atténuation beaucoup plus faible que dans la configuration actuelle.

Concernant les travaux plus prospectifs sur la valorisation des potentialités magnéto-optiques de nos couches, un travail dédié à la réalisation d'un composant intégré sur verre a débuté en collaboration avec l'équipe Optique Intégrée de l'Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique (IMEP) de Grenoble. L'illustration d'un tel dispositif est schématisée sur la figure IV.30

Ce dernier sera constitué d'un guide enterré par échange d'ions sur un substrat transparent de faible indice $1,51$ [136, 137]. Une couche mince magnéto-optique, d'indice $1,53$, constituée d'une matrice SiO_2/ZrO_2 dopée est ensuite déposée par dip-coating. Les deux types de matériaux présentent des caractéristiques proches en terme d'indice de réfraction. Pour assurer une bonne interaction entre les deux guides déposés précédemment, l'épaisseur de la couche sol gel devra avoir une épaisseur élevée qui varie entre 4 et 8 μm.

Le mode propagatif injecté au moyen d'une connexion à fibre optique dans le guide à échange d'ions interagit avec la couche magnéto-optique. En sortie, la lumière découplée sera analysée. Ainsi, la modulation de la lumière par application d'un champ magnétique

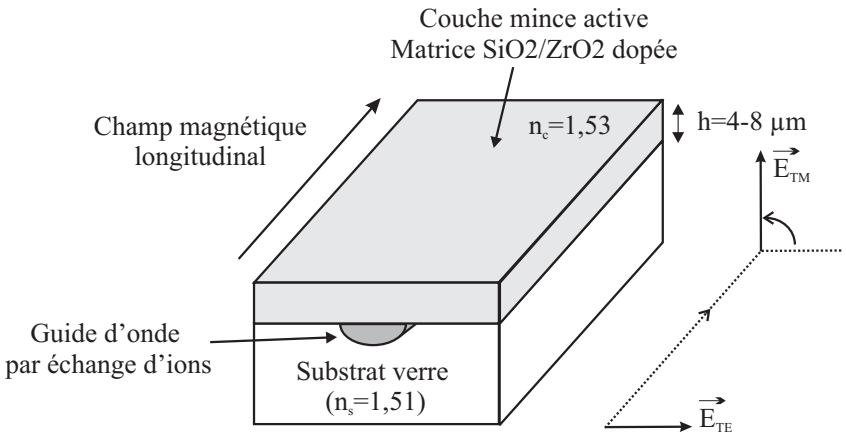


FIG. IV.30 – *Illustration du composant à réaliser.*

longitudinal provoque une rotation de polarisation en convertissant le mode propagatif TE en un mode TM.

La réalisation d'un tel dispositif vise donc à montrer la faisabilité de l'association des potentialités de la matrice SiO_2/ZrO_2 dopée par des nanoparticules de ferrite de Cobalt avec une technologie d'optique intégrée existante.

Au niveau des nanoparticules magnétiques, une voie parallèle est ouverte en collaboration avec la Professeur E. Tombacz et son équipe du Département de Chimie Colloïdale de l'Université de Szeged (Hongrie). Elle est consacrée à la recherche d'un dopant possédant des propriétés magnéto-optiques similaire à la ferrite de Cobalt associées à une meilleure transparence dans la gamme visible et proche infrarouge (autrement dit un meilleur facteur de mérite). Dans ce cadre, des essais prometteurs ont été réalisés pour la préparation de nanoparticules de YIG. Les présents travaux sont orientés vers la stabilisation de ces nanoparticules dans le liquide porteur.

Une autre perspective peut être également envisagée. Elle consiste à coupler la couche magnéto-optique avec d'autres couches diélectriques pour réaliser des structures, périodes et résonnantes à 1 dimension, permettant d'amplifier la rotation Faraday [138, 139].

Enfin, l'aspect photopolymérisable de la matrice hybride SiO_2/ZrO_2 permet également la réalisation des éléments microstructurés [117] ou la construction de guides à 2 dimensions [140].

IV.8 Conclusion

Ce chapitre a présenté les propriétés magnéto-optiques des couches minces d'oxyde SiO_2/ZrO_2 dopées par des nanoparticules magnétiques de ferrite de Cobalt. Nous avons commencé par étudier les différents échantillons de ferrofluide utilisés pour le dopage.

Ainsi, l'anisotropie circulaire créée sous l'influence d'un champ magnétique longitudinal est présentée. Après une étude de leurs domaines de transparence, nous avons discuté le comportement paramagnétique des assemblées de nanoparticules magnétiques. Nous avons ensuite fini par donner l'expression théorique de la rotation Faraday.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude et la caractérisation de la matrice sol gel dopée par des nanoparticules de ferrite de Cobalt. Leur effet magnéto-optique illustré par une rotation Faraday spécifique de l'ordre de 250 $°/cm$ pour une concentration en nanoparticules de l'ordre de $1,5$ % a été démontré. L'existence du phénomène d'hystérésis est également discuté en se basant sur un modèle développé par Bacri et *al.* [122]. Nous avons donc montré une dépendance de la largeur du cycle en fonction du diamètre moyen et de la température du système. Par exemple, une dispersion de nanoparticules de grosses tailles favorise un tel phénomène. Par contre, une augmentation de la température de la matrice dopée favorise le mouvement d'agitation thermique et ensuite fait tendre le système vers un comportement paramagnétique sans hystérésis.

