

Année 2006

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Contribution à l'étude des propriétés électro-optiques de matériaux polymères : Orientation des molécules et caractérisation par génération de seconde harmonique

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Physique

Spécialité : Électronique et Génie Électrique

Présentée et soutenue publiquement par

Gildas TELLIER

Le 24 Octobre 2006 à l'Université de Nantes devant le jury ci-dessous

<i>Rapporteurs</i>	Pascal BESNARD	Professeur, ENSSAT Lannion
	Jean-Michel DUMAS	Professeur, Université de Limoges
<i>Examineurs</i>	François SANCHEZ	Professeur, Université d'Angers
	Christian BOISROBERT	Professeur à l'Université de Nantes
	Raynald SEVENO	Maître de conférences à l'Université de Nantes
	Hongwu LI	Professeur à l'Université de Nantes
<i>Invité</i>	Dominique BOSC	Ingénieur de recherche, ENSSAT Lannion

Directeur de Thèse Christian BOISROBERT, Professeur
Institut de Recherche en Électrotechnique et Électronique de Nantes Atlantique (IREENA)
Co-encadrant Raynald SEVENO, Maître de conférences
Institut de Recherche en Électrotechnique et Électronique de Nantes Atlantique (IREENA)

Remerciements

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon directeur de thèse, le Professeur Christian BOISROBERT pour m'avoir accordé le privilège d'intégrer son équipe. Je tiens également à associer à ces remerciements le Docteur Raynald SEVENO, co-encadrant de cette thèse, ainsi que tous les membres du laboratoire IREENA qui ont contribué à ce travail. Je remercie aussi Virginie de m'avoir supporté dans son bureau (ou est-ce l'inverse ?) et Thomas pour les pauses pendant et en dehors du temps de travail !

Je remercie mes parents (bientôt grand-parents) de m'avoir toujours soutenu et d'avoir accepté de se plonger dans ce manuscrit pendant leurs vacances et je ne peux que les féliciter pour leur patience. Mes remerciements vont aussi au reste de la famille, merci Sophie pour ton appartement pendant cette longue période de rédaction, merci Pierre pour les week-ends montagne, et félicitations à Claire et Laurent pour l'heureux évènement qui se prépare, je pense que mon neveu aura bien de la chance d'avoir des parents aussi formidables.

Merci aux "Landais", sans qui cette thèse n'aurait pu se faire. Avec vous, la vie est une éternelle fête !

Merci aux "Enssatiens" qui ont contribué au développement de mon intérêt pour l'optique et qui ont fait de ces trois ans en Bretagne une magnifique histoire d'amitié...

Merci aussi au club CIME et à ses membres les plus acharnés : Mathieu C., Mathieu G., David, Pierrot, Yule, Hervé, Benjamin et tous les autres, qui font qu'un loisir se transforme en passion... J'espère continuer pendant longtemps à explorer la nature et ses verticalités avec vous...

Enfin, un grand merci à Charlotte pour son soutien et sa compréhension tout au long de cette période de rédaction pendant laquelle il était si difficile de penser à autre chose...

Toutes mes pensées vont vers Laurence, pour lui souhaiter de sortir rapidement de ce coma dans lequel elle est plongée depuis maintenant un mois, et à sa famille, qui vit des heures bien sombres et à laquelle j'apporte tout mon soutien... J'espère que nous pourrions repartager rapidement des moments magiques sur les cimes des Pyrénées...

Table des matières

1	Les liaisons par fibres optiques : historique, l'évolution vers de nouvelles applications	3
1.1	Les fibres optiques dans les réseaux de télécommunications, nouveaux supports de transmission à hauts débits et/ou larges bandes	4
1.1.1	Des fibres multimodes aux fibres monomodes	4
1.1.2	Les fibres monomodes pour les hauts débits et les grandes bandes passantes	10
1.1.3	Conclusions	11
1.2	Les sources et émetteurs à base de semiconducteurs : la modulation directe d'intensité	11
1.2.1	Les jonctions émettrices : rappel	11
1.2.2	Les diodes électroluminescentes émettrices d'ondes à spectres larges	13
1.2.3	Les diodes laser : structures et caractéristiques en régime statique	14
1.2.4	La modulation interne ou directe d'intensité	15
1.2.5	Conclusion sur la modulation directe d'intensité	17
1.3	La modulation électro-optique de la lumière	17
1.3.1	Rappels sur la propagation d'une onde dans un milieu anisotrope	17
1.3.2	Définition de l'ellipsoïde des indices	20
1.3.3	La déformation de l'ellipsoïde des indices	22
1.3.4	L'effet Pockels	23
1.3.5	La modulation électro-optique	25
1.4	Conclusion	28

2	La Génération de Seconde Harmonique (SHG)	31
2.1	Théorie de l'optique non-linéaire	32
2.1.1	Introduction	32
2.1.2	Origine des phénomènes non-linéaires	33
2.1.3	Caractéristiques et propriétés du tenseur de susceptibilité non-linéaire .	37
	La symétrie de permutation intrinsèque	38
	La réduction conditionnelle du tenseur non-linéaire	39
	La symétrie d'inversion	40
	Réduction du tenseur due à la symétrie du système étudié	40
	Différentes notations du tenseur de susceptibilité	40
2.1.4	Propagation d'une onde dans un milieu induisant des non-linéarités optiques	42
2.2	La génération de seconde harmonique : Obtention des franges de Makers . . .	44
2.2.1	Propagation des ondes de fréquences ω et 2ω à l'intérieur du matériau non-linéaire	45
2.2.2	Calcul de l'onde liée	47
2.2.3	Calcul de l'intensité de seconde harmonique transmise à l'air en sortie du matériau non-linéaire	48
2.2.4	Observation des franges de Makers	48
2.3	Dispositif expérimental de génération de seconde harmonique	50
2.3.1	Introduction	50
2.3.2	Montage expérimental	51
2.3.3	Validation expérimentale	53
2.4	Conclusion	55
3	Développement des modèles théoriques de génération de seconde harmonique	57
3.1	Introduction et présentation du problème	59
3.1.1	Récapitulatif des principaux résultats issus de la bibliographie	59
3.1.2	Description et configuration du problème	61

3.2	Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée p et d'une onde de seconde harmonique transmise p	64
3.2.1	Description des directions de polarisations des ondes dans les 3 milieux	64
3.2.2	Expression de l'angle de déviation γ_i	67
3.2.3	Expression de l'amplitude du champ de seconde harmonique transmis en fonction de l'amplitude de l'onde liée	68
3.2.4	Calcul des amplitudes des ondes se propageant dans le matériau non-linéaire à la pulsation ω en fonction de l'amplitude de l'onde incidente fondamentale	69
3.2.5	Calcul de l'onde liée	71
3.2.6	Expression de l'amplitude de l'onde de seconde harmonique transmise au milieu de sortie en fonction de l'amplitude de l'onde fondamentale incidente	72
3.2.7	Expression de l'intensité de seconde harmonique transmise en fonction de l'intensité de l'onde fondamentale I_ω et de son angle d'incidence θ sur l'échantillon	75
3.3	Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée s et d'une onde de seconde harmonique transmise s	77
3.3.1	Expression de l'intensité de seconde harmonique transmise dans le cas $s-s$	77
3.3.2	Cas particulier d'un matériau isotrope dans lequel les réflexions multiples sont négligées	78
3.4	Cas des polarisations croisées : $s-p$ et $p-s$	79
3.4.1	Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée s et d'une onde de seconde harmonique transmise p	79
3.4.2	Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée p et d'une onde de seconde harmonique transmise s	80
3.5	Validation du modèle obtenu	81
3.5.1	Observation de l'influence des réflexions multiples sur les franges de Makers	81
3.5.2	Comparaison entre les mesures expérimentales et les courbes théoriques	83

3.6	La génération de seconde harmonique dans le polymère étudié : Obtention des franges de Makers dans un milieu absorbant	93
3.6.1	Présentation du modèle utilisé	96
3.6.2	Effets de l'absorption sur les franges de Makers	97
3.7	Conclusion	99
4	L'orientation et la caractérisation optique du polymère PIII	101
4.1	Les matériaux polymères pour l'optique non-linéaire, généralités et description du polymère étudié	103
4.1.1	Introduction	103
4.1.2	Généralités sur les matériaux organiques électro-optiques	104
4.1.3	Nature des systèmes polymères électro-optiques	105
	Les polymères dopés ("guest-host")	105
	Les matériaux avec chromophores dans la chaîne principale ("main-chain")	106
	Les polymères avec chromophores en peigne ("side-chain")	107
4.1.4	Stabilisation de l'orientation dans les polymères à structures "side-chain"	108
4.1.5	Description du polymère étudié : Le polymère PIII	109
4.1.6	Mise en forme du polymère PIII	110
4.2	Les propriétés optiques non-linéaires des matériaux polymères	112
4.2.1	Relation entre non-linéarités microscopiques et macroscopiques	112
4.2.2	Cas particulier d'une molécule bâtonnet monodimensionnelle	116
4.2.3	Tenseur électro-optique de matériaux polymères orientés	117
4.3	Généralités sur l'orientation de couches minces de polymère	119
4.3.1	Orientation par décharge couronne ("Corona poling")	119
4.3.2	Orientation par électrodes déposées	120
4.3.3	Orientation photo-assistée et tout-optique	121
4.4	Expériences réalisées sur l'orientation des échantillons de polymères	121
4.4.1	Description du processus expérimental d'orientation	121
	Dispositif expérimental	121

Description de la décharge couronne	122
Traitement thermique lié à l'orientation et la réticulation du polymère .	122
4.4.2 Génération de seconde harmonique dans les échantillons préparés . . .	124
4.4.3 Observation de l'orientation et de la réticulation sur des échantillons de PIII	125
4.4.4 répétabilité des mesures	128
4.4.5 Optimisation des paramètres de poling	129
Influence de la température sur l'orientation des couches minces	129
Influence de la durée du poling sur l'orientation des couches minces . .	129
Influence de la tension appliquée sur l'orientation des couches minces .	131
Influence de la distance pointe-plan sur l'orientation des couches minces	132
4.4.6 Mesure de l'homogénéité de l'orientation par poling pointe-plan d'un échantillon de polymère	133
4.4.7 Evolution du dispositif d'orientation : le système triode	134
4.4.8 Mesures du courant dans le système triode	136
Choix de la grille	136
Choix des paramètres de fonctionnement du dispositif triode	138
4.4.9 Evolution de l'orientation d'un échantillon polé grâce au dispositif triode en fonction du potentiel de grille et de la distance pointe-grille	140
4.4.10 Comparaison de l'orientation effectuée au moyen du dispositif pointe- plan et du dispositif triode	142
4.4.11 Stabilité dans le temps de l'orientation d'un échantillon de polymère polé-réticulé	144
4.5 Conclusion	146
Bibliographie	151
Annexe	160

Introduction

L'essor des télécommunications et de l'informatique entraîne des exigences croissantes en matière de vitesse et de volume d'informations à délivrer et à traiter. Pour répondre à ces besoins, le remplacement de l'électronique par la photonique semble séduisant. Ce dernier point est à l'origine du développement important de l'optique non-linéaire ces dernières années.

Les cristaux inorganiques tels que le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 plus communément appelé *KDP*), le titanate de baryum ($BaTiO_3$) ou le niobate de lithium ($LiNbO_3$) sont déjà intégrés au sein de composants opto-électroniques. Toutefois, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont montré que les matériaux organiques tels que les polymères pouvaient également présenter des effets importants en optique non-linéaire.

Ce travail vise à l'orientation et à la caractérisation optique par génération de seconde harmonique de couches minces de polymère PIII. Ce polymère est destiné à la réalisation de modulateurs électro-optiques. Ces modulateurs utilisant l'effet Pockels, le matériau polymère utilisé doit donc avoir un coefficient optique non-linéaire d'ordre deux important.

Dans le but de caractériser les propriétés optiques non-linéaires d'ordre 2 du polymère, un banc de mesure de génération de seconde harmonique en configuration "franges de Makers" a été développé au laboratoire. Les mesures réalisées sur des lames de Niobate de Lithium ont conduit au développement d'un modèle théorique de génération de seconde harmonique prenant en compte les réflexions multiples de l'onde fondamentale et de l'onde de seconde harmonique à l'intérieur du matériau.

Afin d'obtenir un effet optique non-linéaire du second ordre non nul, les couches minces de polymères doivent être orientées sous champ électrique. L'inconvénient majeur de ce type de polymère est la perte au cours du temps de l'orientation, induisant une destruction des propriétés optiques non-linéaires. L'une des façons d'y remédier est d'utiliser un polymère réticulable.

Le polymère PIII étudié possède une fonction de réticulation dont l'efficacité n'a, jusqu'à aujourd'hui, jamais été éprouvée. Deux dispositifs ont été mis au point et optimisés pour l'orientation des échantillons de polymère. Une fois les échantillons orientés et réticulés, la stabilité de l'orientation dans le temps a été mesurée, prouvant le bon fonctionnement de la fonction de

réticulation.

Ce travail de thèse entre dans le cadre d'un contrat Etat-Région Photonique et Micro-ondes visant à établir dans la région des Pays de la Loire un pôle de recherche sur la réalisation de composants en polymères organiques pour les télécommunications. Ce projet est le fruit d'une collaboration entre 3 laboratoires de la région. Le laboratoire de synthèse organique (LSO) de la Faculté des Sciences et Techniques de Nantes et l'Unité de Chimie Organique Moléculaire et Macromoléculaire (UCO2M) de l'université du Maine agissent dans la conception et la synthèse de chromophores et polymères électro-optiques, tandis que les équipes de l'Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes assurent la caractérisation des propriétés électro-optiques et leur mise en forme en structure guidante.

Chapitre 1

Les liaisons par fibres optiques : historique, l'évolution vers de nouvelles applications

Sommaire

1.1	Les fibres optiques dans les réseaux de télécommunications, nouveaux supports de transmission à hauts débits et/ou larges bandes	4
1.1.1	Des fibres multimodes aux fibres monomodes	4
1.1.2	Les fibres monomodes pour les hauts débits et les grandes bandes passantes	10
1.1.3	Conclusions	11
1.2	Les sources et émetteurs à base de semiconducteurs : la modulation directe d'intensité	11
1.2.1	Les jonctions émettrices : rappel	11
1.2.2	Les diodes électroluminescentes émettrices d'ondes à spectres larges	13
1.2.3	Les diodes laser : structures et caractéristiques en régime statique . .	14
1.2.4	La modulation interne ou directe d'intensité	15
1.2.5	Conclusion sur la modulation directe d'intensité	17
1.3	La modulation électro-optique de la lumière	17
1.3.1	Rappels sur la propagation d'une onde dans un milieu anisotrope . . .	17
1.3.2	Définition de l'ellipsoïde des indices	20
1.3.3	La déformation de l'ellipsoïde des indices	22
1.3.4	L'effet Pockels	23
1.3.5	La modulation électro-optique	25
1.4	Conclusion	28

1.1 Les fibres optiques dans les réseaux de télécommunications, nouveaux supports de transmission à hauts débits et/ou larges bandes

1.1.1 Des fibres multimodes aux fibres monomodes

Dès 1965, plusieurs laboratoires de recherche dans le monde, publics et privés, ont simultanément orienté une partie de leurs activités sur la propagation guidée d'ondes optiques [1]. Trois types d'applications étaient ainsi proposés à cette époque :

- le transport de lumière blanche ou monochromatique pour l'éclairage d'objets en microscopie optique.
- la transmission d'images d'objets inaccessibles manuellement et en vision directe pour des raisons de sécurité, à l'origine des techniques d'endoscopie dans le secteur médical et le secteur industriel du nucléaire.
- la transmission d'information par modulation de l'intensité de l'onde optique couplée à l'entrée de fibres cylindriques [2]. Les diodes électroluminescentes à base de matériaux semi-conducteurs, émetteurs de lumière à spectres optiques étendus et diodes laser fonctionnant en impulsion étaient disponibles sur le marché des composants électroniques.

Le travail de thèse rapporté dans ce document s'inscrit dans ce troisième type d'applications.

Les conditions de propagation des ondes optiques dans les premières structures de fibres à coeur liquide ou à base de silice - silice dopée firent, dans un premier temps, l'objet des deux premières approches théoriques :

- en optique géométrique.
- par la résolution des équations de Maxwell.

Le milieu de propagation des ondes est le coeur de la fibre, cylindrique, coaxial et au centre de la gaine optique. Son diamètre d est, dans le cas le plus courant, de plusieurs dizaines de microns (il peut atteindre quelques centaines de microns). Son indice de réfraction, n_{coeur} , est légèrement supérieur à celui de la gaine, n_{gaine} .

La première approche théorique fut appliquée aux premières fibres multimodes. L'indice de réfraction du coeur est constant en fonction de la distance à l'axe dans le cas d'une fibre dite à saut d'indice. Pour cette raison et ainsi que cela est représenté sur la figure 1.1, les ondes et rayons qui pénètrent dans la fibre subissent le phénomène de réflexion totale à l'interface entre le coeur et la gaine optique, sont confinés et se propagent dans le coeur de la fibre [3].

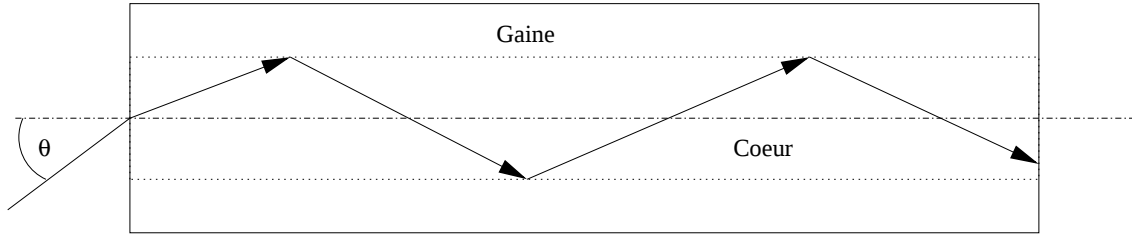


FIG. 1.1 – Propagation d'un rayon lumineux dans une fibre

Les conditions de couplage des ondes et de guidage sont ainsi définies à partir des paramètres suivants :

l'ouverture numérique $O.N.$, définie par la relation établie à partir de la loi de Descartes :

$$O.N. = \sqrt{(n_{coeur})^2 - (n_{gaine})^2} \quad (1.1)$$

A partir de cette relation, nous pouvons calculer l'angle maximum d'injection et la quantité de flux énergétique des ondes que nous pourrions coupler et propager dans le coeur de la fibre. C'est également par symétrie l'angle d'ouverture du diagramme de rayonnement des ondes en sortie de la fibre (voir figure 1.1).

l'écart d'indice relatif Δ , qui s'exprime, dans le cas d'une fibre à saut d'indice (SI) :

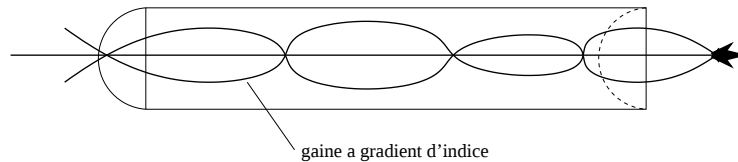
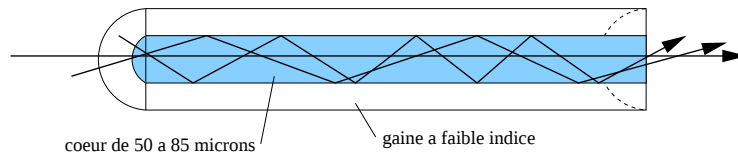
$$\Delta = \frac{(n_{coeur})^2 - (n_{gaine})^2}{2(n_{coeur})^2} \approx \frac{n_{coeur} - n_{gaine}}{n_{coeur}} \quad (1.2)$$

Dans le cas des fibres dites à gradient d'indice (GI), l'indice de réfraction du coeur est une fonction décroissante quasiment quadratique de la distance à l'axe (r), avec des valeurs en tout point légèrement supérieures à celle de l'indice de réfraction du matériau de la gaine optique (d est le diamètre du coeur) :

$$n_{coeur}(r) = n_{coeur}(0) \sqrt{1 - 2\Delta \left(\frac{r}{d}\right)^b} \quad (1.3)$$

Appliquant la première approche théorique en optique géométrique à ce type de fibres, nous obtenons un résultat important : les chemins optiques empruntés par tous les rayons guidés dans le coeur sont égaux lorsque b est égal à 2. Si nous effectuons le calcul de vitesse de propagation de groupe en reprenant cette fois les équations de propagation de Maxwell, nous pouvons montrer que cette vitesse ne varie pas dans le cas où b est égal à 2. Nous avons représenté très schématiquement ces chemins sur la figure 1.2 [4] et nous reprendrons cette remarque dans la suite lorsque nous traiterons de la dispersion.

Fibres multimodes:



Fibre monomode:

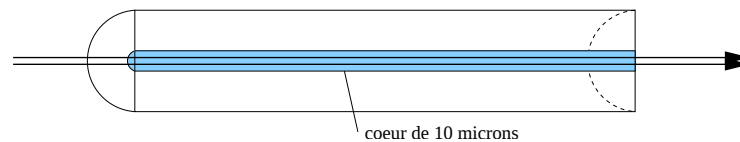


FIG. 1.2 – Chemins optiques en fonction du type de fibre

L'ouverture numérique et le diamètre du cœur sont deux paramètres caractéristiques à partir desquels nous pouvons calculer les pertes au couplage ou pertes d'insertion entre l'émetteur de lumière et la fibre ou lors de la traversée d'une connexion "fibre-à-fibre".

L'atténuation linéique :

Quelle que soit son utilisation et sa structure (à saut ou à gradient d'indice), l'une des caractéristiques essentielles d'une fibre (guide de lumière) est son atténuation linéique, ou pertes en ligne, rapport du flux énergétique mesuré en sortie d'une fibre de longueur unitaire au flux énergétique couplé à l'entrée de ce même échantillon de fibre [5]. Elle est communément publiée sous la forme d'une courbe qui représente les variations de ce rapport en fonction de la longueur d'onde. La courbe de la figure 1.3 est proposée ici à titre d'exemple "historique" car elle correspond à une fibre industrielle produite au cours de l'année 1980.

En règle générale, cette atténuation est d'autant plus faible que :

- le matériau de cœur et le matériau de gaine sont moins absorbants et moins diffusants dans une région de spectre optique "couverte" par les composants émetteurs et récepteurs ;
- l'interface entre le cœur et la gaine optique ne comporte pas de défauts diffusants et/ou absorbants.