D'autre part, l'orientation des nanoparticules au sein de la matrice ainsi que son influence sur la biréfringence modale et l'allure de la rotation Faraday est détaillée. Ainsi, l'application d'un champ magnétique perpendiculaire au plan de la couche pendant le traitement UV, crée une biréfringence magnéto-induite permettant de diminuer la biréfringence modale et même d'assurer un accord de phase. Cela est dû à l'orientation des nanoparticules qui crée une anisotropie linéaire et favorise le mode TM. Cette orientation représente donc un nouveau moyen potentiel pour mettre en évidence la conversion de mode TE-TM. L'application d'un tel champ $\overrightarrow{H}_{gel}\perp$ permet également d'augmenter l'effet rémanent.

Les mesures par la technique de diffusion en surface ont montré une atténuation à l'absoption des nanoparticules magnétiques. Pour assurer une propagation sur une distance importante, il est préférable de diminuer le taux de dopage. Ceci ne constitue pas une limite à la conversion de mode dans le cas d'un accord de phase réalisé ; une biréfringence de l'ordre de 10^{-4} permet d'envisager une conversion de mode qui dépasse 80 %.

La réalisation de la conversion de mode étant indispensable à l'application de ces dispositifs, elle consistue le prochain objectif à atteindre. Ensuite, vous envisagerons d'autres travaux de fonctionalisation des couches minces obtenues.

Conclusion

Ce mémoire présente le travail de thèse effectué au sein du laboratoire DIOM-EA3523 de l'université Jean Monnet de Saint Etienne. Il est consacré à l'étude de guides d'onde magnéto-optiques à bas indice.

L'objectif global de cette étude consiste à montrer les potentialités des couches minces, dopées à l'aide de nanoparticules magnétiques, élaborées par voie sol-gel hybride organique-inorganique. Deux critères sont primordiaux : un effet magnéto-optique important et une compatibilité avec les technologies d'optique intégrée sur verre. Cette approche alternative est motivée par les difficultés actuelles à intégrer des composants magnéto-optiques à base de grenat ferrimagnétique (YIG) avec ces technologies.

Le choix de la méthode sol-gel est justifié par la facilité de sa mise en œuvre et l'absence de recuit à haute température. Elle permet de plus de réaliser des guides d'onde de bonne qualité optique et possédant un bas indice pour une épaisseur variant de 2 à 5 μm ce qui facilite la connectique avec des fibres optiques. De plus, la matrice sol-gel hybride a l'avantage d'avoir des contraintes intrinsèques relativement faibles. D'autre part, il est possible d'insérer des nanoparticules magnétiques au sein de la matrice sol-gel ce qui permet d'acquérir de nouvelles fonctionnalités magnéto-optiques. Ainsi, nous avons utilisé pour le dopage des nanoparticules de ferrite de Cobalt à forte rotation Faraday. Des effets non réciproques semblent réalisables dans de telles structures.

Au cours du premier chapitre, nous avons présenté le cadre de travail et situé ces objectifs. Le second a été consacré à la description des différentes étapes de l'élaboration des couches minces. Il s'agit des différentes réactions chimiques aboutissant à la formation d'une matrice mixte SiO_2/ZrO_2. Les nanoparticules magnétiques de ferrite de Cobalt sont introduites dans la préparation sol gel sous forme de ferrofluide. Ainsi, le dépôt utilise un dispositif de dip-coating qui présente la particularité de placer l'échantillon sous l'influence d'un champ magnétique. Afin de les caractériser, quatre différents bancs expérimentaux dont dispose le laboratoire ont été utilisés. La spectroscopie M-lines a permis de déterminer l'indice, l'épaisseur et la biréfringence modale à partir d'une mesure

angulaire. Nous avons également utilisé la technique de diffusion en surface basée sur un couplage par un demi-prisme. Couplé par une caméra CCD, ce dispostif donne accès à l'atténuation des modes guidés et à la biréfringence modale de façon plus précise que M-lines. De plus, nous avons développé un banc d'injection par tranche pour se renseigner sur l'atténuation due à la propagation de la lumière dans une couche mince déposée sur de substrat de silicium. Enfin, un dispositif d'ellipsométrie en espace libre a permis de mesurer l'anisotropie circulaire et linéaire spécifique à la matrice sol-gel dopée.

L'utilisation de trois premiers dispositifs cités ci-dessus a donc permis de mener une étude approfondie des couches minces non dopées. Le but de cette étude paramétrique est d'avoir une connaissance globale de la matrice SiO_2/ZrO_2. Ainsi, l'indice de réfraction évolue dans la gamme $1,5 - 1,54$ en fonction du taux de zirconium dans la solution initiale de précurseur et de la nature du traitement UV appliqué (dur ou doux). Nous avons constaté également qu'une préparation à faible vitesse de tirage est recommandée : elle assure une bonne homogénéité d'épaisseur et un profil à saut d'indice. Dans le cas contraire, un profil à gradient d'indice et un gradient d'anisotropie en profondeur sont observés. De plus, la réduction de la biréfringence modale nécessite l'utilisation d'un traitement UV doux de durée de 15 ou 20 minutes pour chacune de deux longueurs d'onde 365 et 254 nm. La qualité optique est confirmée par la cartographie d'indice et le guidage de la lumière sur plusieurs centimètres. D'autre part, les résultats expérimentaux les plus marquants sont ceux relatifs à la réalisation possible d'un accord de phase. Nous avons remarqué qu'un traitement thermique à 90 $°C$ durant 30 ou 60 minutes entraîne une anisotropie intrinsèque négative capable de compenser la biréfringence géométrique.

Dans le dernier chapitre, nous avons décrit les propriétés magnéto-optiques des couches minces dopées. Après une simple caractérisation des échantillons de ferrofluides utilisés pour le dopage, plusieurs conclusions ont pu être tirées sur les couches minces dopées. Tout d'abord, une rotation Faraday spécifique de l'ordre de 250 $°/cm$ est obtenue, pour une concentration en particules de $1,5$ %. Une telle valeur permet d'estimer un taux de conversion de mode dépassant 80 %, pour une biréfringence modale de l'ordre de 1.10^{-4}. Nous avons également discuté l'existence de phénomène d'hystérésis du à la forte anisotropie volumique des nanoparticules de ferrite de Cobalt. Ainsi, nous avons montré sa dépendance en fonction de la température du système et la taille moyenne des nanoparticules. Pour une dispersion de diamètre moyen 12 nm, par exemple, nous avons montré un rapport $\theta_r/\theta_s = 0,4$ ce qui se traduit par une rotation Faraday rémanente de l'ordre de 100 $°/cm$ pour une concentration de $1,5$ %. Un composant auto-polarisé est donc potentiellement possible à réaliser. Concernant l'effet de l'orientation des particules lors de la gélification sur la rémanence, nous avons montré que l'application d'un champ magnétique $\overrightarrow{H}_{gel}\perp$ a pour effet d'augmenter θ_r/θ_s. Par simulation aux résultats obtenus sur une taille de 9 nm, une couche mince dopée par des nanoparticules de grosses tailles (12 nm par exemple) et préparer sous un champ $\overrightarrow{H}_{gel}\perp$ permet un rapport θ_r/θ_s dépassant 40 %

donc une rotation rémanente supérieur à 100 $°/cm$.

D'autre part, l'influence de l'orientation de particules au sein de la matrice SiO_2/ZrO_2 sur les propriétés intrinsèques des couches minces est également étudiée. Nous avons montré que l'application d'un champ magnétique perpendiculaire au plan de la couche ($\overrightarrow{H}_{gel}\perp$) durant le traitement UV induit une anisotropie uniaxiale rémanente. Cette anisotropie magnéto-induite permet de compenser la biréfringence modale. Elle nous permet donc de prévoir une possible réalisation d'accord de phase par un ajustement du taux de concentration en nanoparticules et de l'intensité du champ mangétique appliqué.

En conclusion, les travaux effectués montrent la faisabilité de la réalisation des guides d'onde magnéto-optiques à bas indice sur des substrats classiques combinant une faible biréfringence modale et forte rotation Faraday. La prochaine étape consiste à valider l'aspect non réciproque d'un tel guide d'onde.

Pour la suite, nous envisageons de réaliser un prototype ayant un accord de phase en appliquant les traitements thermique et UV appropriés sous champ magnétique perpendiculaire au plan de la couche. Le dispositif expérimental de conversion de mode devra être mise en place pour mettre en évidence l'effet non réciproque sur un tel prototype.

Bibliographie

[1] C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Shunkand, et C. S. Ashley. *J. Ceram. Soc. Japan*, 99 : 862, 1991.

[2] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, et C. S. Ashley. *J. Non Cryst. Sol.*, 147 : 424–436, 1992.

[3] J. P. Castéra. Effets et matériaux magnéto-optiques. Dans *Techniques de l'Ingénieur*, volume E1 960.

[4] A. Saib, M. Darques, L. Piraux, D. Vanhoenacker-Janvier, et I. Huynen. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 : 2759–2763, 2005.