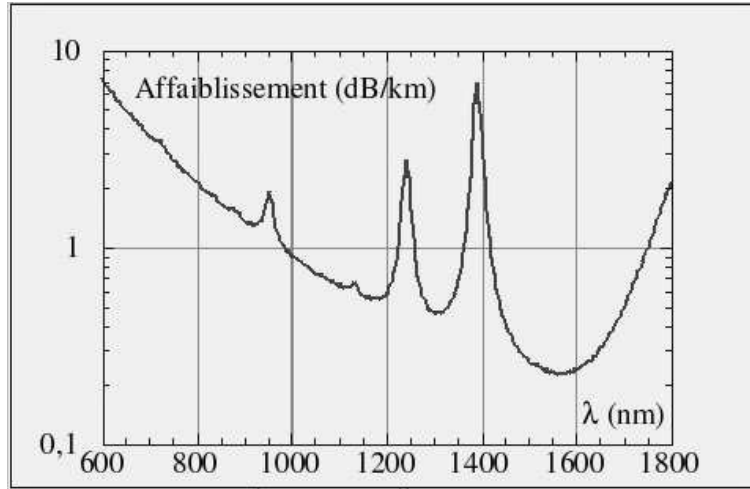


FIG. 1.3 – Exemple d'atténuation linéique d'une fibre optique [5]

La dispersion temporelle et/ou la bande passante par unité de longueur :

Lorsque la fibre est utilisée comme support de transmission d'informations, les ondes lumineuses qui s'y propagent peuvent être considérées comme des ondes porteuses et sont modulées en amplitude, en fréquence ou en phase selon le cahier des charges de la liaison et le procédé de transmission retenu. Si la liaison ne comporte pas de dispositifs répéteurs-régénérateurs entre un émetteur optique et un photorécepteur optimisés en rapport signal/bruit et en bande passante, la fibre doit présenter à la fois :

- une atténuation linéique suffisamment faible dans la fenêtre spectrale des ondes porteuses optiques transmises pour ne pas affecter le bilan de puissance sur la portée de la liaison ;
- une bande passante radioélectrique globale suffisante pour ne pas filtrer l'information transmise, dans le cas de transmission de signaux en modulation analogique ;
- une réponse temporelle ne témoignant pas de phénomènes de dispersion temporelle excessive dans le cas de la modulation numérique.

Les fibres optiques sont des guides diélectriques cylindriques de révolution. Les conditions de propagation sont déterminées par les équations de Maxwell [6]. Elles dépendent des propriétés des milieux diélectriques ε , μ_0 , $n_{\text{coeur}}(r)$ et n_{gaine} , des longueurs d'onde λ_0 des ondes couplées et des grandeurs "structurelles" des fibres telles que le diamètre du coeur d_{coeur} .

A titre d'exemple, dans le cas d'une onde guidée de longueur d'onde λ_0 , la constante de propagation β obéit aux inégalités suivantes :

$$n_{\text{gaine}} \frac{2\pi}{\lambda_0} < \beta < n_{\text{coeur}} \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad (1.4)$$

Celles-ci peuvent être obtenues directement à partir de l'ouverture numérique définie plus haut.

Ainsi, lorsque la source émet une onde cohérente (mode temporel de faible largeur spectrale et de grande longueur de cohérence), il apparaît des modes spatiaux qui se propagent le long de l'axe de la fibre et dont les distributions spatiales d'intensité dépendent de l'écart d'indice relatif Δ , du profil d'indice du coeur $n_{coeur}(r)$ et de son diamètre d_{coeur} . En outre, ces modes se distinguent par leur état de polarisation "s" ou "p", ou "TE"/"TM". Quelques exemples de distributions spatiales sont représentées sur la figure 1.4.

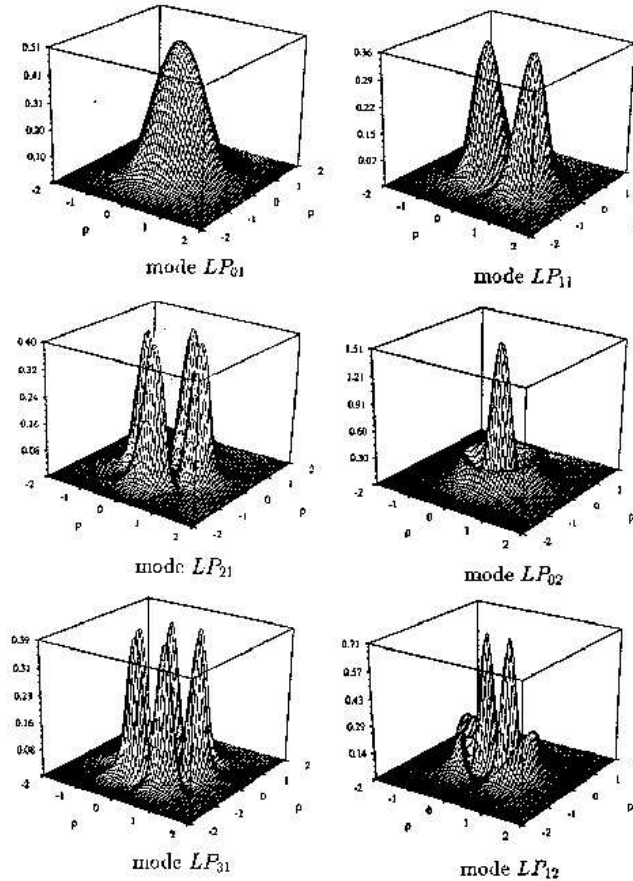


FIG. 1.4 – Différentes distributions spatiales d'intensités de modes propagatifs dans une fibre

Les solutions des équations de propagation sont des fonctions de Bessel qui correspondent à un ensemble de modes spatio-temporels. Dans les calculs, leur propagation peut être caractérisée à l'aide d'une fréquence normalisée V et les deux constantes α et κ données ci-après :

$$V = kd_{coeur} \sqrt{n_{coeur}^2 - n_{gaine}^2} = \frac{2\pi}{\lambda} d_{coeur} O.N. \quad (1.5)$$

α est la constante de propagation dans le coeur :

$$\alpha = \sqrt{k^2 n_{\text{coeur}}^2 - \beta^2} \quad (1.6)$$

κ est la constante de propagation dans la gaine :

$$\kappa = \sqrt{\beta^2 - k^2 n_{\text{gaine}}^2} \quad (1.7)$$

A ce point, il est important de retenir qu'à chaque mode temporel de pulsation ω couplé dans la fibre, plusieurs modes spatiaux de même pulsation peuvent apparaître et se propager :

- soit en raison des conditions de couplage à l'entrée de la fibre ;
- soit en cours de propagation en fonction des contraintes et déformations subies par la fibre ;
- lorsque les conditions sont telles que la fréquence normalisée V est égale à 2,405, le mode spatio-temporel LP_{01} est le seul mode guidé et la fibre est alors dite monomode. Ceci est vrai pour toutes les ondes dont les longueurs d'onde sont comprises entre une valeur basse et la valeur haute dite "longueur d'onde de coupure".

Les sources sont caractérisées par leur spectre d'émission : longueur d'onde centrale, enveloppe et largeur spectrales. Lorsque la structure de la fibre et le spectre d'émission de la source le permettent, un grand nombre de modes spatio-temporels se propagent. Ce nombre peut être estimé à l'aide de la relation approchée [4] correspondant aux fibres à gradient d'indice :

$$N = \frac{b}{b+2} \frac{V^2}{2} \quad (1.8)$$

En bref :

- le nombre de modes qui peuvent se propager dans la fibre multimode à saut d'indice (SI) est supérieur au nombre de modes de la fibre multimode à gradient d'indice (GI) ;
- dans le cas des fibres à gradient d'indice "quadratique", nous avons déjà prévu que les chemins optiques, et par conséquent leurs temps de transit, seraient très voisins. Elles sont réalisées dans le but de réduire la dispersion temporelle intermodale.

Nous pouvons ainsi retenir que les retards temporels entre modes et par voie de conséquence les bandes passantes des fibres multimodes à gradient d'indice "quadratique" sont supérieurs à ceux des fibres multimodes à saut d'indice. Les bandes passantes peuvent être calculées à partir des retards de propagation entre modes, par unité de longueur de fibre :

$$\Delta F = \frac{1}{2\pi \delta t_{\text{max entre deux modes}}} \quad (1.9)$$

Dans le cas des transmissions par fibres multimodes, les meilleurs performances en bande passante et/ou en dispersion temporelle (intermodale et intramodale) seront donc obtenues dans

les liaisons comportant des fibres (GI) dont les structures et compositions permettront la propagation de très peu de modes. Nous verrons plus bas que les records seront atteints à l'aide de fibres monomodes.

1.1.2 Les fibres monomodes pour les hauts débits et les grandes bandes passantes

Nous venons de voir que les structures géométriques et de composition de ces fibres ainsi que les spectres d'émission des sources adaptées à ces fibres conduisent à des valeurs de la fréquence normalisée V inférieures ou égales à 2,405. Les écarts entre indices sont de faible valeur et les modes se propagent dans des conditions de guidage faible. Les modes LP_{01} sont seuls admis à se propager. Avant de porter notre attention aux différents types de composants et dispositifs émetteurs et aux conditions de modulation et de couplage à la fibre désormais monomode, nous devons reprendre la suite des calculs publiés sur les phénomènes de dispersion des modes LP_{01} . Nous allons porter notre attention au temps de groupe τ_g et à ses dérivées successives parmi lesquelles D :

$$D = \frac{\partial \tau_g}{\partial \lambda} \quad (1.10)$$

Où :

$$\tau_g = \frac{\beta}{d\omega} = \frac{1}{c} \frac{d\beta}{dk} = \frac{1}{c} \frac{d(kn_{\text{gaine}} + (n_{\text{coeur}} - n_{\text{gaine}})kB)}{dk} \quad (1.11)$$

Avec :

$$B = \frac{\beta - kn_{\text{gaine}}}{k(n_{\text{coeur}} - n_{\text{gaine}})} \quad (1.12)$$

Nous obtenons enfin D sous la forme d'une différence de deux termes :

$$D = \frac{\partial \tau_g}{\partial \lambda} = -\frac{k}{c\lambda} \frac{d^2(kn_{\text{gaine}})}{dk^2} - \frac{n_{\text{coeur}} - n_{\text{gaine}}}{c\lambda} \frac{V d^2(BV)}{dV^2} \quad (1.13)$$

Le premier terme, la dispersion du matériau, est propre au matériau de gaine. Le second est le terme de guidage des ondes car il dépend de la structure et de la composition de la fibre à travers les deux quantités B et V , la dispersion intramodale.

Retenons les résultats industriels considérés comme standards internationaux (G652) depuis 1983 :

Longueur d'onde centrale	Dispersion
$\lambda_0 = 1300 \text{ nm}$	$D = +/ - 4 \text{ ps.nm.km}^{-1}$
$\lambda_0 = 1550 \text{ nm}$	$D = 17 \text{ ps.nm.km}^{-1}$

TAB. 1.1 – Standards internationaux pour la dispersion

1.1.3 Conclusions

Nous ne pourrions donc pas atteindre de bons résultats en stabilité et de grandes performances en bande passante en utilisant des fibres multimodes comme support de transmission dans les liaisons de moyennes ou longues portées. Même si nous parvenions à ne coupler qu'une famille de modes spatio-temporels LP_{01} à l'entrée de la fibre, les phénomènes de couplage entre modes d'ordre longitudinal et d'ordre transverse provoqués par les contraintes et déformations de la fibre ne pourraient être évités et conduiraient à une réduction de la bande passante. Nous consacrons le paragraphe suivant à l'étude et à l'évolution des sources et dispositifs émetteurs d'ondes modulées en intensité à hautes fréquences conçus et réalisés pour être connectés aux fibres monomodes. Nous porterons une attention particulière aux effets de la modulation directe sur le comportement spectral de ces dispositifs.

1.2 Les sources et émetteurs à base de semiconducteurs : la modulation directe d'intensité

1.2.1 Les jonctions émettrices : rappel

Les jonctions électroluminescentes les plus couramment utilisées dans les liaisons de transmission par fibres optiques sont depuis quelques dizaines d'années des homo- ou hétéro- structures telles que celles représentées très schématiquement sur la figure 1.5. Elles sont en règle générale optimisées en terme d'efficacité quantique externe et de rapidité de réponse à un échelon de courant injecté autour d'un courant bien spécifié. Elles sont constituées de dépôts de couches minces de composés III-V d'épaisseurs, de compositions et de dopages différents. C'est grâce aux choix de ces paramètres structuraux que nous pouvons atteindre les meilleures performances en flux énergétique couplé et bande passante radioélectrique dans les fibres multimodes et monomodes dans une plage de courant injecté bien définie.

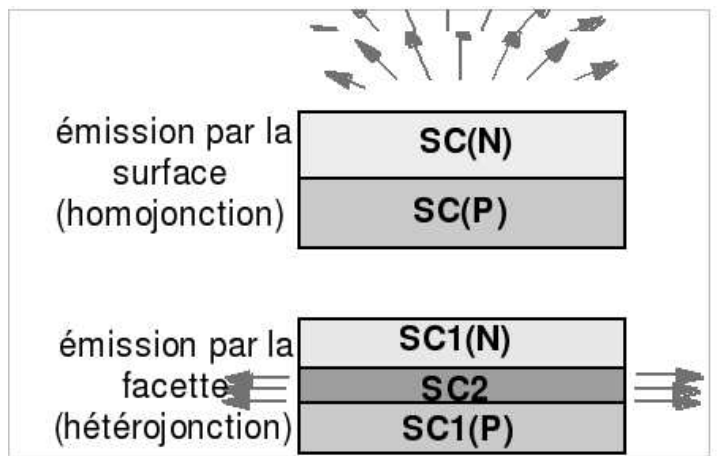


FIG. 1.5 – Exemples de jonctions électroluminescente

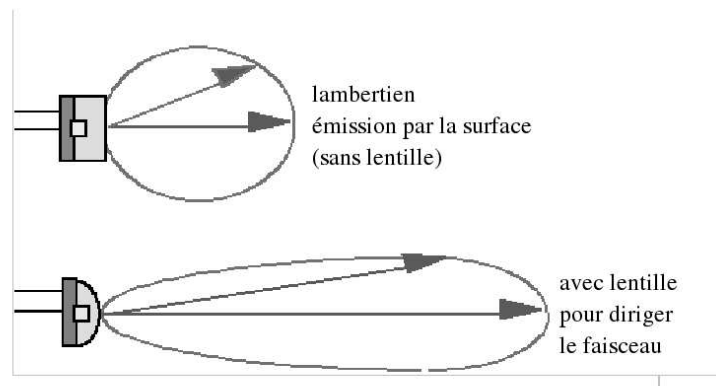


FIG. 1.6 – Exemples de jonctions électroluminescentes

1.2.2 Les diodes électroluminescentes émettrices d'ondes à spectres larges

Les courbes représentées sur les deux figures 1.6 et 1.7 sont relatives aux diodes électroluminescentes (DEL abréviation française) qui émettent dans leur volume approximativement autant de photons que de paires électron-trou injectées en direct dans la jonction (pas de gain par inversion des populations entre les niveaux de la bande de conduction et ceux de la bande valence, pas de cavité résonante).

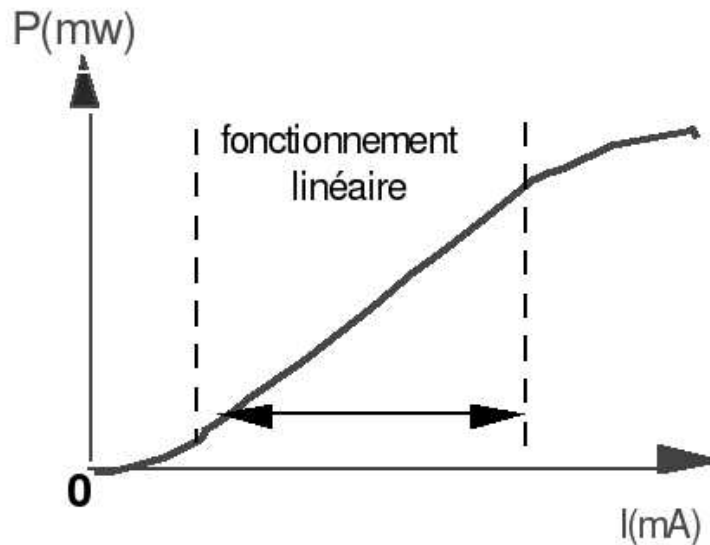


FIG. 1.7 – Puissance émise par une diode en fonction du courant

En régime dynamique, lorsque nous superposons un signal à fréquence croissante au courant injecté, nous pouvons obtenir les résultats donnés dans le tableau 1.2 [6] :

λ_0	Emission	Φ_0 à 100mA	Φ_0 couplé (O.N.=0,14)	Bande passante
1,3 et 1,5 μm	Par la surface	1 mW	20 mW	100MHz
1,3 et 1,5 μm	Par la tranche	0,5 mW	50 mW	200MHz

TAB. 1.2 – Performances des diodes électroluminescentes

Ceux-ci se rapportent aux structures élaborées à partir de quaternaire GaInAsP déposés sur un substrat InP. Les limites en bande passante (ΔF) sont imposées soit par les durées de vie radiative des électrons dans la zone dopée "p", soit par les temps de vie des porteurs dans la zone active τ_s .

Ainsi, à la pulsation de modulation par le courant injecté, la puissance émise est :

$$\Phi(\omega) = \frac{\Phi(0)}{1 + (\omega\tau_s)^2} \quad (1.14)$$

et la bande passante :

$$\Delta F_{-3dB} = \frac{1}{2\pi\tau_s} \quad (1.15)$$

Les liaisons "hauts débits" comportant ce type d'émetteurs sont très rapidement limitées en portée en raison des étendues spectrales des ondes émises et de la dispersion chromatique des fibres utilisées, que ces dernières soient multi- ou monomodes. Un exemple de relevé spectral effectué sur une diode émettant par la tranche à $\lambda_0 = 1,3\mu m$ est représenté sur la figure 1.8.

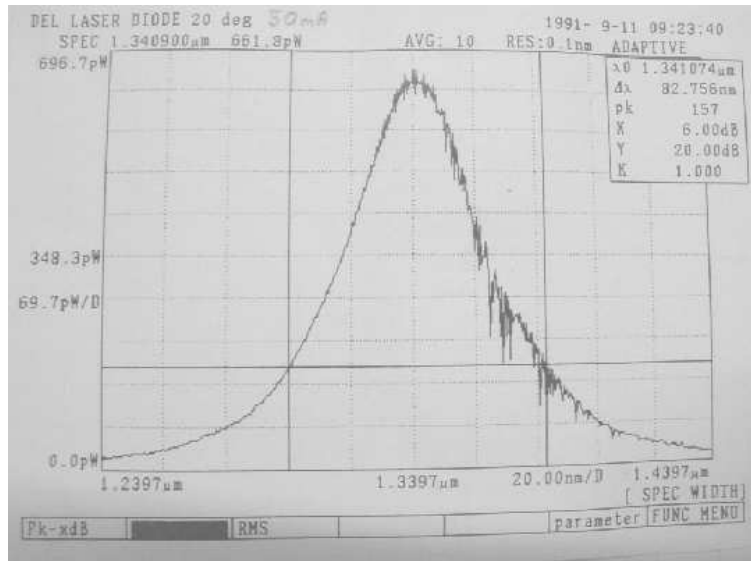


FIG. 1.8 – Relevé spectral d'une diode émettant par la tranche à $\lambda_0 = 1,3\mu m$

1.2.3 Les diodes laser : structures et caractéristiques en régime statique

Ce sont des diodes électroluminescentes émettant par la tranche dont les structures-compositions, épaisseurs et dopages des couches, conditions latérales de confinement et de guidage des photons sont optimisées pour favoriser l'émission et le gain en régime stimulé, le guidage à faibles pertes au sein d'un résonateur. Deux structures de "puces laser" à résonateur Fabry-Pérot sont représentées sur la figure 1.9 [4].

L'objet de ce paragraphe n'est pas d'entrer dans les détails des phénomènes physiques à l'origine des différences de fonctionnement et des caractéristiques optiques et électriques de ces

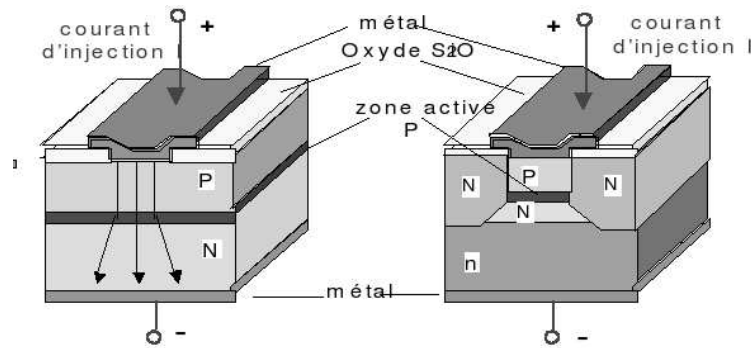


FIG. 1.9 – Structures de deux puces laser

deux structures. Nous souhaitons en retenir et souligner l'essentiel en vue de montrer dans la suite l'intérêt de la modulation externe en intensité des ondes émises.

Ainsi qu'en témoignent les relevés de spectre effectués sur ces deux types de structures à résonateurs Fabry-Pérot, il est possible technologiquement de parvenir à retenir une seule famille de modes spatio-temporels LP_{01} longitudinaux ne différant que par leurs fréquences. Une modulation numérique de faible amplitude est superposée au courant d'injection. Les résonateurs "Fabry-Pérot" ne semblent pas conduire à un fonctionnement "monomode longitudinal-monomode transverse" ou tout au moins "approché" avec un rapport entre un mode fondamental et ses voisins de plusieurs dizaines d'ordres de grandeur. La structure qui comporte un résonateur à réseau de Bragg distribué le long du guide entre les deux facettes de sortie peut être optimisée et réalisée pour émettre un mode "fondamental" entouré de modes satellites dont les intensités sont dans un rapport inférieur à -60 dB à l'intensité du fondamental.

Les formes des pupilles de sortie (champ proche) ne sont pas de révolution. Les conditions d'adaptation des modes émis par la jonction à ceux transmis par la fibre peuvent être assez aisément optimisées à l'aide de micro-lentilles, plus aisément que dans le cas des diodes électroluminescentes décrites dans le paragraphe précédent.

1.2.4 La modulation interne ou directe d'intensité

Lorsque nous superposons une modulation au courant continu de polarisation de la jonction émettrice, l'onde émise est modulée en intensité et en fréquence au rythme de cette modulation en courant.

L'étude approfondie de la modulation directe de l'intensité nécessite de résoudre un système de deux équations différentielles non linéaires couplées relatives aux densités de porteurs et de photons. Une fréquence de résonance f_R et un facteur d'amortissement γ sont alors mis en

évidence dans la fonction de transfert $H(f)$, fonctions des dimensions, des compositions et des niveaux de dopage des multicouches de la structure guidante.

La variation de puissance optique en fonction de la fréquence est donnée par :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Delta I} = \eta_{diff} \frac{h\nu}{2e} H(f) \quad (1.16)$$

avec :

$$H(f) = \frac{1}{1 + j\frac{\gamma f}{f_R^2} + (j\frac{f}{f_R^2})^2} \quad (1.17)$$

Un ensemble de courbes de réponses en fréquence est représenté sur la figure 1.10 [4]. Il y est clairement montré l'évolution de la fréquence de résonance vers les hautes fréquences lorsque le courant de polarisation croît et que la puissance moyenne croît ($f_R \gg 10GHz$).

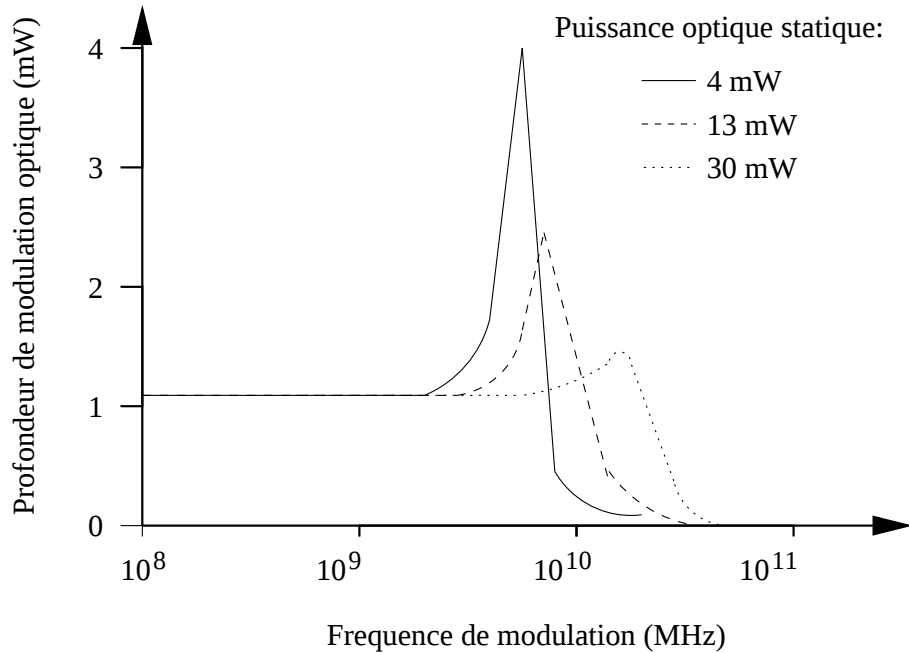


FIG. 1.10 – Courbes de réponses en fréquences lorsque la puissance optique moyenne augmente

Nous ne pouvons traiter la modulation directe de l'intensité lumineuse sans évoquer les effets des variations du courant sur le spectre de la lumière émise. Les variations de densité de porteurs dues aux variations de courant entraînent des variations de la partie réelle de l'indice de réfraction.

Si nous considérons l'exemple des cavités Fabry-Pérot, une variation Δn de l'indice entraînera donc une variation $\Delta \nu$ de la fréquence ν_0 d'un mode émis :

$$\Delta \nu = -\frac{c}{\lambda_0} \frac{\Delta n}{n} \quad (1.18)$$

Une cavité active est caractérisée par sa courbe de gain dont la forme dépend du matériau. La densité de porteurs agit sur la partie réelle de l'indice de réfraction selon la forme de la courbe de gain. Le paramètre facteur de couplage phase-amplitude fut introduit par Henry [6], α_H , pour apparaître dans le rapport :

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta I}(f) = -\frac{\alpha_H}{4\pi} \frac{\varepsilon}{eV} H(f) \left(1 + j \frac{f}{\gamma}\right) \quad (1.19)$$

Où ε est le facteur de compression (de saturation) du gain avec la densité de photons dans la cavité.

1.2.5 Conclusion sur la modulation directe d'intensité

Les lasers sont donc modulés en fréquence par modulation du courant injecté, ce qui provoque un élargissement dynamique du spectre du mode transmis. Cet élargissement spectral doit être pris en compte et lié à la dispersion de la fibre car il intervient comme cause de dégradation des performances des liaisons. Il apparaît ainsi très important de porter une attention particulière aux dispositifs actifs permettant de moduler l'intensité d'un faisceau laser sans en affecter les caractéristiques spectrales [7]. C'est le but des dispositifs de modulation électro-optique externes.

1.3 La modulation électro-optique de la lumière

Dans ce chapitre, nous allons décrire les mécanismes optiques mis en jeu pour la modulation de la lumière de façon électro-optique. Dans un premier temps, le principe de la propagation de la lumière dans un milieu anisotrope sera brièvement rappelé, avant la description de l'effet Pockels et le fonctionnement d'un modulateur électro-optique.

1.3.1 Rappels sur la propagation d'une onde dans un milieu anisotrope

En électromagnétisme, on s'applique à décrire la réponse d'un milieu à une excitation par un champ électrique $\vec{E}$. La réponse à cette interaction dipolaire électrique est la polarisation macroscopique $\vec{P}$ induite dans le milieu. Pour ces rappels, nous allons considérer que le milieu

est linéaire, c'est à dire que la réponse du milieu à une excitation électrique est proportionnelle à celle-ci. Ce milieu est aussi considéré homogène (l'indice ne dépend pas du point considéré) et non magnétique (la perméabilité magnétique de ce milieu sera considéré égale à μ_0). Dans le cas d'un milieu isotrope, milieu dont les propriétés ne varient pas en fonction de la direction de propagation de l'onde électromagnétique, la polarisation macroscopique $\vec{P}$ résultante d'une excitation par un champ $\vec{E}$ s'écrit :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.20)$$

Où χ est un nombre complexe appelé susceptibilité linéaire électrique et ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Cependant, dans le cas d'un milieu anisotrope, c'est à dire milieu où les propriétés considérées dépendent de la direction dans laquelle on les considère, la polarisation $\vec{P}$ résultant d'une excitation $\vec{E}$ devient une relation tensorielle :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \underline{\chi} \vec{E} \quad (1.21)$$

Où $\underline{\chi}$ est un tenseur de rang 2 appelé tenseur de susceptibilité linéaire électrique. Ce tenseur possède des propriétés bien particulières : il est considéré réel pour les milieux sans pertes et symétriques, donc il est diagonalisable. Il existe donc un système d'axes particuliers, appelés axes principaux du milieu, dans lequel $\underline{\chi}$ est diagonal [8]. Cette polarisation induite dans le milieu s'additionne à la polarisation imposée par le champ incident pour former l'induction électrique $\vec{D}$:

$$\vec{D} = \underline{\epsilon} \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.22)$$

Donc :

$$\underline{\epsilon} = \epsilon_0 (1 + \underline{\chi}) = \epsilon_0 \underline{\epsilon}_r \quad (1.23)$$

Où $\underline{\epsilon}_r$ est le tenseur diélectrique réduit.

Afin d'étudier la propagation d'une onde dans un milieu anisotrope, nous allons considérer une onde incidente plane et monochromatique de pulsation ω . Son champ électrique peut donc s'écrire :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.24)$$

Avec $\vec{E}_0$ l'amplitude du champ et $\vec{k}$ le vecteur d'onde.

La propagation de cette onde est décrite par les équations de Maxwell :

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad \text{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.25)$$

$$\text{div} \vec{D} = 0 \quad \text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

où $\vec{B}$ est le champ magnétique et $\vec{H}$ est l'induction magnétique, reliés par la relation de constitution :

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (1.26)$$

Or :

$$\text{rot}(\text{rot } \vec{E}) = -\underline{\varepsilon}\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \text{grad}(\text{div } \vec{E}) - \Delta \vec{E} \quad (1.27)$$

Donc, pour une onde plane monochromatique, on obtient l'équation d'onde suivante :

$$\Delta \vec{E} - \omega^2 \mu_0 \underline{\varepsilon} \vec{E} = 0 \quad (1.28)$$

Et dans le système des axes principaux (x, y, z) , on peut écrire :

$$\underline{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} n_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_z^2 \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

n_x, n_y, n_z sont appelés les indices principaux du milieu. Lorsque ces trois indices sont égaux, le milieu est isotrope. Si deux de ces indices sont égaux, le milieu est dit uniaxe et si ces trois indices sont différents, le milieu est dit biaxe. L'anisotropie diélectrique se retrouve de manière naturelle dans tous les cristaux à symétrie non cubique. L'anisotropie peut aussi être provoquée par une excitation extérieure, qui peut être de type électrique, acoustique, ou mécanique (cf chapitre 4).

Dans le cas de la propagation d'une onde plane monochromatique, les opérateurs différentiels peuvent se simplifier de la manière suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega \quad \text{div} = i \vec{k} \cdot = ik\hat{k}. \quad \text{rot} = i \vec{k} \wedge = ik\hat{k} \wedge$$

Les équations de Maxwell s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} \hat{k} \cdot \vec{H} &= 0 & k\hat{k} \wedge \vec{E} &= \mu_0 \omega \vec{H} \\ \hat{k} \cdot \vec{D} &= 0 & k\hat{k} \wedge \vec{H} &= -\omega \vec{D} \end{aligned} \quad (1.30)$$

Les vecteurs $\vec{D}$, $\vec{H}$ et $\vec{k}$ forment un trièdre trirectangle. Le plan de polarisation est défini comme étant le plan contenant $\vec{D}$ et $\vec{k}$, alors que le plan perpendiculaire à $\vec{k}$, contenant $\vec{H}$ et $\vec{D}$, est le plan d'onde, c'est-à-dire le plan dans lequel la vibration lumineuse a une même valeur à un instant donné [9]. La direction de propagation de l'énergie lumineuse est donnée par le vecteur de Poynting $\vec{R}$:

$$\vec{R} = \vec{E} \wedge \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (1.31)$$

Comme le montre la figure 1.11 et contrairement au cas d'un milieu isotrope, $\vec{R}$ et $\vec{k}$ ne sont pas colinéaires dans un milieu anisotrope.

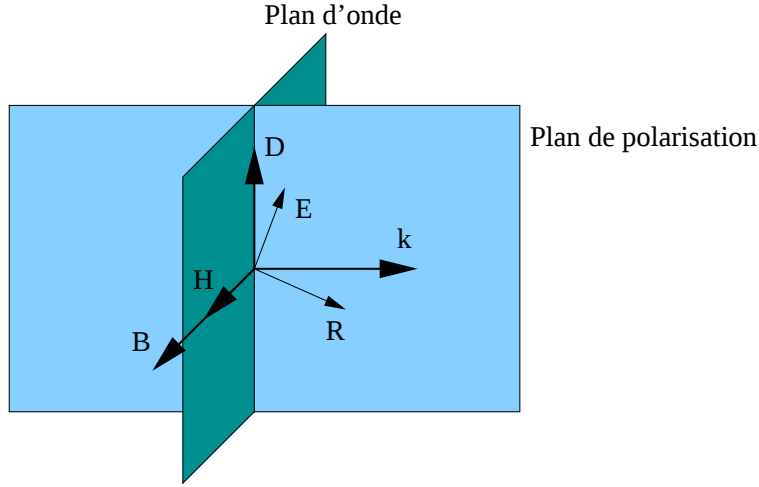


FIG. 1.11 – Position du plan de polarisation et du plan d'onde

1.3.2 Définition de l'ellipsoïde des indices

A partir des équations de Maxwell et en éliminant $\vec{H}$, l'équivalent de l'équation de propagation est obtenu :

$$\hat{k} \wedge (\hat{k} \wedge \vec{E}) = \mu_0 \omega \hat{k} \wedge \vec{H} = -\mu_0 \omega^2 \vec{D} = -\mu_0 \omega^2 \underline{\underline{\epsilon}} \vec{E} \quad (1.32)$$

En utilisant la relation vectorielle :

$$\vec{a} \wedge (\vec{b} \wedge \vec{c}) = (\vec{a} \cdot \vec{c}) \vec{b} - (\vec{a} \cdot \vec{b}) \vec{c}$$

L'équation de propagation suivante est obtenue :

$$k^2 \vec{E} - \mu_0 \omega^2 \underline{\underline{\epsilon}} \vec{E} = \vec{k} (\vec{k} \cdot \vec{E}) \quad (1.33)$$

En développant le vecteur $\vec{D}$ dans la base principale (x, y, z) suivant chacune des composantes, on obtient :

$$\frac{D_x}{\epsilon_x} (k^2 - k_1^2) = k_x (\vec{k} \cdot \vec{E}) \quad \frac{D_y}{\epsilon_y} (k^2 - k_2^2) = k_y (\vec{k} \cdot \vec{E}) \quad \frac{D_z}{\epsilon_z} (k^2 - k_3^2) = k_z (\vec{k} \cdot \vec{E}) \quad (1.34)$$

Où (k_x, k_y, k_z) sont les composantes de $\vec{k}$ dans cette base et :

$$k_1^2 = \epsilon_x \mu_0 \omega^2 \quad k_2^2 = \epsilon_y \mu_0 \omega^2 \quad k_3^2 = \epsilon_z \mu_0 \omega^2$$

Etant donné que $\vec{k} \cdot \vec{D} = 0$, on peut écrire :

$$k_x D_x + k_y D_y + k_z D_z = 0 \quad (1.35)$$

Or :

$$k_x D_x = \frac{D_x^2(k^2 - k_1^2)}{\epsilon_x \vec{k} \cdot \vec{E}} = \frac{1}{\epsilon_0 \vec{k} \cdot \vec{E}} \frac{D_x^2(k^2 - k_1^2)}{n_x^2}$$

Par conséquent :

$$\frac{1}{\epsilon_0 \vec{k} \cdot \vec{E}} \left(\frac{D_x^2(k^2 - k_1^2)}{n_x^2} + \frac{D_y^2(k^2 - k_2^2)}{n_y^2} + \frac{D_z^2(k^2 - k_3^2)}{n_z^2} \right) = 0 \quad (1.36)$$

Avec :

$$\frac{k_1^2}{n_x^2} = \frac{k_2^2}{n_y^2} = \frac{k_3^2}{n_z^2} = \frac{\omega^2}{c^2} = \frac{k^2}{n^2}$$

Et donc :

$$\frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} = \frac{D^2}{n^2} \quad (1.37)$$

En introduisant un vecteur $\vec{M} = (X, Y, Z)$, de norme n , définit de la manière suivante :

$$X = n \frac{D_x}{D} \quad Y = n \frac{D_y}{D} \quad Z = n \frac{D_z}{D}$$

L'équation suivante est obtenue, appelée ellipsoïde des indices :

$$\frac{X^2}{n_x^2} + \frac{Y^2}{n_y^2} + \frac{Z^2}{n_z^2} = 1 \quad (1.38)$$

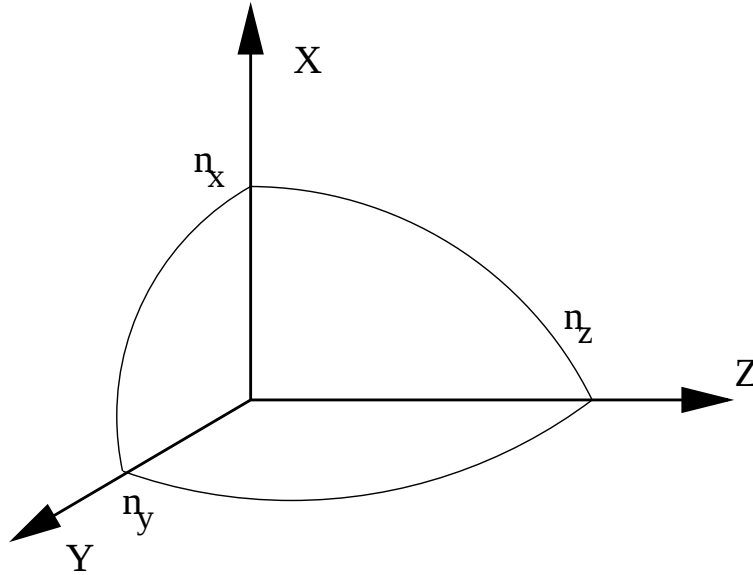


FIG. 1.12 – Position du plan de polarisation et du plan d'onde

Comme le montre la figure 1.12, cette équation définit la surface ellipsoïdale, dont les demi-axes ont les longueurs n_x , n_y et n_z , décrites dans l'espace par un vecteur $\vec{M}$, colinéaire au vecteur $\vec{D}$, et dont la norme est égale à l'indice n pour la direction de propagation considérée.

1.3.3 La déformation de l'ellipsoïde des indices

Lorsque qu' un champ électrique extérieur $\vec{E}_0$ est appliqué sur un milieu isotrope ou anisotrope, celui-ci voit ses propriétés microscopiques modifiées. Ceci implique que la polarisation induite dans le milieu est modifiée et les phénomènes se manifesteront du point de vue macroscopique par une modification des propriétés optiques. Par exemple, un milieu initialement isotrope peut devenir anisotrope uniaxe et un milieu uniaxe peut devenir biaxe. Conventionnellement, les effets électro-optiques sont caractérisés par les variations induites sur l'ellipsoïde des indices lorsque le champ extérieur est appliqué.

Un milieu naturel est caractérisé par son ellipsoïde des indices. Dans un repère orthonormé quelconque $\{\hat{1}, \hat{2}, \hat{3}\}$, l'ellipsoïde s'écrit :

$$\frac{x^2}{n_{11}^2} + \frac{y^2}{n_{22}^2} + \frac{z^2}{n_{33}^2} + \frac{2xy}{n_{12}^2} + \frac{2xz}{n_{13}^2} + \frac{2yz}{n_{23}^2} = 1 \quad (1.39)$$

Lorsque le champ électrique extérieur $\vec{E}_0$ est appliqué, les coefficients n_{ij} se transforment en n'_{ij} et donc le nouvel ellipsoïde des indices s'écrit :

$$\frac{x^2}{n_{11}'^2} + \frac{y^2}{n_{22}'^2} + \frac{z^2}{n_{33}'^2} + \frac{2xy}{n_{12}'^2} + \frac{2xz}{n_{13}'^2} + \frac{2yz}{n_{23}'^2} = 1 \quad (1.40)$$

On peut écrire :

$$\frac{1}{n_{ij}'^2} = \frac{1}{n_{ij}^2} + \Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right) \quad (1.41)$$

Où $\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right)$ est une variation dépendant du champ appliqué $\vec{E}_0$.

Expérimentalement, ces variations induites sont petites, donc la déformation de cet ellipsoïde des indices l'est aussi. Il est donc possible d'écrire celle-ci comme une série de puissances du champ électrique $\vec{E}_0$ en s'arrêtant à un développement au deuxième ordre :

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right) = \sum_{k=1}^3 r_{ijk} E_{0k} + \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 S_{ijkl} E_{0k} E_{0l} \quad (1.42)$$

Les deux termes de cette équation représentent en fait deux effets différents. Le premier, correspondant au terme linéaire en champ est appelé effet Pockels (1893), tandis que le deuxième terme, quadratique, correspond à l'effet Kerr (1875) [10]. On parlera aussi de l'effet électro-optique linéaire pour l'effet Pockels et de l'effet électro-optique quadratique pour l'effet Kerr.

Les coefficients électro-optiques linéaires r_{ijk} forment un tenseur de rang 3. Ce tenseur $\underline{r}$ a 27 composantes a priori indépendantes. Cependant, nous savons que $n_{ij} = n_{ji}$, donc on peut en déduire que $r_{ijk} = r_{jik}$. Le tenseur électro-optique possède donc au maximum 18 composantes indépendantes.

De la même manière, le tenseur $\underline{S}$ composé des coefficients électro-optiques quadratiques S_{ijkl} , possède au maximum 36 éléments indépendants au lieu des 81 attendus.

1.3.4 L'effet Pockels

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'effet électro-optique linéaire, c'est à dire l'effet Pockels. Pour ce faire, nous allons tout d'abord introduire la notion de notation contractée pour le tenseur $\underline{r}$. En effet, nous avons vu dans le paragraphe précédent que $\underline{r}$ est un tenseur symétrique, et donc que $r_{ijk} = r_{jik}$. Le tenseur possède donc 18 composantes au lieu de 27 et peut se noter sous la forme d'une matrice 6×3 au lieu d'une matrice 9×3 [11]. Pour cela, on utilise la notation contractée pour le couple d'indice (ij) comme le montre le tableau 1.3.

Notation normale du couple i, j	Notation contractée du couple i, j	Notation normale du couple i, j	Notation contractée du couple i, j
$(\hat{1}, \hat{1})$	$= 1$	$(\hat{2}, \hat{3}) = (\hat{3}, \hat{2})$	$= 4$
$(\hat{2}, \hat{2})$	$= 2$	$(\hat{1}, \hat{3}) = (\hat{3}, \hat{1})$	$= 5$
$(\hat{3}, \hat{3})$	$= 3$	$(\hat{1}, \hat{2}) = (\hat{2}, \hat{1})$	$= 6$

TAB. 1.3 – Notation contractée

Ainsi, le tenseur électro-optique se trouve caractérisé par une matrice 6×3 , r_{ki} , avec i variant de 1 à 6 et $k = 1, 2, 3$ comme le montre le tableau 1.4.

Notation normale du tenseur $\underline{r}$	Notation contractée du tenseur $\underline{r}$
$\begin{pmatrix} r_{\hat{1}\hat{1}\hat{1}} & r_{\hat{1}\hat{1}\hat{2}} & r_{\hat{1}\hat{1}\hat{3}} \\ r_{\hat{2}\hat{2}\hat{1}} & r_{\hat{2}\hat{2}\hat{2}} & r_{\hat{2}\hat{2}\hat{3}} \\ r_{\hat{3}\hat{3}\hat{1}} & r_{\hat{3}\hat{3}\hat{2}} & r_{\hat{3}\hat{3}\hat{3}} \\ r_{\hat{3}\hat{2}\hat{1}} & r_{\hat{3}\hat{2}\hat{2}} & r_{\hat{3}\hat{2}\hat{3}} \\ r_{\hat{2}\hat{3}\hat{1}} & r_{\hat{2}\hat{3}\hat{2}} & r_{\hat{2}\hat{3}\hat{3}} \\ r_{\hat{3}\hat{1}\hat{1}} & r_{\hat{3}\hat{1}\hat{2}} & r_{\hat{3}\hat{1}\hat{3}} \\ r_{\hat{1}\hat{3}\hat{1}} & r_{\hat{1}\hat{3}\hat{2}} & r_{\hat{1}\hat{3}\hat{3}} \\ r_{\hat{2}\hat{1}\hat{1}} & r_{\hat{2}\hat{1}\hat{2}} & r_{\hat{2}\hat{1}\hat{3}} \\ r_{\hat{1}\hat{2}\hat{1}} & r_{\hat{1}\hat{2}\hat{2}} & r_{\hat{1}\hat{2}\hat{3}} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{pmatrix}$

TAB. 1.4 – Représentation des tenseurs $\underline{r}$

Le nombre de composantes indépendantes dans un tenseur $\underline{r}$ peut être considérablement réduit en fonction des propriétés de symétrie du matériau étudié. Dans le cas général, la structure du tenseur $\underline{r}$ reflète les propriétés de symétrie pour un matériau donné. En fonction du groupe de symétrie auquel appartient le cristal, les tenseurs électro-optiques possèdent plus ou moins

d'éléments indépendants ou nuls. Quelques exemples de tenseurs électro-optiques linéaires de matériaux usuels sont donnés dans le tableau 1.5, en fonction de leur groupe de symétrie.