[5] J. Fujita, R. Gerhardt, et L. Eldada. Dans *Optoelectronics Interconnects, Integrated circuits and Packaging*, volume 4642 des *SPIE Procceedings*, pages 77–85. SPIE, Belligham, WA, 2002.

[6] S. V. Kartalopoulos. *Intoduction to DWDM technology.* I.E.E.E. Press, 2000.

[7] P. C. Becker, N. A. Olsson, et J. R. Simpson. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers.* Academic Press, 2000.

[8] N. Bahlmann, M. Lohmeyer, H. Dötsch, et P. Hertel. *Elec. Lett.*, 34(22) : 2122, 1998.

[9] K. Ishii, Y. Hoshi, M. Naoe, et S. Yamanaka. Dans *Ferrites*, SPIE Procceedings. SPIE, Belligham, WA, 1980.

[10] V. Zayets, M. C. Debnath, et K. Ando. *Appl. Phys. Letters*, 84(4) : 565–567, 2003.

[11] H. W. Davies et J. P. Llewellyn. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 13 : 2327–2336, 1980.

[12] D. Jamon. *Etude et application des anisotropies optiques de gels de silice dopés par des nanoparticules magnétiques.* Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, St Etienne, 2000.

[13] F. Royer. *Etude et application des effets magnéto-optiques dans des couches minces sol-gel dopées à l'aide de nanoparticules magnétiques.* Thèse de doctorat, INPG, Grenoble, 2004.

[14] F. Donatini, D. Jamon, J. Monin, et S. Neveu. *IEEE Trans. Magn.*, 35 : 4311–4317, 1999.

[15] G. Lano et C. Pinyan. *Laser Focus World*, 31 : 125–130, 1995.

[16] J. P. Castéra. Applications de la magnéto-optique. Dans *Techniques de l'Ingénieur*, volume E1 960.

[17] P. Royer. Capteurs de courant à fibres optiques. Dans *Techniques de l'Ingénieur*, volume R1 016.

[18] W. Zhao. *Sensors and actuators A*, 89 : 250–254, 2000.

[19] P. A. Nicati. *Capteur de courant à fibre optique basé sur un interféromètre de Sagnac.* Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 1991.

[20] V. Minier. *Ampèremètre Faraday en optique intégrée sur verre : de l' analyse théorique à la fabrication de capteurs.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Grenoble, 1996.

[21] G. Grynberg, A. Aspect, et C. Fabre. *Introduction aux lasers et à l'optique quantique.* Ellipses, Paris, 1997.

[22] A. K. Zvezdin et V. A. Kotov. *Modern magnetooptics and magnetooptical materials.* IOP Publishing Ltd, London, 1997.

[23] H. F. Taylor et A. Yariv. *Proceedings of the IEEE*, 62(8) : 1044–1060, 1974.

[24] Kai Chang, editeur. *Handbook of Microwave and Optical Components - Fiber and Electro-Optical Components.* John Wiley and Sons, 1991.

[25] H. Dammann, E. Pross, G. Rabe, W. Tolksdorf, et M. Zinke. *Appl. Phys. Lett.*, 49 : 1755, 1986.

[26] H. O. Gilbert. *Foundations of optical waveguides.* Elsevier North Holland, 1981.

[27] A. F. Popkov, M. Fehndrich, M. Lohmeyer, et H. Dötsch. *Appl. Phys. Lett.*, 72(20) : 2508–2510, 1998.

[28] J. Fujita, M. Levy, R. U. Ahmad, R. M. Osgood, M. Randles, C. Gutierrez, et R. Villareal. *Appl. Phys. Lett.*, 75(7) : 998–1000, 1999.

[29] M. Lohmeyer, N. Bahlmann, O. Zhuromsky, H. Dötsch, et P. Hertel. *Opt. Comm.*, 158 : 189–200, 1998.

[30] S. Huard. *Polarisation de la lumière.* Masson, Paris, 1993.

[31] A. Yariv. *IEEE J. Quant. Elect.*, 9(9) : 919–933, 1973.

[32] A. Hocini, T. Boumaza, M. Bouchemat, F. Royer, D. Jamon, et J. J. Rousseau. *Microelectronics Journal*, Sous presse, 2007.

[33] F. Royer, H. Roux, D. Jamon, J.J. Rousseau, D. Zins, V. Cabuil, et C. Bovier. Dans *Advances in Optical Thin Films*, C. Amra, N. Kaiser, et A.H. Macleod, editeurs, volume 5250 des *SPIE Procceedings*, pages 72–80. SPIE, Belligham, WA, 2004.

[34] D. C. Hutchings. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 36 : 2222–2229, 2003.

[35] S. Muto, T. Sakagami, Y. Sakane, A. Namazue, E. Nichei, et Y. Koike. *Opt. Rev.*, 3 : 120–123, 1996.

[36] S. Muto et Y. Tatsuzawa. *Poly. Adv. Tech.*, 11 : 597–600, 2000.