Tétragonal : $\bar{4}2m$ ex : KDP	Trigonal : $3m$ ex : LiNbO ₃	Cubique : 23 ex : BGO,BSO
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{pmatrix}$

TAB. 1.5 – Exemples de tenseurs $\underline{r}$

Nous allons étudier la déformation de l'ellipsoïde des indices dans le cas où un champ électrique $\vec{E}_0$ est appliqué à un cristal électro-optique.

Dans le repère des axes principaux $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$, et sans perturbation, il est possible d'écrire :

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (1.43)$$

En appliquant un champ électrique $\vec{E}_0$, l'ellipsoïde des indices devient :

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} + \sum_i \sum_j \Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right) = 1 \quad (1.44)$$

Avec $\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right)$ la perturbation liée au champ électrique, qui peut s'écrire :

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right) = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} \\ E_{0z} \end{pmatrix} \quad (1.45)$$

L'équation de l'ellipsoïde des indices en présence d'un champ électrique $\vec{E}_0$ s'écrit donc, dans le système d'axes principaux :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{n_x^2} + \sum_k r_{1k} E_{0k}\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2} + \sum_k r_{2k} E_{0k}\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2} + \sum_k r_{3k} E_{0k}\right)z^2 \\ & + 2zy \sum_k r_{4k} E_{0k} + 2xz \sum_k r_{5k} E_{0k} + 2xy \sum_k r_{6k} E_{0k} = 1 \end{aligned} \quad (1.46)$$

On va maintenant prendre l'exemple d'un cristal de Niobate de Lithium LiNbO_3 , dont le tenseur électro-optique est explicité dans le tableau 1.5, auquel un champ $\vec{E}_0$ est appliqué suivant l'axe $\hat{z}$. En l'absence de champ, le Niobate de Lithium est un cristal uniaxe, d'indices principaux n_o et n_e , et son ellipsoïde des indices s'écrit donc :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1 \quad (1.47)$$

En appliquant le champ $\vec{E}_0$, celui ci devient :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_0\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_0\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_0\right)z^2 = 1 \quad (1.48)$$

L'ellipsoïde des indices obtenu l'est directement sous forme canonique, c'est à dire qu'il n'y a pas de termes croisés. Les axes optiques principaux restent donc les mêmes. Seuls les indices changent et deviennent :

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_x^2} &= \frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_0 \\ \frac{1}{n_y^2} &= \frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_0 \\ \frac{1}{n_z^2} &= \frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_0 \end{aligned} \quad (1.49)$$

Nous pouvons remarquer que $\frac{1}{n_x^2} = \frac{1}{n_y^2}$, donc le milieu reste uniaxe. De plus, les coefficients du tenseur électro-optique $\underline{r}$ sont très petits (de l'ordre du pm/V), la modification de l'indice l'est donc aussi. On peut donc approximer les nouveaux indices au moyen d'un développement limité au premier ordre :

$$\begin{aligned} n_x &= n_o - \frac{1}{2}n_o^3r_{13}E_0 \\ n_y &= n_o - \frac{1}{2}n_o^3r_{13}E_0 \\ n_z &= n_e - \frac{1}{2}n_e^3r_{33}E_0 \end{aligned} \quad (1.50)$$

Donc, pour une onde se propageant suivant $\hat{z}$, la biréfringence en présence d'un champ $\vec{E}_0$ suivant l'axe $\hat{z}$ est :

$$n_z - n_y = (n_e - n_o) - \frac{1}{2}(n_e^3r_{33} - n_o^3r_{13})E_0 \quad (1.51)$$

1.3.5 La modulation électro-optique

Dans le cas de la modulation externe, l'émetteur est constitué d'une source optique dont le courant d'injection n'est pas modulé, et d'un modulateur externe. Ces modulateurs peuvent utiliser des effets non-linéaires tels que l'effet acousto-optique ou l'effet électro-optique du premier ou second ordre [12].

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont consisté à contribuer à la caractérisation de couches minces de matériaux organiques, pour la réalisation à terme d'un modulateur électro-optique démonstrateur de type Mach Zender. Le schéma d'un modulateur de ce type est présenté sur la figure 1.13.

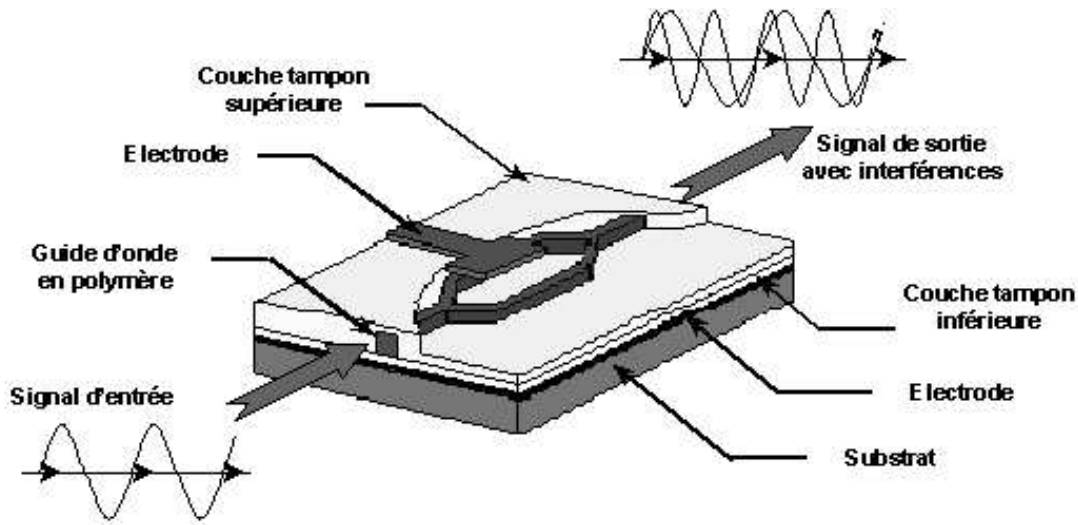


FIG. 1.13 – Schéma d'un modulateur de type Mach-Zender

Le principe physique utilisé par un modulateur électro-optique est la modification de l'indice de réfraction du matériau utilisé pour la réalisation de celui-ci, par application d'un champ électrique. Dans le cas où la variation d'indice est proportionnelle au champ appliqué, le modulateur utilise l'effet Pockels, que nous avons décrit au chapitre précédent.

Un modulateur est avant tout un guide d'onde réalisé avec un matériau électro-optiquement actif, auquel on applique un champ électrique. On a vu que l'effet électro-optique dépend des orientations du champ électrique et de la polarisation de la lumière par rapport aux axes cristallographiques du matériau, caractérisé par son tenseur électro-optique. Donc, il existe deux configurations envisageables pour appliquer le champ électrique [13].

Ces deux configurations sont :

- la configuration longitudinale, comme le montre la figure 1.14a). Sur cette figure, l'onde optique se propage suivant l'axe z . Dans cette configuration, le champ électrique est appliqué parallèlement à la direction de propagation de l'onde optique au moyen de deux électrodes transparentes. Cette configuration ne permet pas d'obtenir des champs électriques internes élevés (10^6V.m^{-1}), par conséquent, elle n'est pas adaptée à l'optique intégrée [6].
- la configuration transverse, comme le montre la figure 1.14b). Sur cette figure, l'onde

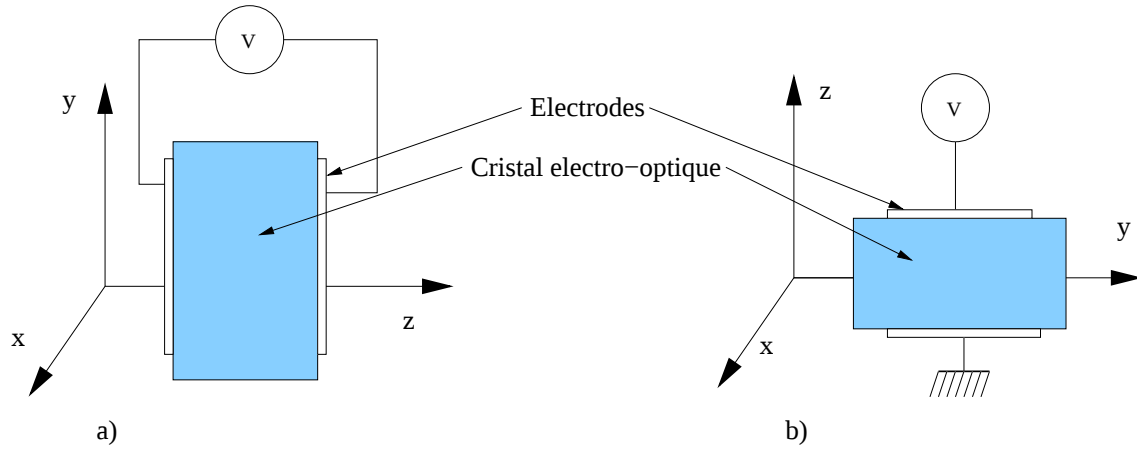


FIG. 1.14 – a) Configuration longitudinale b) Configuration transverse

optique se propage suivant l'axe y du cristal. Dans cette configuration, le champ électrique est appliqué perpendiculairement à la direction de propagation. Cette configuration permet d'avoir des tensions de commande faibles et, de plus, facilite le raccordement à la fibre optique, car il n'y a pas d'électrode transparente à traverser.

La modification de l'indice de réfraction d'un matériau au moyen de l'effet électro-optique a pour conséquence de faire varier la phase de l'onde guidée par celui-ci. Le champ électrique appliqué change l'indice de réfraction dans la direction du champ, il se crée un retard variable de l'onde optique.

Prenons le cas d'un cristal de Niobate de Lithium ($LiNbO_3$). L'onde optique se propage, comme dans la figure 1.14b), suivant l'axe y , c'est à dire suivant un axe ordinaire du cristal. Afin de profiter du fort coefficient électro-optique r_{33} du Niobate de Lithium ($r_{33} \approx 30.8 pm.V^{-1}$), on va polariser l'onde suivant l'axe z (onde TM). Le champ électrique appliqué sera, lui aussi, suivant cet axe.

Le déphasage subi par le mode TM de l'onde guidée est, pour un champ électrique appliqué suivant z :

$$\delta\Phi_{TM} = \frac{2\pi\Delta n_{eff}L}{\lambda} \quad (1.52)$$

Où n_{eff} est l'indice effectif associé à la propagation de l'onde guidée. Par conséquent, il est, dans le cas étudié, très proche de n_e , indice extraordinaire du cristal. On va appeler L la longueur des électrodes à la longueur d'onde λ et d la distance entre les deux électrodes.

En considérant que le champ E_z appliqué est uniforme, il a une valeur égale à V/d , donc,

d'après l'équation 1.50, il est possible d'écrire :

$$\Delta n_{eff} = \frac{1}{2} \frac{V}{d} r_{33} n_{eff}^3 \quad (1.53)$$

Donc :

$$\delta \Phi_{TM} = \frac{\pi L V}{\lambda d} r_{33} n_{eff}^3 \quad (1.54)$$

L'expression de la tension de commande V_π à appliquer pour que le déphasage soit égal à π est :

$$V_\pi = \frac{\lambda d}{n_{eff}^3 r_{33} L} \quad (1.55)$$

L'inconvénient de ce type de structure est qu'il faut absolument contrôler l'état de la polarisation d'entrée (TM) de l'onde injectée, car le champ électrique appliqué provoque aussi un retard de phase pour l'onde TE [14], au moyen du coefficient r_{13} ($\approx 8.6 pm.V^{-1}$). L'équation 1.50 nous donne, pour le déphasage de l'onde TE :

$$\delta \Phi_{TE} = \frac{\pi L V}{\lambda d} r_{13} n_o^3 \quad (1.56)$$

Et :

$$V_\pi = \frac{\lambda d}{n_o^3 r_{13} L} \quad (1.57)$$

Où n_o est l'indice ordinaire du cristal.

Dans le cas du modulateur de Mach-Zender (figure 1.13), seul l'un des deux bras de l'interferomètre est soumis à une tension V , ce qui entraîne un déphasage $\delta \Phi$ entre les deux faisceaux. Suivant la tension de contrôle V appliquée, les deux faisceaux interfèrent de manière constructive (c'est à dire que toute la puissance est disponible en sortie) ou destructive (aucune lumière ne sort du dispositif). Entre ces deux états extrêmes, il est possible, en jouant sur la tension de contrôle, d'obtenir tous les états intermédiaires. On obtient donc bien une modulation d'intensité de la lumière.

Dans le but d'obtenir un V_π inférieur, un modulateur peut être conçu en configuration "push-pull". Dans ce cas, des électrodes vont être placées sur les deux bras du modulateur. Pendant le fonctionnement, une tension positive sera appliquée sur un des bras du modulateur tandis qu'une tension négative sera appliquée sur l'autre bras. Il en résultera un V_π divisé par deux par rapport à la configuration à une seule électrode.

1.4 Conclusion

L'essor des télécommunications et de l'informatique a entraîné des exigences croissantes en matière de vitesse et de volume d'informations à délivrer et à traiter. Pour répondre à ces be-

soins, le remplacement de l'électronique par la photonique semble être une solution. Ce dernier point est à l'origine du développement important de nouveaux types de composants. Permettant la modulation externe de faisceaux laser, les modulateurs électro-optiques utilisant l'effet Pockels sont des composants clés dans le développement de chaînes de transmissions optiques.

Ces composants existent déjà, ils sont réalisés à partir de cristaux inorganiques tels le dihydrogénophosphate de potassium (KDP), le titanate de baryum (BaTiO_3) ou le Niobate de Lithium (LiNbO_3). Cependant, ces cristaux inorganiques sont difficiles à faire croître et à mettre en oeuvre. C'est pourquoi les matériaux organiques, possédant d'excellentes propriétés mécaniques et dont la manipulation est facile, se présentent comme des candidats possédant un bon potentiel pour la fabrication de tels composants.

L'effet Pockels utilisé pour la réalisation de modulateurs électro-optiques est un effet non-linéaire du second ordre. L'optique non-linéaire a connu un développement accéléré ces dernières années, lié aux innombrables possibilités qu'offre ce domaine : réalisation de lasers, traitement d'images, amplificateurs à fibre optique... L'étude de matériaux polymères pour l'optique non-linéaire d'ordre deux a nécessité la mise en place d'un dispositif spécifique : un dispositif de génération de seconde harmonique en configuration franges de Makers, dont le principe de fonctionnement fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 2

La Génération de Seconde Harmonique (SHG)

Sommaire

2.1	Théorie de l'optique non-linéaire	32
2.1.1	Introduction	32
2.1.2	Origine des phénomènes non-linéaires	33
2.1.3	Caractéristiques et propriétés du tenseur de susceptibilité non-linéaire	37
2.1.4	Propagation d'une onde dans un milieu induisant des non-linéarités optiques	42
2.2	La génération de seconde harmonique : Obtention des franges de Makers	44
2.2.1	Propagation des ondes de fréquences ω et 2ω à l'intérieur du matériau non-linéaire	45
2.2.2	Calcul de l'onde liée	47
2.2.3	Calcul de l'intensité de seconde harmonique transmise à l'air en sortie du matériau non-linéaire	48
2.2.4	Observation des franges de Makers	48
2.3	Dispositif expérimental de génération de seconde harmonique	50
2.3.1	Introduction	50
2.3.2	Montage expérimental	51
2.3.3	Validation expérimentale	53
2.4	Conclusion	55

2.1 Théorie de l'optique non-linéaire

2.1.1 Introduction

Le développement de l'optique non-linéaire est lié à celui des lasers. En effet, les lasers (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiations) sont des sources de lumière cohérentes, fortement monochromatiques, émettant des faisceaux de forte intensité faiblement divergents. Ces caractéristiques permettent de concentrer de fortes énergies lumineuses sur de faibles surfaces.

La réponse d'un milieu lorsqu'une onde électromagnétique le traverse provient de la déformation de la distribution de charges à l'équilibre par ce champ électrique appliqué, créant ainsi des dipôles induits. En optique linéaire, on considère que la polarisation résultant de ces dipôles induits est proportionnelle à l'amplitude du champ électrique de l'onde incidente, et que cette polarisation induite modifie le champ électrique se propageant. Cette approximation linéaire n'est valable que dans le cas où les amplitudes des champs incidents sont très inférieures à celle du champ électrique qui assure la cohésion entre les électrons et les atomes ou molécules constituant le milieu. Depuis l'avènement du laser, cette approximation n'est plus toujours justifiée, puisque celui-ci permet d'atteindre des densités d'énergie élevées.

Dans le cas de l'optique linéaire, la réponse d'un milieu à une perturbation électromagnétique, c'est à dire la polarisation $\vec{P}$ induite dans celui-ci, est directement proportionnelle à l'amplitude du champ incident ; il en va autrement si on ne néglige plus les non-linéarités de la réponse. En effet, le dipôle induit s'exprime dans ce cas-là en un développement en série de puissances du champ électrique perturbateur (équation 2.1), comme nous allons le démontrer plus loin. De telles non-linéarités étaient connues depuis un siècle environ à des fréquences plus basses. A titre d'exemple, la relation non-linéaire entre le champ magnétique et l'induction $\vec{B} = \mu(\vec{H})\vec{H}$ dans les transformateurs ou les solénoïdes contenant du fer était connue. Théoriquement, de tels phénomènes optiques auraient pu être calculés, par exemple par Lorentz, lorsqu'il calcula la susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ en modélisant l'électron par un oscillateur harmonique. S'il avait tenu compte de phénomènes anharmonique dans son calcul, il aurait pu poser les bases théoriques de l'optique non-linéaire avec 50 ans d'avance. Cependant, il aurait fallu attendre l'apparition du laser pour observer expérimentalement de telles phénomènes.

$$\vec{P}(\vec{E}) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots \quad (2.1)$$

Les premiers effets lasers ont été observés en 1960 [15, 16]. Ces lasers étaient obtenus à partir de barreaux de rubis aux extrémités desquels on avait déposé une couche d'aluminium afin d'en faire un milieu amplificateur. L'inversion de population était réalisée à partir de flashes

électroniques. Ces lasers émettaient à une longueur d'onde de 694,3 nm. En fait, la théorie de ces émissions laser avait été développée par Schawlow et Townes [17] en 1958, et elle était basée sur les études menées sur les masers [18, 19]. Ces masers (Microwave ou Molecular Amplification by Stimulated Emission of Radiations) étaient l'équivalent du laser pour les micro-ondes.

Depuis l'avènement du laser, de nombreux effets non-linéaires ont été découverts [20]. La première observation de la Génération de Seconde Harmonique (SHG) fut réalisée en 1961 par Franken *et al* [21]. Cette observation fut faite à partir d'un laser à rubis émettant une impulsion d'une milliseconde d'une puissance d'environ 3 Joules à 694,3 nm et d'une lame de quartz, produisant ainsi par génération de seconde harmonique un rayonnement dépendant de la polarisation et de l'orientation à 347,2 nm. Consécutivement à cette observation, Bass *et al* réalisent la première génération de la fréquence somme à partir de lasers à rubis émettant à des longueurs d'ondes différentes [22]. L'année 1962 voit l'observation de la génération de troisième harmonique [23] et de l'amplification paramétrique [24]. A partir de 1963, des expériences sur les coefficients électro-optiques furent réalisées grâce à un dispositif utilisant un laser à gaz He-Ne [25, 26]. La théorie sur la diffusion Brillouin et Raman est développée en 1965 par Shen et Bloembergen [27].

De par la diversité de ces phénomènes, l'optique linéaire a trouvé des applications dans de nombreux secteurs variés. L'une des premières applications fut le stockage d'informations par holographie dans le niobate de lithium (LiNbO_3) [28]. Un autre exemple de domaine d'application utilisant l'optique non-linéaire est le traitement d'image en temps réel grâce au mélange à quatre ondes [29], en réalisant optiquement des convolutions et des corrélations d'objets, ou le développement de transistors bistables optiques basés sur l'effet Kerr [30]. Le développement des télécommunications optiques est intimement lié à celui de l'optique non-linéaire, puisque beaucoup de composants utilisent des effets non-linéaires : les modulateurs électro-optiques à partir de l'effet pockels comme nous l'avons précédemment cité dans le chapitre 1 [31, 32, 33, 34] ou les amplificateurs Raman à fibre optique, entre autres. Une autre application de l'optique non-linéaire est celle utilisée dans cette thèse avec la génération de seconde harmonique pour la caractérisation optique de matériaux [35, 36, 37, 38].

2.1.2 Origine des phénomènes non-linéaires

Lorsqu'un faisceau lumineux traverse un matériau, celui-ci entraîne l'oscillation des charges des atomes constituant celui-ci. Dans un matériau linéaire, le déplacement des charges est proportionnel à l'amplitude du champ électrique incident, les charges oscillant à la même fréquence que celle de la lumière incidente. Soit l'oscillation de ces charges produit de la lumière à cette même longueur d'onde, soit l'énergie est transférée en un mécanisme non-radiatif provoquant par exemple l'échauffement du matériau.

Dans un milieu non-linéaire, le déplacement des charges hors de leur équilibre est une fonction non-linéaire du champ électrique incident. Tous les matériaux peuvent répondre de manière non-linéaire à une excitation lumineuse, à condition que celle-ci soit suffisamment forte. La description complète des phénomènes de non-linéarités optiques se fait en utilisant des notions complexes de la mécanique quantique [39, 40]. Cependant, les caractéristiques de la réponse non-linéaire d'un matériau peuvent être explicitées en utilisant la mécanique classique grâce au modèle de l'oscillateur anharmonique, développé par Bloembergen [41, 42].

Prenons l'exemple d'un atome d'hydrogène. En l'absence de champ électrique externe, le centre de masse de l'électron coïncide avec le noyau atomique. Le couple proton-électron forme un dipôle électrique caractérisé par son moment électrique dipolaire :

$$\vec{p} = q \vec{r} \quad (2.2)$$

où q est la charge et r est le rayon atomique. Afin d'être en accord avec la mécanique quantique, il serait plus correct de dire que la probabilité de présence de l'électron autour du proton est symétrique, ce qui implique que l'atome d'hydrogène ne possède pas de moment dipolaire électrique permanent. Si l'atome est soumis à un champ électrique $\vec{E}$, ce moment dipolaire devient :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.3)$$

Ici α est la polarisabilité, soit la réponse de l'atome à l'action d'un champ électrique externe $\vec{E}$. Cet effet de distorsion sur l'orbite électronique par le champ $\vec{E}$ polarise l'atome et génère un moment dipolaire électrique induit dans la direction du champ, comme le montre la figure 2.1.

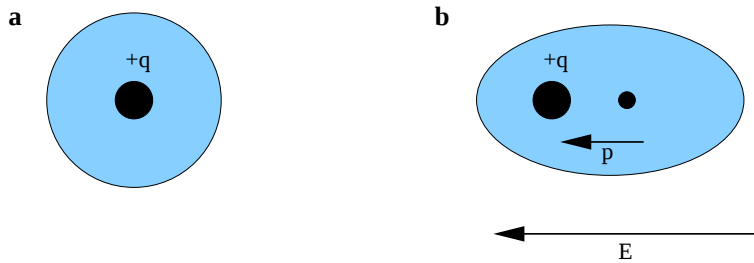


FIG. 2.1 – Atome d'hydrogène sans champ électrique extérieure (a) et avec (b)

Les grandeurs que sont la polarisabilité et le moment dipolaire électrique sont des grandeurs dites microscopiques, mais peuvent être appliquées à l'échelle macroscopique. Dans le cas de matière constituée de N atomes ou molécules par unité de volume, le moment dipolaire macroscopique est appelé polarisation et est défini par :

$$\vec{P} = N \vec{p} \quad (2.4)$$

Dans le modèle développé par Bloembergen, le matériau est constitué d'atomes représentés par un couple de particules chargées, ions positifs et électrons. Dans un métal, le lien qui unit ces particules entre elles est faible, donc sous application d'un champ électrique ou électromagnétique, les électrons se déplacent librement dans le matériau. Dans un matériau diélectrique, c'est-à-dire un matériau possédant une bande de valence et une bande de conduction, ces particules chargées sont fortement liées entre elles, même si cette liaison possède une certaine élasticité. On va donc modéliser ce couple de charges de la manière suivante : l'électron est assimilé à une particule de charge $-e$ et de masse m , reliée par une force de rappel Γ analogue à celle d'un ressort, à un noyau dont la masse est considérée infinie en comparaison de celle de l'électron, comme le montre la figure 2.2.

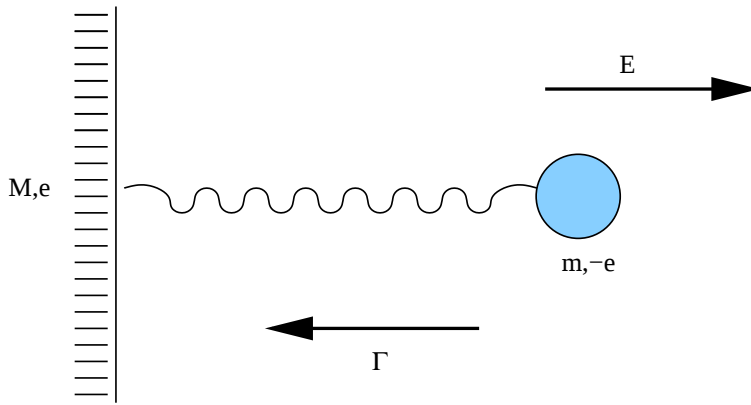


FIG. 2.2 – Modélisation du couple électron-noyau par un système oscillant

L'évolution de l'écart à l'équilibre x de l'électron par rapport au noyau. Sous de faibles champs, l'équation d'évolution de l'écart à l'équilibre s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial x}{\partial t} + \omega_a^2 x = -\frac{e}{m} E(t) \quad (2.5)$$

Ici, ω_a est la fréquence de résonance de l'électron, et Γ est le taux d'amortissement, soit la force de rappel exercée par le noyau sur l'électron.

De cet écart x dépend ce que l'on a appelé le moment dipolaire induit. Ces deux valeurs sont corrélées de la manière suivante :

$$\vec{p} = -ex \quad (2.6)$$

La polarisation induite dans le matériau peut s'écrire au moyen de la densité de dipôles par unité de volume N [43] :

$$\vec{P} = -Nex \quad (2.7)$$

L'équation 2.5 est résolue pour une perturbation électrique monochromatique de fréquence ω s'exprimant en notation complexe de la manière suivante :

$$E(t) = \frac{1}{2}(E e^{-i\omega t} + E^* e^{i\omega t}) \quad (2.8)$$

d'où le déplacement $x(t)$:

$$x(t) = -\frac{e}{m} \frac{E(t)}{(\omega_a^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} \quad (2.9)$$

Donc la polarisation induite peut s'écrire :

$$P = \frac{Ne^2}{m} \frac{E(t)}{(\omega_a^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} \quad (2.10)$$

En introduisant le coefficient dit de susceptibilité électrique linéaire $\chi^{(1)}$, qui représente l'aptitude du matériau à se polariser sous champ électrique, la polarisation s'écrit :

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.11)$$

Donc le coefficient de susceptibilité linéaire peut s'écrire :

$$\chi^{(1)} = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{E(t)}{(\omega_a^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega)} \quad (2.12)$$

Lorsque que la puissance appliquée dépasse un certain seuil, typiquement lorsque l'énergie appliquée par unité de surface approche l'énergie de cohésion atomique interne, ce qui est le cas avec les lasers, une perturbation apparait dans cette relation linéaire entre champ électrique appliqué et polarisation induite; le déplacement de l'électron autour du noyau atomique devient trop important pour que l'on néglige la nature quantique de l'influence qu'exerce sur lui le noyau. Afin de prendre en compte ces effets, il convient d'ajouter au terme linéaire défini par la force de rappel Γ des termes anharmoniques ($\zeta^{(n)} x^n$), de sorte que l'équation devient :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial x}{\partial t} + \omega_a^2 x + (\zeta^{(2)} x^2 + \zeta^{(3)} x^3 + \dots) = -\frac{e}{m} E(t) \quad (2.13)$$

L'équation 2.13 n'admet pas de solutions générales. Néanmoins, dans la mesure où ces termes non-linéaires restent faibles devant la contribution linéaire, il est possible d'approximer la solution $x(t)$ en effectuant un développement en puissance de E .

La résolution de cette équation va nous conduire à une expression de la polarisation induite du type :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.14)$$

Les coefficients $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$... sont les coefficients de susceptibilités non-linéaires d'ordre 2, 3, etc... Ces coefficients sont des tenseurs du deuxième, du troisième ordre, etc... Ces tenseurs

dépendent directement de la structure microscopique du matériau irradié et dépendent de la symétrie de ce matériau, et ce sont ces symétries qui permettent de simplifier ces tenseurs. La contribution des termes non-linéaires est décroissante à mesure que l'on avance dans les indices. Typiquement, on considère que la contribution des termes de degré supérieur à trois est négligeable. Quelques effets non-linéaires essentiels sont rassemblés dans le tableau 2.1.

Ordre	Tenseur	Phénomène	Applications
1	$\chi^{(1)}$	Absorption, émission linéaire, réfraction	Prisme, fibres optiques
2	$\chi^{(2)}(2\omega, \omega, \omega)$	Génération de seconde harmonique	Doubleurs de fréquence, autocorrélateur optique
2	$\chi^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \pm\omega_2)$	Transposition de fréquence (somme et différence)	Amplificateur paramétrique optique
2	$\chi^{(2)}(\omega_1, -\omega_2, \omega_3)$	Génération paramétrique	Oscillateur paramétrique optique
2	$\chi^{(2)}(0, \omega, -\omega)$	Rectification optique	Générateur de haute fréquence
2	$\chi^{(2)}(\omega, \omega, 0)$	Effet Pockels (électro-optique)	Modulateur et commutateur électro-optique
3	$\chi^{(3)}(3\omega, \omega, \omega, \omega)$	Génération de troisième harmonique	Spectroscopie, tripleurs de fréquence
3	$\chi^{(3)}(\omega_s, \omega_p, -\omega_p, \omega_s)$	Effet Kerr optique	Conjugaison de phase, bistabilité optique, solitons
3	$\chi^{(3)}(\omega, \omega, 0, 0)$	Effet Kerr	Modulation de la lumière

TAB. 2.1 – Principaux phénomènes non-linéaires et leurs applications

2.1.3 Caractéristiques et propriétés du tenseur de susceptibilité non-linéaire

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux phénomènes non-linéaires suivants : les phénomènes non-linéaires d'ordre 2 et plus particulièrement aux caractéristiques du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2.

De manière générale, la polarisation de second ordre peut s'exprimer :

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_3) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) \vec{E}_1(\omega_1) \vec{E}_2(\omega_2) \quad (2.15)$$

Dans un référentiel cartésien (x, y, z) , une composante de la polarisation de second ordre selon x s'exprime alors :

$$P_x^{(2)}(\omega_3) = \sum \epsilon_0 \chi_{xyz}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_{1y}(\omega_1) E_{2z}(\omega_2) \quad (2.16)$$

Où $\chi_{xyz}^{(2)}$ est le tenseur de susceptibilité dans le référentiel (x, y, z) . La fréquence d'oscillation ω_3 de la réponse est telle que :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 \quad (2.17)$$

Ce tenseur de susceptibilité, qui permet entre autre de faire le lien entre la réponse microscopique et certaines lois macroscopiques, est un tenseur d'ordre 3 constitué de 27 composantes :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} & \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} & \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zyx}^{(2)} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

La polarisation de second ordre s'exprime de la manière suivante :

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_3) = \begin{pmatrix} P_x^{(2)}(\omega_3) \\ P_y^{(2)}(\omega_3) \\ P_z^{(2)}(\omega_3) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3) \begin{pmatrix} E_{1x}^{(2)}(\omega_1) E_{2x}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1y}^{(2)}(\omega_1) E_{2y}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1z}^{(2)}(\omega_1) E_{2z}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1y}^{(2)}(\omega_1) E_{2z}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1z}^{(2)}(\omega_1) E_{2y}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1x}^{(2)}(\omega_1) E_{2z}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1z}^{(2)}(\omega_1) E_{2x}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1x}^{(2)}(\omega_1) E_{2y}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1y}^{(2)}(\omega_1) E_{2x}^{(2)}(\omega_2) \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Les propriétés fondamentales de la susceptibilité et les propriétés structurales du milieu étudié vont permettre de simplifier certaines composantes de ce tenseur. En effet, nous allons constater qu'en développant les symétries du système, le tenseur de susceptibilité va pouvoir se réduire à quelques composantes non nulles et indépendantes.

La symétrie de permutation intrinsèque

La symétrie de permutation intrinsèque implique que le tenseur $\chi_{xyz}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ est invariant sous les permutations des couples d'indices y et z , ω_1 et ω_2 . En effet, la permutation des

composantes E_y et E_z , qui jouent le même rôle dans l'équation 2.16, n'influe pas sur la valeur numérique de la polarisation de second ordre. Ceci se traduit par l'égalité suivante :

$$\chi_{xyz}^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) = \chi_{xzy}^{(2)}(\omega_3; \omega_2, \omega_1) \quad (2.20)$$

Cette symétrie partielle introduit 9 relations entre les 27 composantes du tenseur $\chi^{(2)}$. Celui-ci aura par conséquent 18 composantes indépendantes :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} = \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} = \chi_{xyx}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yxz}^{(2)} = \chi_{yzx}^{(2)} & \chi_{yxy}^{(2)} = \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zyy}^{(2)} & \chi_{zzz}^{(2)} & \chi_{zyz}^{(2)} = \chi_{zzy}^{(2)} & \chi_{zxz}^{(2)} = \chi_{zzx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} = \chi_{zyx}^{(2)} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Et donc, la polarisation de second ordre s'écrira :

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)}(\omega_3) \\ P_y^{(2)}(\omega_3) \\ P_z^{(2)}(\omega_3) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3) \begin{pmatrix} E_{1x}^{(2)}(\omega_1) E_{2x}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1y}^{(2)}(\omega_1) E_{2y}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1z}^{(2)}(\omega_1) E_{2z}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1y}^{(2)}(\omega_1) E_{2z}^{(2)}(\omega_2) + E_{1z}^{(2)}(\omega_1) E_{2y}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1x}^{(2)}(\omega_1) E_{2z}^{(2)}(\omega_2) + E_{1z}^{(2)}(\omega_1) E_{2x}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1x}^{(2)}(\omega_1) E_{2y}^{(2)}(\omega_2) + E_{1y}^{(2)}(\omega_1) E_{2x}^{(2)}(\omega_2) \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

La réduction conditionnelle du tenseur non-linéaire

Lorsque la non-linéarité décrite est telle que les pulsations considérées ω_3 , ω_1 et ω_2 sont toutes éloignées des pulsations propres du système, le tenseur $\chi^{(2)}$ est considéré indépendant vis-à-vis de la fréquence. Dans ce cas, 5 relations d'égalité relient les 6 composantes ayant leur trois indices différents, et 12 relations celles ayant deux indices identiques :

$$\begin{aligned} \chi_{xyz}^{(2)} &= \chi_{zyx}^{(2)} = \chi_{yzx}^{(2)} = \chi_{yxz}^{(2)} = \chi_{xzy}^{(2)} = \chi_{xxz}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} &= \chi_{xyx}^{(2)} = \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yzz}^{(2)} &= \chi_{zyz}^{(2)} = \chi_{zzz}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} &= \chi_{xzx}^{(2)} = \chi_{xxx}^{(2)} \\ \chi_{xzz}^{(2)} &= \chi_{zxz}^{(2)} = \chi_{zzx}^{(2)} \\ \chi_{zyy}^{(2)} &= \chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} \\ \chi_{xyy}^{(2)} &= \chi_{yxy}^{(2)} = \chi_{yyx}^{(2)} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Le tenseur n'a plus que 10 composantes indépendantes. Cette réduction, de nature conditionnelle, est appelée symétrie de Kleinman [44, 45].

La symétrie d'inversion

La symétrie d'inversion est une symétrie intéressante puisqu'elle permet d'éliminer directement les milieux dans lesquels les processus du second ordre ne peuvent avoir lieu.

Considérons deux ondes électromagnétiques incidentes sur un milieu possédant une symétrie de centre :

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_3) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) \vec{E}_1(\omega_1) \vec{E}_2(\omega_2) \quad (2.24)$$

Puisque le milieu possède une symétrie de centre, le tenseur $\chi^{(2)}$ reste le même si les ondes incidentes parcourent le chemin inverse, et donc il est possible d'écrire :

$$-\vec{P}^{(2)}(\omega_3) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) (-\vec{E}_1(\omega_1)) (-\vec{E}_2(\omega_2)) \quad (2.25)$$

et donc :

$$\vec{P}^{(2)}(\omega_3) = -\vec{P}^{(2)}(\omega_3) \quad (2.26)$$

Ceci n'est possible que si le tenseur de susceptibilité est nul et implique que les processus d'ordre pair ($\chi^{(2)}, \chi^{(4)}, \dots$) sont impossibles dans les milieux centrosymétriques.

Réduction du tenseur due à la symétrie du système étudié

En plus des éventuelles simplifications énoncées précédemment, il existe une importante réduction liée à la symétrie du système étudié. Cette réduction est due au fait que chaque composante du tenseur doit rester invariante sous l'action de chaque élément de symétrie caractérisant l'objet, microscopique ou macroscopique, étudié [46]. La propriété physique décrite a, au moins, la symétrie caractérisant l'objet étudié. Les propriétés des systèmes sont classées par la théorie des groupes. Le tableau 2.3 récapitule les éléments non nuls des tenseurs de susceptibilité d'ordre deux de différents groupes cristallins.

Différentes notations du tenseur de susceptibilité

La propriété de symétrie intrinsèque du tenseur de susceptibilité d'ordre 2 implique que :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} \quad \forall i \quad (2.27)$$

Il apparaît que le couple (j, k) forme un tout et donc nous pouvons le contracter en un seul indice et appliquer la notation matricielle de Voigt [11] :

$$\begin{array}{lll} (x,x) \longrightarrow 1 & (y,y) \longrightarrow 2 & (z,z) \longrightarrow 3 \\ (y,z)=(z,y) \longrightarrow 4 & (x,z)=(z,x) \longrightarrow 5 & (x,y)=(y,x) \longrightarrow 6 \end{array} \quad (2.28)$$

Classe de symétrie	Eléments non nuls du tenseur $\chi^{(2)}$
Biaxial	
Triclinic	
$C_1(1)$	Les 27 éléments sont indépendants et non nuls
Monoclinic	
$C_2(2)$	$xyz, xzy, xxz, xzx, yyz, yzy, yxz, yzx, zxx, zyy, zzz, zxy, zyx$
$C_s(m)$	$xxx, xyy, xzz, xxy, xyx, yxx, yyy, yzz, yxy, yyx, zyz, zzy, zxz, zzx$
Orthorhombic	
$C_{2v}(mm2)$	$xzx, xxz, yyz, yzy, zxx, zyy, zzz$
$D_2(222)$	$xyz, xzy, yzx, yxz, zxy, zyx$
Uniaxial	
Tetragonal	
$C_4(4)$	$xyz = -yxz, xzy = -yzx, xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zxy = zyx, zzz$
$S_4(\bar{4})$	$xyz = yxz, xzy = yzx, xzx = -yzy, xxz = -yyz, zxx = zyy, zxy = zyx$
$D_4(422)$	$xyz = -yxz, xzy = -yzx, zxy = -zyx$
$C_{4v}(4mm)$	$xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zzz$
$D_{2d}(\bar{4}2m)$	$xyz = yxz, xzy = yzx, zxy = zyx$
Hexagonal	
$C_6(6)$	$xyz = -yxz, xzy = -yzx, xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zxy = -zyx, zzz$
$C_{3h}(\bar{6})$	$xxx = -xyy = -yxy = -yyx, yyy = -yxx = -xyx = -xxy$
$D_6(622)$	$xyz = -yxz, xzy = -yzx, zxy = -zyx$
$C_{6v}(6mm)$	$xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zzz$
$D_{3h}(\bar{6}2m)$	$yyy = -yxx = -xxy = -xyx$
Trigonal	
$C_3(3)$	$xxx = -xyy = -yyx = -yxy, xyz = -yxz, xzy = -yzx, xzx = yzy, xxz = yyz$ $yyy = -yxx = -xxy = -xyx, zxx = zyy, zzz, zxy = -zyx$
$D_3(32)$	$xxx = -xyy = -yyx = -yxy, xyz = -yxz, xzy = -yzx, zxy = -zyx$
$C_{3v}(3m)$	$yyy = -yxx = -xxy = -xyx, xzx = yzy, xxz = yyz, zxx = zyy, zzz$
Anaxial	
Cubic	
$T(23), T_d(\bar{4}3m)$	$xyz = xzy = yzx = yxz = zxy = zyx$
$O(432)$	$xyz = -xzy = yzx = -yxz = zxy = -zyx$

 TAB. 2.3 – Coefficients non nuls $\chi^{(2)}$ en fonction du groupe cristallin

et pour l'indice i :

$$x \longrightarrow 1 \quad y \longrightarrow 2 \quad z \longrightarrow 3 \quad (2.29)$$

De façon générale, pour la fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, la polarisation non-linéaire s'écrit toujours sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)}(\omega_3) \\ P_y^{(2)}(\omega_3) \\ P_z^{(2)}(\omega_3) \end{pmatrix} = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_3) \begin{pmatrix} E_{1x}^{(2)}(\omega_1)E_{2x}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1y}^{(2)}(\omega_1)E_{2y}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1z}^{(2)}(\omega_1)E_{2z}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1y}^{(2)}(\omega_1)E_{2z}^{(2)}(\omega_2) + E_{1z}^{(2)}(\omega_1)E_{2y}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1x}^{(2)}(\omega_1)E_{2z}^{(2)}(\omega_2) + E_{1z}^{(2)}(\omega_1)E_{2x}^{(2)}(\omega_2) \\ E_{1x}^{(2)}(\omega_1)E_{2y}^{(2)}(\omega_2) + E_{1y}^{(2)}(\omega_1)E_{2x}^{(2)}(\omega_2) \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

mais avec le tenseur de susceptibilité d'ordre 2 suivant :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(2)} & \chi_{12}^{(2)} & \chi_{13}^{(2)} & \chi_{14}^{(2)} & \chi_{15}^{(2)} & \chi_{16}^{(2)} \\ \chi_{21}^{(2)} & \chi_{22}^{(2)} & \chi_{23}^{(2)} & \chi_{24}^{(2)} & \chi_{25}^{(2)} & \chi_{26}^{(2)} \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & \chi_{34}^{(2)} & \chi_{35}^{(2)} & \chi_{36}^{(2)} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

Dans ces expressions, les amplitudes mises en jeu sont des amplitudes complexes. Dans la littérature, la constante ϵ_0 est souvent intégrée dans le tenseur et les éléments sont alors appelés d_{ijk} .

2.1.4 Propagation d'une onde dans un milieu induisant des non-linéarités optiques

Comme nous l'avons vu, l'optique classique repose sur une théorie linéaire dans laquelle le principe de superposition s'applique : la réponse d'un matériau à plusieurs excitations est une combinaison linéaire des réponses relatives à chacune des excitations élémentaires. Ce principe est valable tant que les champs appliqués $\vec{E}$ sont de faible intensité devant les champs caractéristiques du milieu matériel (champ intra-atomiques). Dans ce cas, la polarisation $\vec{P}$, résultant des dipôles induits par la perturbation, varie linéairement avec $\vec{E}$ et on peut écrire :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (2.32)$$

Dans ce cas, l'induction électrique $\vec{D}$, somme de la polarisation induite dans le milieu et de celle imposée par le champ incident $\vec{E}$, s'exprime :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (2.33)$$

où $\epsilon_r = 1 + \chi^{(1)}$ est le tenseur diélectrique réduit.