[37] W. Zaets et K. Ando. *Appl. Phys. Lett.*, 77(11) : 1593, 2000.

[38] M. C. Debnath, V. Zayets, et K. Ando. *Appl. Phys. Letters*, 95(11) : 7181–7193, 2004.

[39] V. Zayets, M .C. Debnath, et K. Ando. *Opt. Soc. Am.*, 22(1) : 281–285, 2004.

[40] S. A. Nikitov et Ph. Tailhades. *Optics comm.*, 199 : 389–397, 2001.

[41] S. Kahl et M. Grishin. *Phys. Rev. B*, 71 : 1–5, 2005.

[42] M. Inoue, R. Fujikawa, A. Beryshev, A. Khanikaev, P. B. Lim, H. Uchida, O. Aktsipetrov, A. Fedyanin, T. Murzina, et A. Granovsky. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 39 : R151–161, 2006.

[43] M. Inoue et F. Toshitaka. *J. Appl. Phys.*, 81(8) : 5659–5661, 1997.

[44] H. Kato, T. Matsushita, A. Takayama, M. Egawa, K. Nishimura, et M. Inoue. *Optics Comm.*, 219 : 271–276, 2003.

[45] N. Kono et Y. Tsuji. *J. Lightwave Tech*, 22 : 1741–1747, 2004.

[46] H. Shimizu et M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, 81(27) : 5246–5248, 2002.

[47] K. Postava, S. Visnovsky, M. Veis, V. Kolinsky, J. Pistora, D. Ciprian, P. Gogol, et P. Beauvillain. *J. Magn. Magn. Mater.*, 272 : 2319–2320, 2004.

[48] H. Shimizu, M. Miyamura, et M. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, 78(11) : 1523–1525, 2001.

[49] J. Kruger, R. Plass, M. Gratzel, et H. J. Matthieu. *Appl. Phys. Lett.*, 81(2) : 367–370, 2002.

[50] J. Shen, Q. Zhang, J. Wang, T. Yang, Z. Deng, B. Zhou, et L. Chen. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 19 : 271–274, 2000.

[51] B. S. Hong, J. H. Hana, S. T. Kima, Y. J. Choa, M.S. Parka, T. Dolukhanyanb, et C. Sungb. *Thin Solid Films*, 351 : 274–278, 1999.

[52] Y. Chen, L. Jin, et Y. Xie. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 13 : 735–738, 1998.

[53] R. J. Collins, H. Shin, M. R. DeGuire, et C. N. Heuer, A. H.and Sukenik. *Appl. Phys. Lett.*, 69(6) : 860–862, 1996.

[54] M. Fallet. *Couches minces de TiO2-SiO2 élaborées par procédés sol-gel : role du dopant (Fe, Co, Sn) et du traitement thermique.* Thèse de doctorat, Université de Franche-Compte, 2002.

[55] R.F. Ziolo, E.P. Giannelis, B.A. Weinstein, M.P. O'Horo, B.N. Ganguly, V. Mehrotra, M.W. Russell, et D.R. Huffman. *Science*, 257 : 219–223, 1992.

[56] F. Chaput, J.P. Boilot, M. Canva, A. Brun, R. Perzynski, et D.b Zins. *J Non Cryst. Sol.*, 160 : 177–179, 1993.

[57] F. Bentivegna, M. Nyvlt, J. Ferré, J. P. Jamet, A. Brun, P. Veillet, S. Visnovsky, et R. Urban. *J. Appl. Phys.*, 85(4) : 2270, 1999.

[58] D. Jamon, S. Robert, F. Donatini, J. J. Rousseau, C. Bovier, H. Roux, J. Serrughetti, V. Cabuil, et D. Zins. *IEEE Trans. Magn.*, 37 : 3803, 2001.

[59] G. Zhang et L. Meilin. *Sens. Actuators B*, 69 : 144–152, 2000.

[60] S. Santucci, S. Di Nardo, L. Lozzi, M. Passacantando, et P. Picozzi. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 76 : 623–628, 1995.

[61] A. C. Pierre. *Introduction aux procédés sol-gel.* SEPTIMA, Paris, 1992.

[62] F. J-H. Haussonne. *Les matériaux sol-gel et organimétalliques pour couches minces.* SEPTIMA, Paris, 1993.

[63] J. Livage. *Mater. tech.*, 82(6-7) : 23–27, 1994.

[64] E. Hasmonay, E. Dubois, J. C. Bacri, R. Perzynski, Y. L. Raikher, et V. I. Stepanov. *Europ. Phys. J. B*, 5 : 859–867, 1998.

[65] A. Moujoud, Z. Sadikki, T. Touam, et S. I. Najafi. *Thin Solid Films*, 422 : 161–165, 2002.

[66] M. Gich, Ll. Casas, A. ROig, E. Molins, J. Sort, M. Surinach, M. D. Baro, J. S. Munoz, L. Morllon, M. R. Ibarra, et J. Nogues. *Appl. Phys. Lett.*, 82(24) : 4307–4309, 2003.