Cependant, ceci n'est plus valable si le champ $\vec{E}$ est de forte intensité, c'est-à-dire si celle-ci est du même ordre que l'intensité de cohésion des charges du milieu étudié. Pour avoir une idée des valeurs de champ électrique qu'il faut mettre en jeu pour obtenir des effets non-linéaires observables, il faut comparer l'amplitude des champs optiques appliqués au matériau avec celle d'un champ caractéristique de ce dernier. Puisque dans l'interaction lumière-matière, le champ de liaison "noyau-électron périphérique" est un de ces champs caractéristiques du matériau, prenons l'exemple du champ électrique atomique qui lie l'électron au noyau de l'atome d'hydrogène de "rayon" $a = 5.10^{-11}m$:

$$E_{at} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a^2} \approx 5.10^{11} V.m^{-1} \quad (2.34)$$

Si ce résultat est comparé à une source laser de puissance de 10 kW focalisée sur une surface de rayon $10\mu m$, un champ de $10^8 V.m^{-1}$ est obtenu, ce qui n'est plus négligeable devant le champ atomique. Il est donc impératif tenir compte de la polarisation non-linéaire.

En tenant compte des non-linéarités causées par un champ $\vec{E}$, la polarisation non-linéaire peut s'écrire, comme démontré auparavant :

$$\vec{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots) = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} \quad (2.35)$$

où $\vec{P}^L = \epsilon_0\chi^{(1)}\vec{E}$ et avec $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ les tenseurs non-linéaires de second et de troisième ordre.

La polarisation $\vec{P}$ apparaît donc comme la somme d'une polarisation linéaire $\vec{P}^L$ et d'une polarisation non-linéaire $\vec{P}^{NL}$ regroupant les termes non-linéaires, dont la présence va induire des termes de fréquences différentes si une onde de fréquence ω ou plusieurs ondes de fréquences $\omega_1, \omega_2, \dots$, interagissent dans le milieu matériel.

L'optique linéaire néglige ces termes sauf dans le cas des effets électro-optiques du premier ordre (effet Pockels) ou du deuxième ordre (effet Kerr), où les champs en présence sont de faible fréquence devant les fréquences optiques.

Afin de déterminer l'équation de propagation d'une onde dans un milieu induisant des non-linéarités optiques (nous appellerons dans la suite ce type de milieu un milieu non-linéaire), nous allons introduire la polarisation non-linéaire dans les équations de Maxwell. Cette polarisation non-linéaire va apparaître comme un terme source dans l'équation de propagation des champs.

En effet, l'induction électrique dans un milieu induisant des non-linéaire va s'écrire :

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} \quad (2.36)$$

Le milieu optique est considéré non-magnétique, et donc :

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.37)$$

Les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{B} &= 0 & \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \vec{D} &= 0 & \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \end{aligned} \quad (2.38)$$

En injectant l'expression de l'induction électrique dans les équations de Maxwell, on obtient :

$$\operatorname{rot}(\operatorname{rot} \vec{E}) = -\epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^L}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.39)$$

avec l'égalité suivante :

$$\operatorname{rot}(\operatorname{rot} \vec{E}) = \operatorname{grad}(\operatorname{div} \vec{E}) - \Delta \vec{E} \quad (2.40)$$

Or, $\vec{P}^L = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}$, $c^2 \mu_0 \epsilon_0 = 1$ et $\epsilon_r = 1 + \chi^{(1)}$, donc on peut écrire :

$$\Delta \vec{E} - \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.41)$$

L'équation 2.41 est l'équation de propagation en milieu non-linéaire. Le terme de polarisation non-linéaire $\vec{P}^{NL}$ y apparaît bien comme un terme source.

2.2 La génération de seconde harmonique : Obtention des franges de Makers

La génération de seconde harmonique fut le premier effet non-linéaire observé expérimentalement et étudié [21, 47]. En effet, en injectant un faisceau laser issu d'un laser à rubis ($\lambda = 694,3 \text{ nm}$), un faisceau ultraviolet à la fréquence double ($\lambda = 347,1 \text{ nm}$) fut détecté. L'interprétation physique de ce phénomène est simple : une onde optique intense à la fréquence ω traverse un milieu non-linéaire et interagit avec elle-même, générant une polarisation $\vec{P}(\omega + \omega)$ qui va rayonner à la fréquence double. La théorie développée ci-dessous explique succinctement le fonctionnement de notre dispositif expérimental, basé sur la technique des franges de Makers [48], dont la première explication théorique a été développée par Jerphagnon et Kurtz [49].

2.2.1 Propagation des ondes de fréquences ω et 2ω à l'intérieur du matériau non-linéaire

Nous allons considérer un problème possédant la géométrie indiquée sur la figure 2.3. Une onde de pulsation ω se propage dans l'air et est incidente sur la couche de matériau non linéaire avec l'angle θ . Nous allons décrire les ondes se propageant dans les différents milieux.

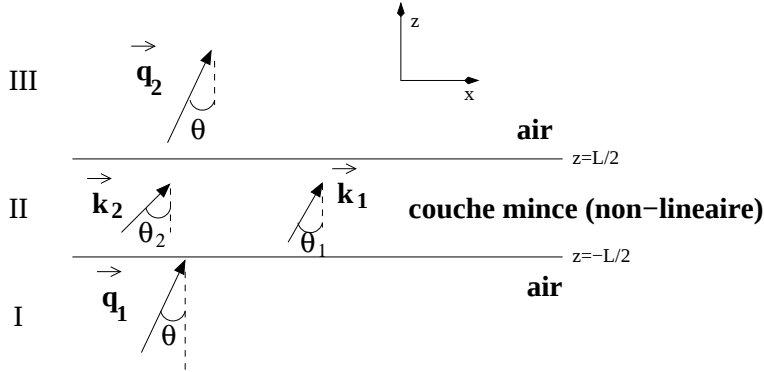


FIG. 2.3 – Les trois couches composant le système de Génération de Seconde Harmonique

Dans le milieu I, milieu isotrope d'indice 1, se propage le champ électrique de l'onde incidente fondamentale de pulsation ω . On va considérer que cette onde d'amplitude E_1 est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. On peut donc l'écrire de la manière suivante :

$$\vec{E}_1 = E_1 e^{i(\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} (0, 1, 0) \quad (2.42)$$

avec le vecteur d'onde suivant :

$$\vec{q}_1 = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(\theta), 0, \cos(\theta)) \quad (2.43)$$

Du fait de la présence d'une polarisation non-linéaire dans la couche de matériau non-linéaire, il y a une onde réfléchie de seconde harmonique dans l'air à la pulsation 2ω :

$$\vec{E}_{2a} = \text{Re} e^{i(\vec{q}_2 \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} (0, 1, 0) \quad (2.44)$$

Avec le vecteur d'onde suivant :

$$\vec{q}_2 = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(\theta), 0, -\cos(\theta)) \quad (2.45)$$

Dans le milieu II , milieu non-linéaire d'indice n_ω et $n_{2\omega}$, le champ électrique transmis à la fréquence ω s'écrit :

$$\vec{E}_1^t = E_1^t e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} (0, 1, 0) \quad (2.46)$$

avec le vecteur d'onde :

$$\vec{k}_1 = \frac{2\pi n_\omega}{\lambda} (\sin(\theta_1), 0, \cos(\theta_1)) \quad (2.47)$$

La relation entre E_1 et E_1^t est régie par les coefficients de Fresnel :

$$E_1^t = t E_1 = \frac{2 \cos(\theta)}{n_\omega \cos(\theta_1) + \cos(\theta)} E_1 \quad (2.48)$$

La relation entre $\vec{k}_1$ et $\vec{q}_1$ est régie par les lois de Descartes, en particulier :

$$n_\omega \sin(\theta_1) = \sin(\theta) \quad (2.49)$$

La propagation de cette onde à l'intérieur du matériau va induire une oscillation cohérente des dipôles du milieu considéré. Ce phénomène entraîne la création d'une polarisation macroscopique non-linéaire, comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents.

L'onde de seconde harmonique se propageant dans le milieu doit répondre à l'équation de propagation d'une onde dans un milieu non-linéaire, c'est à dire :

$$\text{rot}(\text{rot}(\vec{E}_2)) - \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 n_{2\omega}^2 \vec{E}_2 = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{1}{\epsilon_0} \vec{P}^{NL} \quad (2.50)$$

L'onde de seconde harmonique se propageant dans le milieu non-linéaire peut donc se décomposer en deux ondes :

– l'une solution de l'équation homogène, appelée onde libre, qui peut s'écrire :

$$\vec{E}_{2l} = E_{2l} e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - 2\omega t)} (0, 1, 0) \quad (2.51)$$

avec le vecteur d'onde :

$$\vec{k}_2 = \frac{2n_{2\omega}\omega}{c} (\sin(\theta_2), 0, \cos(\theta_2)) \quad (2.52)$$

et avec toujours :

$$n_\omega \sin(\theta_1) = \sin(\theta) = n_{2\omega} \sin(\theta_2) \quad (2.53)$$

Cette onde libre se propage à la pulsation 2ω avec la vitesse de propagation $v_l = \frac{c}{n_{2\omega}}$.

- l'autre est une solution de l'équation particulière de l'équation inhomogène, appelée onde liée (bound wave), et qui peut s'écrire :

$$\vec{E}_{2b} = \vec{e}_b e^{i(\vec{k}_b \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (2.54)$$

Avec :

$$\vec{k}_b = 2\vec{k}_1 = \frac{2n_\omega\omega}{c}(\sin(\theta_1), 0, \cos(\theta_1)) \quad (2.55)$$

Cette onde liée, autrement appelée onde forcée, se propage à la pulsation 2ω avec la vitesse de propagation $v_b = \frac{c}{n_\omega}$, égale à la vitesse de propagation de l'onde pompe à la pulsation ω .

La vitesse de l'onde libre est donc différente de la vitesse de l'onde liée. Les deux ondes, libre et liée, vont donc interférer tout au long de la traversée du matériau non-linéaire. La condition d'accord de phase sera réalisée lorsque les deux ondes libre et forcée seront synchronisées en phase afin d'optimiser le transfert d'énergie vers l'onde de seconde harmonique ou onde libre.

Donc, l'onde de seconde harmonique se propageant dans le milieu non linéaire peut s'écrire :

$$\vec{E}_{2NL} = \vec{E}_{2b} + \vec{E}_{2l} = \vec{e}_b e^{i(\vec{k}_b \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + E_{2l} e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - 2\omega t)}(0, 1, 0) \quad (2.56)$$

Dans le milieu 3 (air), l'onde de seconde harmonique issue du milieu non-linéaire, polarisée dans la même direction que l'onde pompe, peut s'écrire :

$$\vec{E}_{2t} = T e^{i(\vec{q}_2 \cdot (\vec{r} - \frac{L}{2} \cdot \vec{z}) - 2\omega t)}(0, 1, 0) \quad (2.57)$$

avec le vecteur d'onde :

$$\vec{q}_2 = \frac{2\omega}{c}(\sin(\theta), 0, \cos(\theta)) \quad (2.58)$$

2.2.2 Calcul de l'onde liée

L'onde liée est la solution particulière de l'équation inhomogène suivante :

$$\text{rot}(\text{rot}(\vec{E}_{2b})) - \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 n_{2\omega}^2 \vec{E}_{2b} = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{1}{\epsilon_0} \vec{P}^{NL} \quad (2.59)$$

La polarisation macroscopique non-linéaire peut s'écrire de la manière suivante :

$$\vec{P}^{NL} = \vec{P}_b^{NL} e^{2i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} = \vec{P}_b^{NL} e^{i(\vec{k}_b \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (2.60)$$

Donc, en développant l'équation 2.59, on obtient :

$$\left(\frac{2\omega n_\omega}{c}\right)^2 e_{by} - \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 n_{2\omega}^2 e_{by} = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{1}{\epsilon_0} P_{by}^{NL} \quad (2.61)$$

Donc :

$$\vec{e}_b = \frac{1}{\epsilon_0(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)} \vec{P}_b^{NL} \quad (2.62)$$

2.2.3 Calcul de l'intensité de seconde harmonique transmise à l'air en sortie du matériau non-linéaire

En résolvant les équations de propagation aux interfaces (air)-(matériau non-linéaire) et (matériau non-linéaire)-(air), Jerphagnon et Kurtz [49] ont obtenus le premier modèle théorique correspondant aux franges de makers.

En notant I_ω l'intensité de l'onde pompe et $I_{2\omega}$ l'intensité de l'onde de seconde harmonique issue de l'échantillon, l'équation de la courbe des Franges de Makers obtenue par la formulation de Jerphagnon et Kurtz est :

$$I_{2\omega} \propto \frac{t^4 I_\omega^2}{(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)^2} (\chi_{eff}^{(2)})^2 \sin^2(\Psi) \times 2n_{2\omega} \cos(\theta_2) \frac{(\cos(\theta) + n_\omega \cos(\theta_1))(n_\omega \cos(\theta_1) + n_{2\omega} \cos(\theta_2))}{(\cos(\theta) + n_{2\omega} \cos(\theta_2))^3} \quad (2.63)$$

avec :

$$\Psi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_\omega \cos(\theta_1) - n_{2\omega} \cos(\theta_2)) \quad (2.64)$$

et avec le tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre effectif suivant :

$$\chi_{eff}^{(2)} = \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \quad (2.65)$$

On peut aussi exprimer la puissance transmise $P_{2\omega}$ en fonction de la puissance incidente P_ω , dans le cas d'un faisceau gaussien "large" (c'est à dire grand devant la longueur du matériau non-linéaire [49]) :

$$P_{2\omega} \propto \frac{t^4 P_\omega^2}{A(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)^2} (\chi_{eff}^{(2)})^2 \sin^2(\Psi) \times 2n_{2\omega} \cos(\theta_2) \frac{(\cos(\theta) + n_\omega \cos(\theta_1))(n_\omega \cos(\theta_1) + n_{2\omega} \cos(\theta_2))}{(\cos(\theta) + n_{2\omega} \cos(\theta_2))^3} \quad (2.66)$$

où A est l'aire du faisceau.

2.2.4 Observation des franges de Makers

L'équation 2.63, nous donne l'intensité de seconde harmonique générée par une lame à face parallèle de matériau non-linéaire, lorsque l'onde incidente à la fréquence fondamentale, onde pompe, traverse le matériau avec un angle d'incidence θ . L'intensité de l'onde de seconde harmonique issue du matériau dépend de la largeur du matériau L , des coefficients du tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre excités, c'est-à-dire $\chi_{eff}^{(2)}$, de l'intensité de l'onde pompe, et de l'angle θ , angle d'incidence de cette onde fondamentale sur le matériau.

On va tracer cette intensité de seconde harmonique en faisant varier l'angle d'incidence θ , pour une lame de Niobate de Lithium ($LiNbO_3$) Y-cut, pour une onde polarisée suivant l'axe extraordinaire du matériau.

Le tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre du Niobate de Lithium s'écrit [50] :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(2)} & \chi_{12}^{(2)} & \chi_{13}^{(2)} & \chi_{14}^{(2)} & \chi_{15}^{(2)} & \chi_{16}^{(2)} \\ \chi_{21}^{(2)} & \chi_{22}^{(2)} & \chi_{23}^{(2)} & \chi_{24}^{(2)} & \chi_{25}^{(2)} & \chi_{26}^{(2)} \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & \chi_{34}^{(2)} & \chi_{35}^{(2)} & \chi_{36}^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{22}^{(2)} \\ -\chi_{22}^{(2)} & \chi_{22}^{(2)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{31}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

avec, dans le cas du $LiNbO_3$ congruent melt :

$$\begin{aligned} \chi_{22}^{(2)} &= 2.1 pm.V^{-1} \\ \chi_{31}^{(2)} &= -4.35 pm.V^{-1} \\ \chi_{33}^{(2)} &= -27.2 pm.V^{-1} \end{aligned} \quad (2.68)$$

On se place dans le cas d'une lame Y-cut, la propagation du faisceau se faisant selon l'axe Y du cristal, et dans le cas d'une onde polarisée suivant l'axe extraordinaire du cristal, donc suivant l'axe Z de celui-ci. Le tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre effectif s'écrit donc :

$$\chi_{eff}^{(2)} = \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 = (0, 0, 1) \chi^{(2)} (0, 0, 1) (0, 0, 1) = \chi_{33}^{(2)} \quad (2.69)$$

L'onde est polarisée suivant l'axe extraordinaire du cristal, donc, les indices "vus" par l'onde sont les indices extraordinaires du $LiNbO_3$ congruent melt [50] :

$$\begin{aligned} n_\omega &= 2.1563 \\ n_{2\omega} &= 2.2346 \end{aligned} \quad (2.70)$$

La figure 2.4 est l'intensité de seconde harmonique générée par une couche de Niobate de Lithium Y-cut d'une épaisseur $L = 500 \mu m$, pour une onde incidente et une onde transmise polarisée suivant l'axe extraordinaire.

Lorsque l'on fait varier l'angle de propagation dans le matériau, on fait varier la longueur effective de matériau non-linéaire traversée par l'onde fondamentale. Ainsi, les ondes liée et libre à la pulsation 2ω interfèrent et l'intensité du signal de seconde harmonique passe par une série de maxima et de minima. C'est ce que l'on observe sur la figure 2.4. C'est cette figure d'interférence qui est nommée "franges de Makers" [48].

C'est à partir de ces franges que la méthode d'analyse dite "méthode des franges de Makers" a été développée. Cette méthode a pour but de mesurer les coefficients non-linéaires d'un

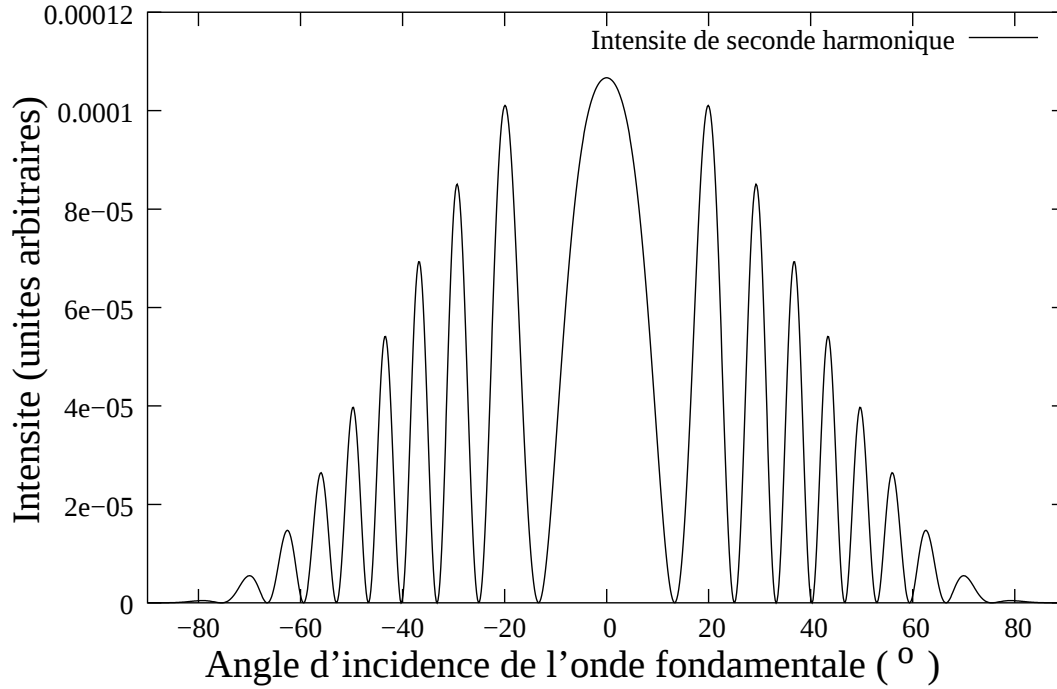


FIG. 2.4 – Intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium en fonction de l'angle d'incidence θ

matériau : le matériau est sondé avec un faisceau incident d'intensité I_ω et l'intensité de seconde harmonique transmise $I_{2\omega}$ est mesurée afin d'analyser la réponse non-linéaire du matériau.

2.3 Dispositif expérimental de génération de seconde harmonique

2.3.1 Introduction

Le but de travail de thèse était de contribuer à la caractérisation de matériaux polymères électro-optiquement actifs. L'effet électro-optique recherché étant du second ordre, nous avons développé un dispositif de génération de seconde harmonique en configuration "franges de Markers", afin de mesurer ces effets non-linéaires du second ordre.

Les travaux de caractérisation des propriétés optiques non-linéaires ont débuté au laboratoire avec ma thèse. Le dispositif expérimental n'existait donc pas au laboratoire. Une majeure partie de ce travail de thèse fut donc consacré au développement du banc de mesure pour l'optique non-linéaire et à sa caractérisation.

2.3.2 Montage expérimental

Le schéma du dispositif expérimental développé au laboratoire est représenté sur la figure 2.5.

L'onde fondamentale est générée par un laser Nd :YAG Brilliant de Quantel. Ce laser est un laser pompé par lampes flash avec refroidissement par eau désionisée. Il délivre une énergie d'environ 300 mJ par impulsion à une fréquence de répétition de 10 Hz et à une longueur d'onde de $1064\text{ }\mu\text{m}$. La durée des impulsions laser est d'environ 5 ns.

Le faisceau laser est aligné dans l'axe d'un banc optique au moyen de deux miroirs. Le faisceau est remis en forme au moyen de deux lentilles convergentes. Ces lentilles nous permettent d'avoir un waist $w = 1.5\text{ mm}$, soit un diamètre de faisceau en $\frac{1}{e}$ de 3 mm. De plus, ce waist est situé au niveau de l'échantillon sur le banc optique. La taille du faisceau incident sur l'échantillon est donc contrôlée.

Le rapport entre le signal de seconde harmonique généré par l'échantillon et l'intensité du fondamental nous impose une grande dynamique dans le filtrage. Un filtre coloré laissant passer l'infra-rouge est disposé avant l'échantillon, afin d'atténuer les éventuelles longueurs d'ondes parasites incidentes sur cet échantillon. L'ensemble filtrant permettant de couper le rayonnement pompe à 1064 nm est constitué de deux filtres interférentiels et d'un filtre coloré, ce qui permet d'obtenir une grande atténuation avec un rapport 10^{-8} entre la transmission de la longueur d'onde fondamentale et celle du signal de seconde harmonique.

La détection est assurée par un photomultiplicateur connecté à un oscilloscope numérique. Cet oscilloscope réalise une mesure crête-crête de la tension des impulsions de seconde harmonique détectées.

Comme nous l'avons vu précédemment, la mesure des franges de Makers nécessite la mesure de l'intensité de seconde harmonique en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. L'échantillon est donc placé sur un support tournant motorisé utilisant un moteur pas à pas.

L'oscilloscope et le système de détection sont tout les deux reliés à un ordinateur pour former un système d'acquisition. Ce système d'acquisition est constitué d'un programme réalisé par nos soins en pascal sous Delphi. Ce programme permet de contrôler l'angle de départ de l'acquisition, l'angle de fin de l'acquisition, le centrage de la platine, et le pas entre deux séries de mesures. Le pas minimal est de $0,001^\circ$. Le système d'acquisition contrôle aussi l'oscilloscope. A chaque fois que la platine a tourné du pas voulu, l'oscilloscope réalise n mesures crête-crête du signal de seconde harmonique en se plaçant automatiquement sur le calibre le mieux adapté. Le nombre de mesures pour chaque angle n est réglable et le programme effectue ensuite une moyenne sur ces n mesures.

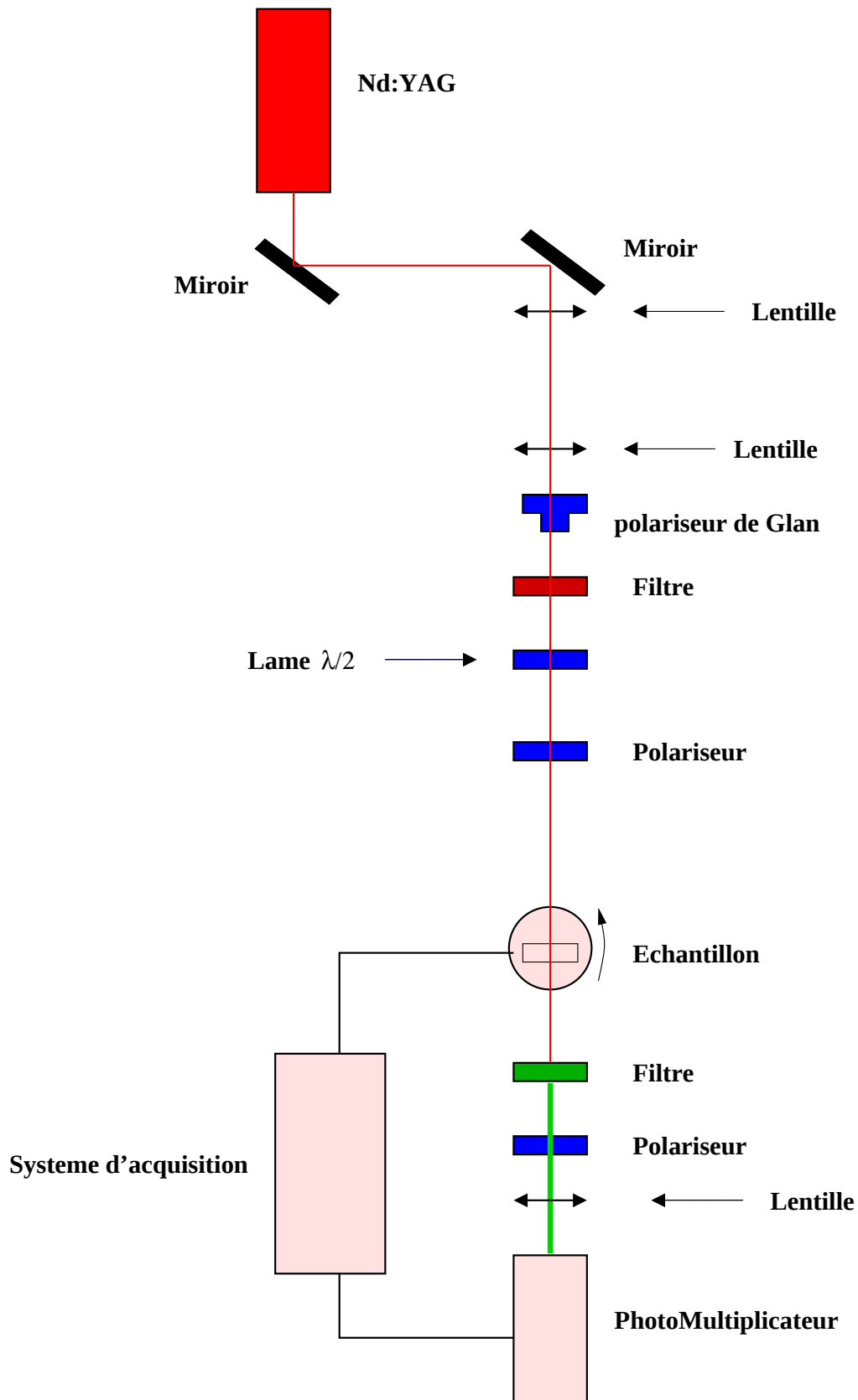


FIG. 2.5 – Schéma du dispositif expérimental développé au laboratoire

Comme il a été démontré au paragraphe précédent, la direction de polarisation a une influence sur les propriétés non-linéaires. Il faut donc contrôler la polarisation de l'onde fondamentale avant l'échantillon, et la polarisation de l'onde de seconde harmonique en sortie de l'échantillon. Dans notre montage, une première polarisation de l'onde fondamentale est effectuée au moyen d'un polariseur de Glan. Ce polariseur permet d'obtenir une polarisation rectiligne, mais aussi de contrôler la puissance incidente sur l'échantillon.

Ensuite, une lame demi-onde permet de faire tourner la polarisation sans varier la puissance de l'onde fondamentale, contrôlée par le polariseur de Glan. Deux polariseurs conventionnels, placés devant et après l'échantillon, permettent d'obtenir les polarisations souhaitées pour l'onde fondamentale et celle de seconde harmonique avec précision.

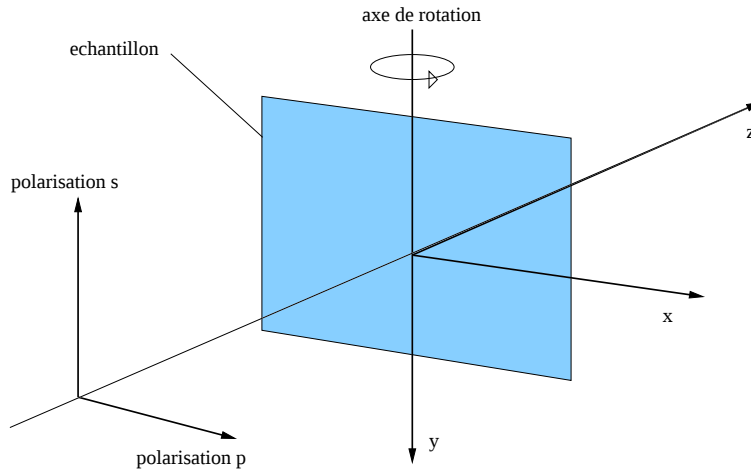


FIG. 2.6 – Disposition des polarisations s et p par rapport à l'échantillon

Les deux polarisations rectilignes croisées possibles pour l'échantillon sont appelées polarisation s et polarisation p , comme le montre la figure 2.6. La polarisation s est la polarisation rectiligne perpendiculaire au plan d'incidence du rayonnement fondamental sur l'échantillon, et la polarisation p est celle située dans le plan d'incidence du rayonnement fondamental.

Les deux figures 2.7 et 2.8 présentent deux courbes expérimentales obtenues grâce à notre dispositif sur des échantillons de Niobate de Lithium Y-cut.

2.3.3 Validation expérimentale

Pour valider notre montage expérimental de franges de Makers, nous avons réalisé des expériences sur des échantillons de références en Niobate de Lithium dont les coefficients du tenseur de susceptibilités ont été dans les premiers étudiés [51]. La courbe en pointillés de la

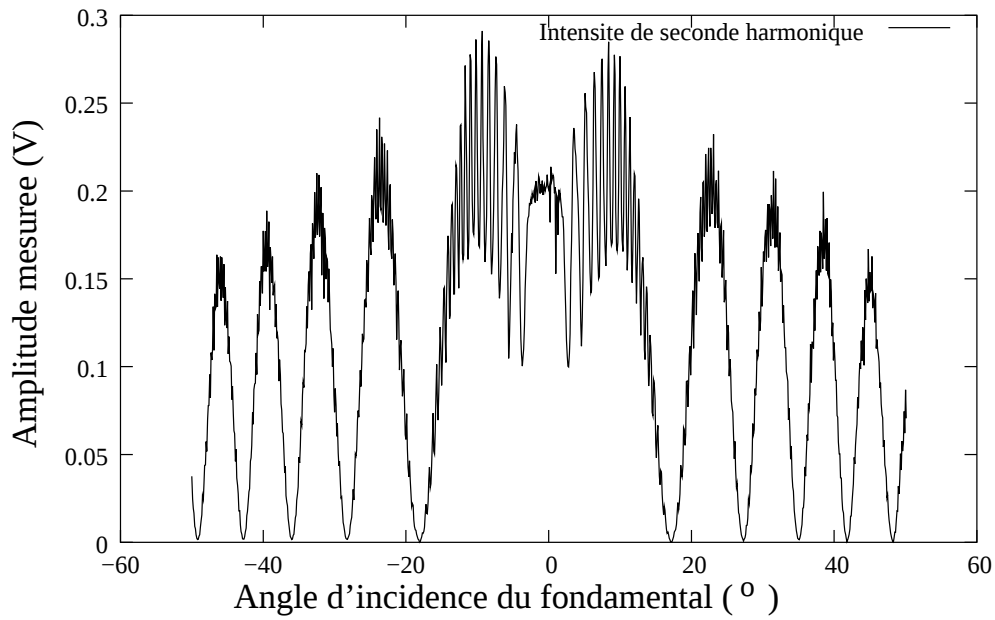


FIG. 2.7 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée sur une lame de Niobate de Lithium Y-cut dans la direction oeo, en polarisation $s-s$ en fonction de l'angle d'incidence θ

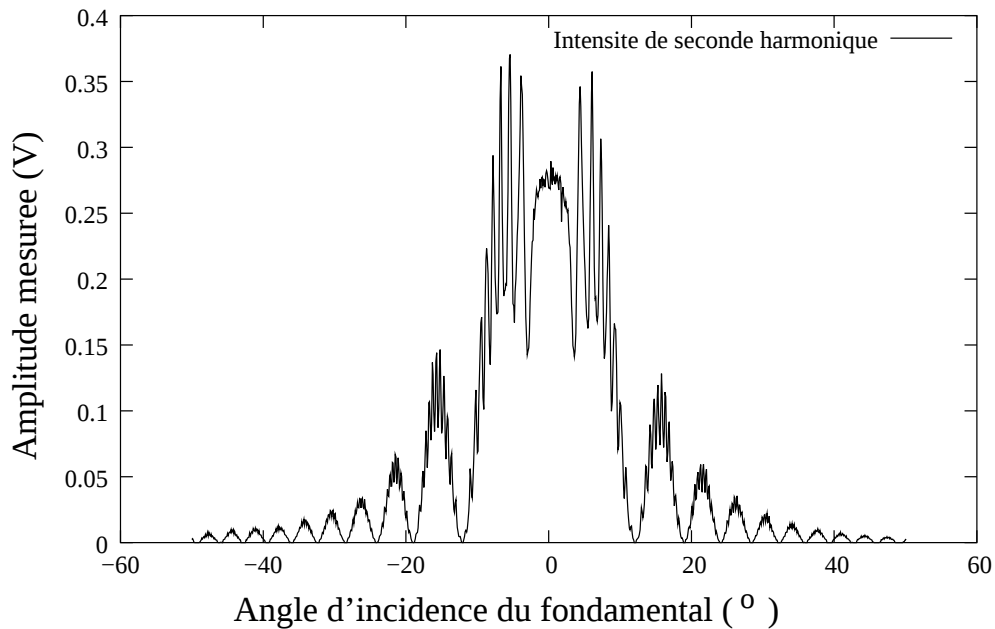


FIG. 2.8 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée sur une lame de Niobate de Lithium Y-cut dans la direction eoo, en polarisation $s-p$ en fonction de l'angle d'incidence θ

figure 2.9 montre les points expérimentaux obtenus, tandis que la courbe continue montre le résultat donné par le modèle développé dans le paragraphe précédent. Cette comparaison est réalisée sur un échantillon de $LiNbO_3$ Y-cut pour une polarisation $s - s$, dans une configuration oeo. C'est-à-dire que la propagation se fait suivant l'axe X du cristal et la polarisation est selon l'axe Z du cristal. Le résultat a été obtenu en prenant les paramètres suivant : $n_{e\omega} = 2.1563$, $n_{e2\omega} = 2.2346$, et $L = 497.5 \mu m$.

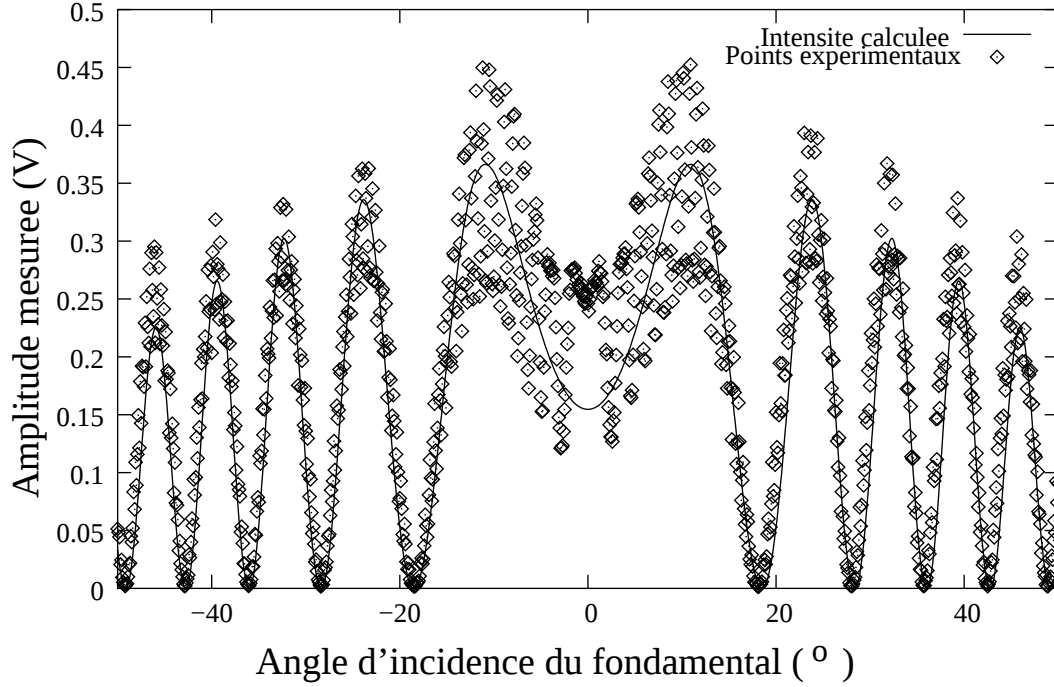


FIG. 2.9 – Franges de makers simulées (courbe en continue) obtenues sur un échantillon Y-cut de $LiNbO_3$ et points expérimentaux obtenus sur notre dispositif

On peut remarquer sur la figure 2.9, que les points expérimentaux oscillent autour de la courbe simulée, en suivant celle-ci. Ces oscillations hautes fréquences sont dues aux réflexions multiples à l'intérieur du matériau non-linéaire. Le modèle présenté précédemment ne tient pas compte de ces oscillations multiples, c'est pourquoi, nous avons tenté de développer un nouveau modèle prenant en compte ces oscillations, afin de caractériser avec précision notre dispositif expérimental.

2.4 Conclusion

Dans le but de caractériser les coefficients du tenseur non-linéaire d'ordre deux de matériaux polymères, nous avons développé au laboratoire un dispositif expérimental de génération

de seconde harmonique. La mise en place d'un tel dispositif expérimental passe obligatoirement par une phase d'étalonnage au moyen d'échantillons de référence dont les propriétés, étudiées au moyen de ce dispositif, sont connues. Ceci nécessite de pouvoir confronter les résultats obtenus au moyen d'un modèle théorique décrivant le phénomène observé, aux résultats obtenus de manière expérimentale sur ces échantillons à étalonner.

C'est dans ce but que des mesures sur des échantillons de Niobate de Lithium ont été réalisées. Le modèle couramment utilisé pour la caractérisation par génération de seconde Harmonique est le modèle de Jerphagnon et Kurtz. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques calculés au moyen de ce modèle ont montré que les points expérimentaux oscillaient de manière rapide autour de la courbe calculée. Ces oscillations sont dues aux réflexions multiples de l'onde fondamentale et de l'onde de seconde harmonique à l'intérieur du matériau, phénomène dont ne tient pas compte le modèle théorique. C'est pourquoi un nouveau modèle a été développé, tenant compte de ces oscillations, afin de pouvoir étalonner avec plus de précision le dispositif mis en place au laboratoire. Le développement de ce modèle fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Développement des modèles théoriques de génération de seconde harmonique

Sommaire

3.1	Introduction et présentation du problème	59
3.1.1	Récapitulatif des principaux résultats issus de la bibliographie	59
3.1.2	Description et configuration du problème	61
3.2	Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée p et d'une onde de seconde harmonique transmise p	64
3.2.1	Description des directions de polarisations des ondes dans les 3 milieux	64
3.2.2	Expression de l'angle de déviation γ_i	67
3.2.3	Expression de l'amplitude du champ de seconde harmonique transmis en fonction de l'amplitude de l'onde liée	68
3.2.4	Calcul des amplitudes des ondes se propageant dans le matériau non-linéaire à la pulsation ω en fonction de l'amplitude de l'onde incidente fondamentale	69
3.2.5	Calcul de l'onde liée	71
3.2.6	Expression de l'amplitude de l'onde de seconde harmonique transmise au milieu de sortie en fonction de l'amplitude de l'onde fondamentale incidente	72
3.2.7	Expression de l'intensité de seconde harmonique transmise en fonction de l'intensité de l'onde fondamentale I_ω et de son angle d'incidence θ sur l'échantillon	75
3.3	Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée s et d'une onde de seconde harmonique transmise s	77
3.3.1	Expression de l'intensité de seconde harmonique transmise dans le cas $s - s$	77

3.3.2	Cas particulier d'un matériau isotrope dans lequel les réflexions multiples sont négligées	78
3.4	Cas des polarisations croisées : $s-p$ et $p-s$	79
3.4.1	Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée s et d'une onde de seconde harmonique transmise p	79
3.4.2	Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée p et d'une onde de seconde harmonique transmise s	80
3.5	Validation du modèle obtenu	81
3.5.1	Observation de l'influence des réflexions multiples sur les franges de Makers	81
3.5.2	Comparaison entre les mesures expérimentales et les courbes théoriques	83
3.6	La génération de seconde harmonique dans le polymère étudié : Obtention des franges de Makers dans un milieu absorbant	93
3.6.1	Présentation du modèle utilisé	96
3.6.2	Effets de l'absorption sur les franges de Makers	97
3.7	Conclusion	99

3.1 Introduction et présentation du problème

3.1.1 Récapitulatif des principaux résultats issus de la bibliographie

Depuis 1970, la détermination des coefficients du tenseur $\chi^{(2)}$ associé à la génération de seconde harmonique a été réalisée quasiment exclusivement au moyen de la méthode d'analyse des franges de Makers, dont le premier modèle théorique fut proposé par Jerphagnon et Kurtz [49] à partir de la théorie sur les ondes à l'interface de milieux non-linéaires, développée par Bloembergen et Pershan [52]. Cependant, ce modèle théorique ne tenait compte, ni de l'absorption des matériaux, ni du cas général de matériaux anisotropes.

Lors de la résolution des conditions limites aux interfaces du matériau non-linéaire, le modèle développé par Jerphagnon et Kurtz ne prenait pas en compte, à l'interface d'entrée du matériau non-linéaire, de l'onde de seconde harmonique issue de la réflexion à l'interface de sortie du matériau non-linéaire. De plus, dans certains calculs, l'indice de réfraction à la fréquence fondamentale était considéré égal à l'indice de réfraction à la fréquence double ; des corrections de cette approximation ont été réalisées depuis [53].

Un modèle prenant en compte l'anisotropie du milieu non-linéaire a été développé dans le cas de films possédant une symétrie $C_{\infty V}$ [54], mais ce modèle n'est valable que pour une anisotropie uniaxe, et dans une seule direction de propagation. De plus, ce modèle ne prend pas en compte les réflexions multiples à l'intérieur du matériau non-linéaire.

Un premier modèle prenant en compte ces réflexions multiples à l'intérieur d'un matériau non-linéaire a été développé pour la génération de seconde harmonique dans le cas d'un dispositif utilisant des lames à faces non-parallèles [55]. Dans ce dispositif, la variation de la longueur d'interaction entre l'onde fondamentale et l'onde de seconde harmonique s'obtient en déplaçant l'échantillon perpendiculairement au faisceau pompe. Un modèle similaire fut utilisé pour la détermination de coefficients du tenseur $\chi^{(2)}$ pour des films de $ZnSe$, en observant l'intensité de seconde harmonique générée pour des épaisseurs de films différentes [56]. Mais ces modèles ne sont pas valables pour des dispositifs en configuration "franges de Makers", car ils ne sont développés que dans le cas d'une incidence normale du faisceau à la fréquence fondamentale sur le matériau non-linéaire.

Le premier modèle théorique concernant la génération de seconde harmonique prenant en compte les réflexions multiples à l'intérieur du matériau non-linéaire a été développé par Herman et Hayden [57]. Ce modèle, concernant les matériaux non-linéaires anisotropes uniaxes faisait suite aux travaux réalisés sur la génération de troisième harmonique [58, 59]. La nouveauté de ce modèle est de tenir compte de l'onde de seconde harmonique réfléchie à l'interface de sortie du matériau non-linéaire lors du calcul des conditions limites aux interfaces.

Cependant, il ne prend pas en compte les réflexions de l'onde fondamentale à cette même interface. A cause de cette approximation, ce modèle ne permet pas de décrire totalement la réalité expérimentale observée sur notre dispositif avec nos lames étalons.