[67] L. C. Klein, editeur. *Sol-gel optics : Processing and applications.* Kluxer Academic Publishers, London, 1994.

[68] C. Massard. *Elaboration de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques en vue d'application optiques.* Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint Etienne, octobre 2006.

[69] A. W. Snyder et W. R. Young. *J. Opt. Soc. Am.*, 68 : 297, 1978.

[70] S. Pelissier, D. Blanc, M. P. Andrews, S. I. Najafi, A. V. Tishchenko, et O. Parriaux. *Appl. Opt.*, 38(32) : 6744–6748, 1999.

[71] T. Touam, G. Milova, Z. Saddiki, M. A. Fardad, M. P. Andrews, J. Chrostowski, et S. I. Najafi. *Thin solid films*, 307 : 203–207, 1997.

[72] H. Krug et H. Schmidt. *New J. Chem.*, 18 : 1125–1134, 1994.

[73] E. P. Wohlfarth, editeur. *Ferromagnetic materials-volume 2*. North-Holland Physics Publ., 1986.

[74] B. Berkovski, editeur. *Magnetic fluids and applications handbook*. Begell House Inc. Publ., New York, 1996.

[75] J. C. Bacri, R. Perzynski, et D. Salin. *La Recherche*, 18, 1987.

[76] A. Siblini, J. Monin, G. Noyel, et al. *Meas. Sci. Techn.*, 3 : 1068, 1992.

[77] M. Mizumoto et H. Inoue. *J. Magn. Magn. Mater.*, 65 : 385, 1987.

[78] E. Trémolet de Lacheisserie, editeur. *Magnétisme - Matériaux et applications*. Presses universitaires de Grenoble, 1999.

[79] J.C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil, et R. Massart. *J. Magn. Magn. Mater.*, 62 : 36, 1986.

[80] R. Massart. *IEEE Trans. Magn.*, 17 : 1247, 1981.

[81] F. A. Tourinho et al. *J. Mater. Sci.*, 25 : 3249, 1990.

[82] S. Neveu, A. Bee, M. Robineau, et D. Talbot. *J. Coll. Int. Sc.*, 255 : 293–298, 2002.

[83] D. Meyerhofer. *J. Appl. Phys.*, 49(7) : 3993–3997, 1978.

[84] C. J. Brinker et A. J. Hurd. *Thin solid films*, 4 : 1231–1242, 1994.

[85] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. *Chem. Eng. Sci.*, 29(2) : 389–396, 1974.

[86] A. F. Michels, T. Manegotto, et F. Horowitz. *Appl. Opt.*, 43(4) : 820–823, 2004.

[87] L. K. Devdatt et Nikolaos A. P. *Macromolecules*, 27 : 733–738, 1994.

[88] C. Urlacher. *Corrélations entre microstructure et propriétés de guidage optique de couches minces élaborées par le procédé sol-gel : application au ZrO2 et au titanate de plomb*. Thèse de doctorat, Université Lyon 1, Villeurbanne, 1996.

[89] M.L. Dakss, L. Kuhn, P.F. Heidrich, et B.A. Scott. *Appl. Phys. Lett.*, 16(12) : 523–525, 1970.

[90] P.K. Tien. *Appl. Opt.*, 10(11) : 2395–2413, 1971.

[91] R. Ulrich et R. Torge. *Appl. Optics*, 12(12) : 2901, 1973.

[92] P.K. Tien, R. Ulrich, et R.J. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, 14(9) : 291–294, 1969.

[93] D. Sarid. *Appl. Opt.*, 18(17) : 2921–2926, 1979.

[94] S. Monneret, P. Huguet-Chantome, et F. Flory. *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, 2 : 188–195, 2000.

[95] E. Pelletier, F. Flory, et Y. Hu. *Appl. Optics*, 28(14) : 2918, 1989.

[96] L. Maquardt. *SIAM J. Appl. Math.*, 11 : 431–441, 1963.

[97] A. Trouillet. *Réalisation de guides optiques plans en polymères non linéaires. Application à la modulation éléctrooptique de plasmons de surface à faibles pertes.* Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, St Etienne., 1994.

[98] S. Robert, Y. Battie, D. Jamon, et F. Royer. *Appl. Opt.*, 46(11) : 2036–2040, 2007.

[99] D. Sarid. *Appl. Opt.*, 19(10) : 1606–1608, 1980.

[100] Y. Ding, Z. Q. Cao, et Q. S. Shen. *Optical and Quantum Electronics*, 36 : 489–497, 2004.

[101] I. Niort. *Contribution à la réalisation de microrésonateurs sur fibre de silice par faisceau d'électron piloté en vu d'une application au multiplexage en longueur d'onde.* Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges, 2003.

[102] A. Supit, H. P. Uranus, Miljono, et J. E. Batubara. Dans *SPIE Conference on Design, Fabrication, and Charavterization of Photonic Devices*, volume 3895, pages 334–341, Singapore, 1999.

[103] J. M. White et P. F. Heidrich. *Appl. Opt.*, 15(1) : 151–155, 1976.

[104] E. Acosta, M. V. Gato, L. Perez, et C. Gomez-Reino. *Pure Appl. Opt.*, 4 : 485–493, 1995.

[105] M.D. Himel et U.J. Gibson. *Appl. Opt.*, 25(23) : 4413–4416, 1986.

[106] W. Gleine et J. Müller. *Appl. Opt.*, 31(12) : 2036–2040, 1992.

[107] T.A. Strasser et M.C. Gupta. *Appl. Opt.*, 31(12) : 2041–2045, 1992.

[108] H.P. Weber, F.A. Dunn, et W.N. Leibolt. *Appl. Opt.*, 12(4) : 755, 1973.

[109] R. Eckhardt et R. Ulrich. *Appl. Phys. Lett.*, 63(3) : 284–286, 1993.

[110] D. Johlen, G. Stolze, H. Renner, et E. Brinkmeyer. *IEEE J. Ligh. Techn.*, 18(2) : 185–192, 2000.

[111] R. M. A. Azzam et N. M. Bashara, editeurs. *Ellipsometry and Polarized light.* Elsevier science, Amsterdam, 1987.

[112] J. Monin, H. Sahsah, et O. Brevet-Philibert. *Thin Solid Film*, 234 : 408, 1993.

[113] Hinds Instruments, USA. *PEM 90 Photpelastic modulators.*

[114] B. E. Yoldas et T. W. O'Keeffe. *Appl. Optics*, 18(18) : 3133–3138, 1979.

[115] D. W. Hewak et J. W. Y. Lit. *Can. J. Phys*, 66(10) : 861–867, 1988.

[116] P. Coudray, J. Chisham, M. P. Andrews, et S. I. Najafi. *Opt. Eng.*, 36(4) : 1234–1240, 1997.

[117] O. Soppera, C. Croutxé-Barghorn, C. Carré, et D. Blanc. *Applied Surface Science*, 186 : 91–94, 2002.

[118] O. Soppera et C. Croutxé-Barghorn. *J. Poly. Sci. Part A : Poly. Chem.*, 41 : 716–724, 2003.

[119] O. Soppera et C. Croutxé-Barghorn. *J. Poly. Sci. Part A : Poly. Chem.*, 41 : 831–840, 2003.

[120] T. M. Lovestead, A. K. O'Brien, et C. N. Bowman. *Journal of photochemistry and photobiology A : chemistry*, 159 : 135–143, 2003.

[121] O. Perrot, L. Guinvarch, D. Benhaddou, P.C. Montgomery, R. Rimet, B. Boulard, et C. Jacoboni. *J. Non Cryst. Sol.*, 184 : 257–262, 1995.

[122] J. C. Bacri, R. Perzynski, et D. Salin. *J. Magn. Magn. Mater.*, 71 : 246–254, 1988.

[123] N. A Yusuf, I. Abu-Aljarayesh, A. A. Rousan, et H. M. El-Ghanem. *IEEE Trans. Magn.*, 26(5) : 2852–2855, 1990.

[124] P. Langevin. *J. Phys.*, 4 : 678, 1905.

[125] E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J. C. Bacri, et R. Perzynski. *Europ. Phys. J. B*, 21 : 19, 2001.

[126] H. Shimizu et M. Tanaka. *Physica E*, 13 : 597–601, 2002.

[127] A. Lesuffleur, M. Vanwolleghem, P. Gogol, B. Bartenlian, P. Beauvillian, J. Harmle, L. Lagae, J. Pistora, S. Visnovsky, et R. Wirix-Speetjens. *J. Magn. Magn. Mater.*, 305 : 284–290, 2006.

[128] M. Huang et Z. C. Xu. *Appl. Phys. A*, 81 : 193–196, 2005.

[129] F. Royer, D. Jamon, J. J. Rousseau, H. Roux, D. Zins, et V.l Cabui. *Appl. Phys. Lett.*, 86 : 011107, 2005.

[130] E. Trémolet de Lacheisserie, editeur. *Magnétisme - Fondements.* Presses universitaires de Grenoble, Grenoble, 1999.

[131] L. Néel. *J. Phys. Radium*, 15(225), 1954.

[132] E. C. Stoner et E. P. Wohlfarth. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 240 : 599–642, 1948.

[133] K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, et A. Ceylon. *J. Magn. Magn. Mater.*, 308 : 289–295, 2007.

[134] F. Bentivegna, J. Ferre, M Nyvlt, J. P. Jamet, D. Imhoff, M. Canva, A. Brun, P. Veillet, S. Visnovsky, F. Chaput, et J. P. Boilot. *J. Appl. Phys.*, 83 : 7776–7788, 1998.

[135] I. Yasumori, D. Reinen, et P. W. Selwood. *J. Appl. Phys.*, 34(12) : 3544–3549, 1963.

[136] F. Gardillou, L. Bastard, et J. E. Broquin. *Appl. Phys. Lett.*, 85 : 5176–5178, 2004.

[137] F. Gardillou, L. Bastard, et J. E. Broquin. *Appl. Phys. Lett.*, 89 : 101123 1–3, 2006.

[138] M. Inoue, K. Arai, T. Fujii, et M. Abe. *J. Appl. Phys.*, 83(11) : 6768–6770, 1998 – Volume.

[139] M. Inoue, K. Arai, T. Fuji, et M. Abe. *J. Appl. Phys.*, 85(8) : 5768–5770, 1999.

[140] P. Etienne, P. Coudray, J. Porque, et Y. Moreau. *Optics Com.*, 174 : 413–418, 2000.

Étude des potentialités de couches minces sol-gel dopées par des nanoparticules magnétiques pour la réalisation de composants magnéto-optiques intégrés.

Le travail de thèse est consacré à l'étude des potentialités magnéto-optiques de couches minces élaborées par voie sol-gel organique-inorganique et dopées par de nanoparticules magnétiques dans le but de réaliser des composants à effet non réciproque en configuration guidée tel que l'isolateur optique. Le choix de la voie sol-gel se justifie par sa qualité de chimie douce et son aptitude à élaborer des guides de faible indice pour une épaisseur ajustable. L'intérêt porté aux nanoparticules magnétiques s'explique par l'effet magnéto-optique intéressant qu'elles présentent. La finalité de la thèse consiste à réaliser la conversion entre les modes TE-TM. Deux paramètres doivent donc être contrôlés finement pour obtenir un guide d'onde planaire ayant des effets magnéto-optiques intéressants : la biréfringence modale et la rotation Faraday. Les résultats obtenus montrent une très forte potentialité de la matrice sol-gel dopée. Il s'agit d'une rotation Faraday spécifique de 250 $°/cm$ et une biréfringence modale de 10^{-4} ce qui permet de prévoir potentiellement un taux de conversion s'élevant 80 %. De plus, l'application d'un champ magnétique pendant la gélification des couches induit une forte diminution de la biréfringence ce qui permet de prévoir un accord de phase. Une conversion de mode totale est donc potentiellement réalisable. D'autre part, la courbe de la rotation Faraday présente un cycle d'hystérésis caractérisé par une rotation rémanente de 40 % de la valeur de la rotation à saturation, soit $\theta_r = 100\ °/cm$. L'existence d'une telle rotation sans aucun champ appliqué ouvre la voie à la réalisation de composants auto-polarisés.

Mots Clés : Sol-gel, Nanoparticules magnétiques, Guide d'onde planaire, Rotation Faraday, Biréfringence modale Effet non réciproque, Conversion de mode TE-TM, Ellipsométrie, M-lines.

Study of the potentiality of sol-gel thin layers doped by magnetic nanoparticles for the realization of integrated magneto-optic components.

The thesis is devoted to the study of the magneto-optical potentiality of thin films made of magnetic nanoparticles embedded in organic-inorganic sol-gel matrix, which can be used to develop components that have a non reciprocal effect such as optical isolator. Sol-gel gateway allows the fabrication of waveguides of low refractive index and controlled thickness. Its soft chemistry quality made the compatibility with classical integrated technology easier and especially the technology on glass. Concerning the magnetic nanoparticles, they are used to give to the sol-gel matrix an interesting magneto-optical effect. The purpose consists to realize the TE-TM mode conversion. Therefore, two parameters must be controlled : The modal birefringence and the Faraday rotation of the material. Results show that the sol-gel matrix doped with magnetic nanoparticles have an interesting potentiality illustrated by a specific Faraday rotation around 250 $°/cm$ and a modal birefringence of 10^{-4}. The combination between these two values allows a conversion rate up than 80 %. In addition, The application of an orthogonal magnetic field during the sol-gel gelation phase induces a decrease of the mode birefringence which allows the possibility the realize a phase matching and a totally efficient mode conversion. Furthermore, the Faraday rotation curve possess a hysteresis phenomena which is characterized by a spontaneous effect around 40 % of the magnitude of the saturated Faraday rotation, that is $\theta_r = 100\ °/cm$. The existence of the residual Faraday rotation without any applied magnetic field opens the way to realize auto-polarized components.

Keywords : Sol-gel, Magnetic nanoparticles, Planar waveguide, Faraday rotation, Modal birefringence, Non reciprocal effect, TE-TM mode conversion, Ellipsometry, M-lines.

Laboratoire des Dispositifs et Instrumentation en Optoélécronique et Micro-Ondes, EA 3523, 21 rue Paul Michelon, 42023 St-Etienne.