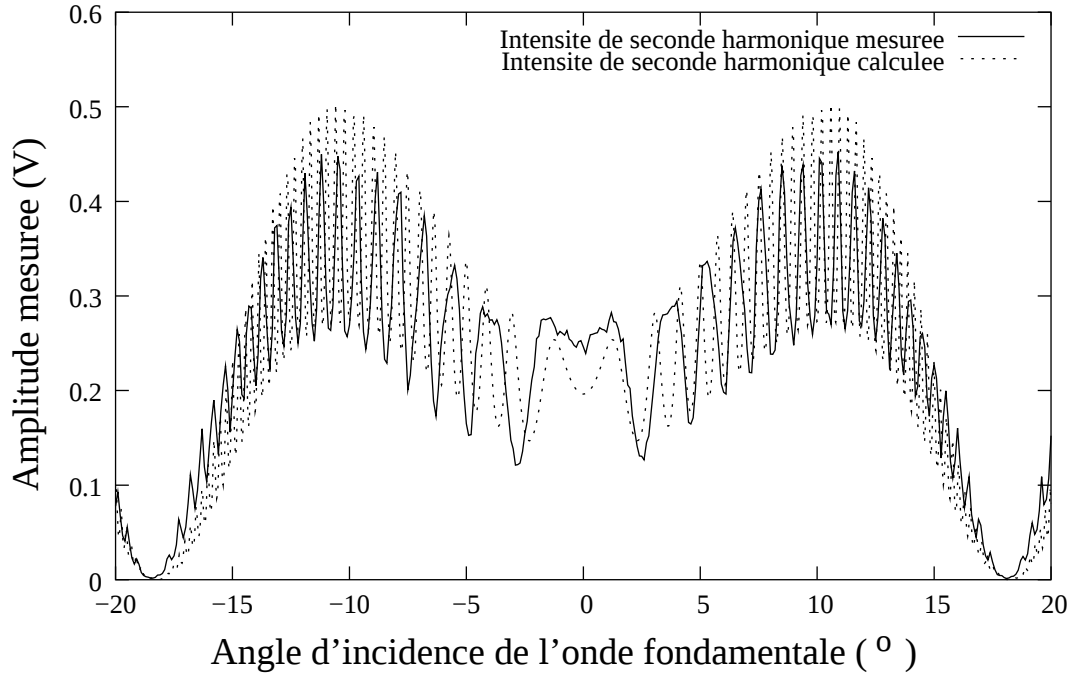


FIG. 3.1 – Franges de makers expérimentales (courbe en continue) et simulée au moyen du modèle de Herman et Hayden (courbe en pointillés) obtenues sur un échantillon Y-cut de $LiNbO_3$

La figure 3.1 représente la comparaison entre l'amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée sur notre dispositif pour une lame de Niobate de Lithium (courbe en continue) et l'intensité de seconde harmonique calculée grâce au modèle théorique de Herman et Hayden [57] (courbe en pointillés). Cette comparaison est réalisée sur un échantillon de $LiNbO_3$ Y-cut pour une polarisation $s-s$, dans une configuration oeo. C'est-à-dire que la propagation se fait suivant l'axe X du cristal et la polarisation est selon l'axe Z du cristal. Le résultat a été obtenu en prenant les paramètres suivants : $n_{e\omega} = 2.1563$, $n_{e2\omega} = 2.2346$, et $L = 497.59 \mu m$. On peut remarquer que la fréquence des oscillations autour de l'enveloppe (oscillations dues aux réflexions multiples à l'intérieur du matériau non-linéaire) ne correspond pas à la fréquence des oscillations mesurées expérimentalement. Comme nous allons le démontrer lors du développement de notre modèle, ceci est dû à l'approximation faite négligeant les réflexions de l'onde pompe.

Ces réflexions de l'onde pompe ont été prises en compte dans les développements de modèles réalisés par Bethune [60], concernant la génération de seconde harmonique dans les milieux multi-couches ou dans le cadre de couches de Langmuir-Blodgett [61], mais aucun de

ces modèles ne prend en compte à la fois les réflexions de l'onde fondamentale et celles de l'onde de seconde harmonique dans la couche de matériau non-linéaire.

Le but de cet exercice était de mettre en place un modèle théorique tenant compte, à la fois des réflexions multiples de l'onde pompe dans la couche de matériau non-linéaire ainsi que des réflexions multiples de l'onde incidente fondamentale dans ce matériau, et ceci pour tous les cas de figures possibles pour la polarisation : $s-s$, $p-p$, $s-p$, $p-s$. De plus, ce modèle a été développé dans le cas général d'un matériau anisotrope biaxe, les seules hypothèses à prendre en compte étant que les polarisations s et p correspondent à des axes propres du matériau non-linéaire anisotrope, et que les variations d'amplitude de l'onde fondamentale sont considérées négligeables, c'est-à-dire que l'on se place dans le cas de non-depletion de l'onde pompe.

3.1.2 Description et configuration du problème

La configuration du problème est indiquée sur la figure 3.2 : on considère une couche de matériau non-linéaire d'épaisseur L . L'origine est prise comme indiquée sur la figure 3.2 au milieu de la couche non-linéaire. Le rayonnement pompe (rayonnement à la pulsation ω) est incident à travers l'air sur cette couche non-linéaire avec un angle θ . Comme indiqué au paragraphe précédent, on considère que l'intensité de l'onde fondamentale est indépendante de l'onde de seconde harmonique (c'est-à-dire que l'intensité de seconde harmonique créée reste très faible devant l'intensité de l'onde fondamentale).

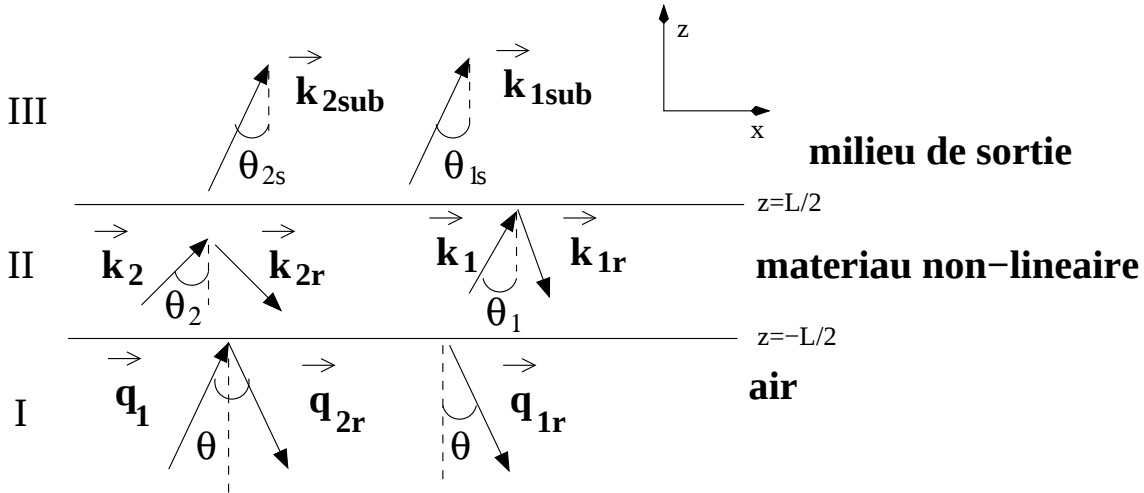


FIG. 3.2 – Géométrie du problème de la génération de seconde harmonique dans une couche de matériau non-linéaire

En considérant que les ondes se propageant dans les trois milieux sont planes, monochro-

matiques et s'écrivent sous la forme $\vec{E} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$, elles obéissent aux équations de Maxwell suivantes :

$$\begin{aligned} i \vec{k} \wedge \vec{E} &= i \omega \vec{B} & \vec{k} \cdot \vec{D} &= 0 \\ i \vec{k} \wedge \vec{B} &= -i \mu_0 \omega \vec{D} & \vec{k} \cdot \vec{B} &= 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Décrivons les trois milieux et les ondes qui s'y propage :

Milieu 1 (air) : Ce milieu est considéré isotrope et d'indice 1. Dans ce milieu, les ondes qui se propagent sont :

l'onde incidente fondamentale à la pulsation ω , qui s'écrit :

$$\vec{E}_{1i} = E_{1i} e^{i(\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} e_{1a} \quad (3.2)$$

avec le vecteur d'onde suivant :

$$\vec{q}_1 = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(\theta), 0, \cos(\theta)) \quad (3.3)$$

L'onde fondamentale réfléchie à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) :

$$\vec{E}_{1i}^r = E_{1i}^r e^{i(\vec{q}_1^r \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} e_{1a} \quad (3.4)$$

avec le vecteur d'onde suivant :

$$\vec{q}_1^r = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(\theta), 0, -\cos(\theta)) \quad (3.5)$$

Dans ce milieu se propage aussi l'onde réfléchie de seconde harmonique issue du milieu non-linéaire :

$$\vec{E}_{2a} = R e^{i(\vec{q}_2^r \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} e_{2a} \quad (3.6)$$

avec :

$$\vec{q}_2^r = \frac{4\pi}{\lambda} (\sin(\theta), 0, -\cos(\theta)) \quad (3.7)$$

Milieu 2 (matériau non-linéaire) : Ce milieu est considéré comme étant anisotrope biaxe. Ce milieu possède donc les tenseurs diélectriques réduits suivants :

$\epsilon_r(\omega)$ à la pulsation ω :

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_{r1} = \begin{pmatrix} n_{1x}^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_{1y}^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_{1z}^2 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

$\epsilon_r(2\omega)$ à la pulsation 2ω :

$$\epsilon_r(2\omega) = \epsilon_{r2} = \begin{pmatrix} n_{2x}^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_{2y}^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_{2z}^2 \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

où les indices (n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}) sont les indices principaux à la pulsation ω , et les indices (n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}) sont les indices principaux à la pulsation 2ω .

Dans ce milieu, les indices de réfraction dépendent des polarisations des ondes se propageant. Ils dépendent donc des angles θ_1 et θ_2 correspondant aux angles de direction de propagation des ondes respectivement aux pulsations ω et 2ω . $n_1(\theta_1)$ est l'angle de réfraction correspondant à la pulsation ω et $n_2(\theta_2)$ l'angle de réfraction correspondant à la pulsation 2ω .

Ces indices de réfraction obéissent toujours aux lois de Snell :

$$\sin(\theta) = n_1(\theta_1)\sin(\theta_1) = n_2(\theta_2)\sin(\theta_2) \quad (3.10)$$

Dans ce milieu, les ondes qui se propagent sont les suivantes :

Il y a l'onde fondamentale, qui se décompose en deux ondes, se propageant dans deux sens différents. Ces deux ondes représentent les réflexions multiples de l'onde fondamentale aux interfaces (matériau non-linéaire)-(air) et (matériau non-linéaire)-(substrat) :

$$\vec{E}_1 = E_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1 + E_1^r e^{i(\vec{k}_1^r \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1^r \quad (3.11)$$

avec les vecteurs d'ondes suivants :

$$\vec{k}_1 = \frac{2\pi n_1(\theta_1)}{\lambda} (\sin(\theta_1), 0, \cos(\theta_1)) \quad (3.12)$$

et :

$$\vec{k}_1^r = \frac{2\pi n_1(\theta_1)}{\lambda} (\sin(\theta_1), 0, -\cos(\theta_1)) \quad (3.13)$$

Dans ce milieu se propage aussi l'onde de seconde harmonique, celle-ci se décompose ainsi : une onde liée, onde de seconde harmonique générée par l'onde fondamentale, et une onde libre qui se décompose comme l'onde fondamentale, en deux ondes se propageant dans deux sens différents. Ces deux ondes libres représentent les réflexions multiples de l'onde de seconde harmonique aux interfaces (matériau non-linéaire)-(air) et (matériau non-linéaire)-(substrat). L'onde de seconde harmonique totale s'écrit :

$$\vec{E}_2 = \vec{e}_b + E_2 \hat{e}_2 e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + E_2^r \hat{e}_2^r e^{i(\vec{k}_2^r \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (3.14)$$

avec les vecteurs d'ondes suivants :

$$\vec{k}_2 = \frac{4\pi n_2(\theta_2)}{\lambda} (\sin(\theta_2), 0, \cos(\theta_2)) \quad (3.15)$$

et :

$$\vec{k}_2^r = \frac{4\pi n_2(\theta_2)}{\lambda} (\sin(\theta_2), 0, -\cos(\theta_2)) \quad (3.16)$$

Milieu 3 (milieu de sortie) : Dans le cas de nos échantillons de références, ce milieu est l'air. Cependant, dans le but de différencier les réflexions aux interfaces d'entrée et de sortie, nous l'appellerons milieu de sortie et ce milieu sera considéré isotrope, d'indices n_{1s} à la pulsation ω et n_{2s} à la pulsation 2ω . Dans ce milieu, les ondes qui se propagent sont :
L'onde fondamentale transmise à la pulsation ω , qui s'écrit :

$$\vec{E}_{1t} = E_{1t} e^{i(\vec{k}_{1s} \cdot (\vec{r} - \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} e_{1s} \quad (3.17)$$

avec le vecteur d'onde suivant :

$$\vec{k}_{1s} = \frac{2n_{1s}\pi}{\lambda} (\sin(\theta_{1s}), 0, \cos(\theta_{1s})) \quad (3.18)$$

Dans ce milieu, se propage aussi l'onde transmise de seconde harmonique, issue du milieu non-linéaire :

$$\vec{E}_{2s} = T e^{i(\vec{k}_{2s} \cdot (\vec{r} - \frac{L}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} e_{2s} \quad (3.19)$$

avec :

$$\vec{k}_{2s} = \frac{4n_{2s}\pi}{\lambda} (\sin(\theta_{2s}), 0, \cos(\theta_{2s})) \quad (3.20)$$

La résolution des équations de propagation des champs se propageant dans les 3 milieux s'effectue en tenant compte des conditions limites aux interfaces. Les champs en entrée et en sortie du système sont polarisés au moyen de polariseurs (cf Chapitre 2). Il existe pour notre système deux types de polarisation : une polarisation s et une polarisation p . Il y a donc quatre cas de figures possibles : $s-s$, $p-p$, $s-p$, $p-s$. Nous allons résoudre séparément les cas $s-s$ et $p-p$, les cas $s-p$ et $p-s$ en découlant directement.

3.2 Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée p et d'une onde de seconde harmonique transmise p

3.2.1 Description des directions de polarisations des ondes dans les 3 milieux

Dans le cas d'un système de polarisation $p-p$, les champs se propageant dans les 3 milieux peuvent s'écrire de la manière suivante :

Milieu 1 (air) :

L'onde incidente fondamentale à la pulsation ω et l'onde incidente réfléchie à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) :

$$\vec{E}_{1a} = E_{1i} e^{i(\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} e_{1a} + E_{1r} e^{i(\vec{q}_1^r \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} e_{1a}^r \quad (3.21)$$

avec les directions de polarisations suivantes :

$$e_{1a}^{\hat{}} = (\cos(\theta), 0, -\sin(\theta)) \quad (3.22)$$

et :

$$e_{1a}^{\hat{}} = (-\cos(\theta), 0, -\sin(\theta)) \quad (3.23)$$

Il y a aussi l'onde réfléchie de seconde harmonique issue du milieu non-linéaire :

$$\vec{E}_{2a} = Re^{i(\vec{q}_2 \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} e_{2a}^{\hat{}} \quad (3.24)$$

avec la direction de polarisation suivante :

$$e_{1a}^{\hat{}} = (-\cos(\theta), 0, -\sin(\theta)) \quad (3.25)$$

De plus, les équations de Maxwell nous indiquent que $i \vec{k} \wedge \vec{E} = i\omega \vec{B}$ et permettent donc de calculer les champs magnétiques correspondant aux champs électriques.

Le champ magnétique à la pulsation ω s'écrit donc :

$$\vec{B}_{1a} = \frac{E_{1i}}{c} e^{i(\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} (0, 1, 0) + \frac{E_{1i}^r}{c} e^{i(\vec{q}_1^r \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} (0, 1, 0) \quad (3.26)$$

et le champ magnétique à la pulsation 2ω s'écrit :

$$\vec{B}_{2a} = \frac{R}{c} e^{i(\vec{q}_2 \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} (0, 1, 0) \quad (3.27)$$

Milieu 2 (milieu non-linéaire) :

L'onde à la pulsation ω se propageant dans le milieu non-linéaire s'écrit :

$$\vec{E}_1 = E_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1 + E_1^r e^{i(\vec{k}_1^r \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1^r \quad (3.28)$$

Or, le milieu non-linéaire est anisotrope, donc $\vec{E}$ n'est pas colinéaire à $\vec{D}$ et donc n'est pas normal à $\vec{k}$. Cependant, il se trouve dans le plan $(\vec{D}, \vec{k})$, il existe donc un angle appelé angle de déviation, noté γ_i avec $i = 1, 2$ (respectivement pour ω et 2ω) permettant de définir les directions de polarisations du champ $\vec{E}_1$ (figure 3.3).

On obtient donc les directions de polarisation suivantes :

$$\hat{e}_1 = (\cos(\theta_1 - \gamma_1), 0, -\sin(\theta_1 - \gamma_1)) \quad (3.29)$$

et :

$$\hat{e}_1^r = (-\cos(\theta_1 - \gamma_1), 0, -\sin(\theta_1 - \gamma_1)) \quad (3.30)$$

De même, l'onde à la pulsation 2ω se propageant dans le milieu non-linéaire s'écrit :

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_b + E_2 \hat{e}_2 e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + E_2^r \hat{e}_2^r e^{i(\vec{k}_2^r \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (3.31)$$

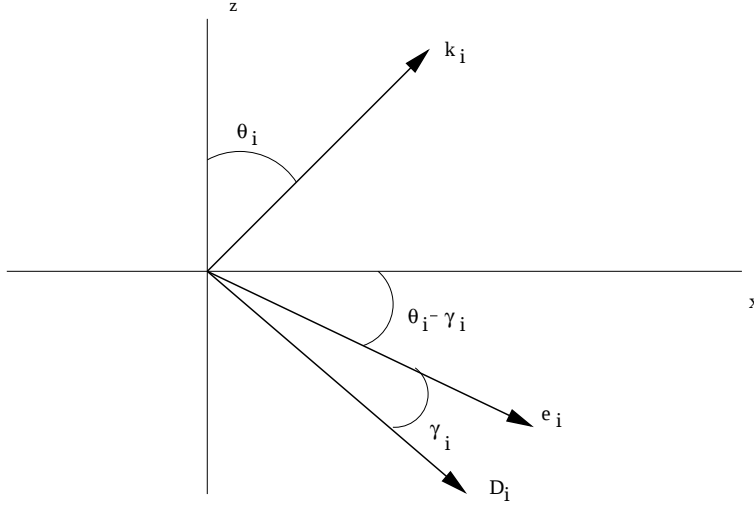


FIG. 3.3 – Définition de l'angle de déviation γ

avec les directions de polarisation suivantes :

$$\hat{e}_2 = (\cos(\theta_2 - \gamma_2), 0, -\sin(\theta_2 - \gamma_2)) \quad (3.32)$$

et :

$$\hat{e}_2^* = (-\cos(\theta_2 - \gamma_2), 0, -\sin(\theta_2 - \gamma_2)) \quad (3.33)$$

On peut aussi écrire les champs magnétiques correspondant à l'onde se propageant à la pulsation ω :

$$\vec{B}_1 = n_1(\theta_1) \cos(\gamma_1) \left(\frac{E_1}{c} e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} (0, 1, 0) + \frac{E_1^r}{c} e^{i(\vec{k}_1^r \cdot \vec{r} - \omega t)} (0, 1, 0) \right) \quad (3.34)$$

et à la pulsation 2ω :

$$\vec{B}_2 = \vec{b}_b + n_2(\theta_2) \cos(\gamma_2) \left(\frac{E_2}{c} e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - 2\omega t)} (0, 1, 0) + \frac{E_2^r}{c} e^{i(\vec{k}_2^r \cdot \vec{r} - 2\omega t)} (0, 1, 0) \right) \quad (3.35)$$

avec, en écrivant l'ellipsoïde des indices :

$$n_i(\theta_i) = \left(\frac{\cos^2(\theta_i)}{n_{ix}^2} + \frac{\sin^2(\theta_i)}{n_{iz}^2} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad i = 1, 2 \quad (3.36)$$

Milieu 3 (milieu de sortie) :

Dans ce milieu se propage l'onde transmise fondamentale à la pulsation ω :

$$\vec{E}_{1t} = E_{1t} e^{i(\vec{k}_{1s} \cdot (\vec{r} - \frac{1}{2} \vec{z}) - \omega t)} \hat{e}_{1s} \quad (3.37)$$

avec la direction de polarisation suivante :

$$\hat{e}_{1s} = (\cos(\theta_{1s}), 0, -\sin(\theta_{1s})) \quad (3.38)$$

Il y a aussi l'onde transmise de seconde harmonique issue du milieu non-linéaire :

$$\vec{E}_{2s} = T e^{i(\vec{k}_{2s} \cdot (\vec{r} - \frac{1}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} \hat{e}_{2s} \quad (3.39)$$

avec la direction de polarisation suivante :

$$\hat{e}_{2s} = (\cos(\theta_{2s}), 0, -\sin(\theta_{2s})) \quad (3.40)$$

Les champs magnétiques correspondant s'écrivent, à la pulsation ω :

$$\vec{B}_{1t} = n_{1s} \frac{E_{1t}}{c} e^{i(\vec{k}_{1s} \cdot (\vec{r} - \frac{1}{2} \vec{z}) - \omega t)} (0, 1, 0) \quad (3.41)$$

et à la pulsation 2ω :

$$\vec{B}_{2s} = n_{2s} \frac{T}{c} e^{i(\vec{k}_{2s} \cdot (\vec{r} - \frac{1}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} (0, 1, 0) \quad (3.42)$$

3.2.2 Expression de l'angle de déviation γ_i

Comme exposé précédemment, les équations de Maxwell peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} i \vec{k} \wedge \vec{E} &= i\omega \vec{B} & \vec{k} \cdot \vec{D} &= 0 \\ i \vec{k} \wedge \vec{B} &= -i\mu_0 \omega \vec{D} & \vec{k} \cdot \vec{B} &= 0 \end{aligned} \quad (3.43)$$

avec, dans un milieu anisotrope :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} n_{ix}^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_{iy}^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_{iz}^2 \end{pmatrix} \vec{E} \quad (3.44)$$

où $i = 1, 2$ respectivement pour une pulsation ω et 2ω .

Ce qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$\vec{k} \wedge \vec{k} \wedge \vec{E} = -\omega^2 \mu_0 \vec{D} \quad (3.45)$$

qui peut aussi s'écrire :

$$n_i^2(\theta_i) \hat{k} \wedge \hat{k} \wedge \vec{E} = -\epsilon_r \vec{D} \quad (3.46)$$

En développant les produits vectoriels, on obtient les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \cos(\theta_i - \gamma_i) &= \left(\frac{n_i(\theta_i)}{n_{ix}} \right)^2 \cos(\gamma_i) \cos(\theta_i) \\ \sin(\theta_i - \gamma_i) &= \left(\frac{n_i(\theta_i)}{n_{iz}} \right)^2 \cos(\gamma_i) \sin(\theta_i) \end{aligned} \quad (3.47)$$

d'où :

$$\sin(\theta_i)\cos(\theta_i)\cos(\gamma_i) + \sin^2(\theta_i)\sin(\gamma_i) = \left(\frac{n_i(\theta_i)}{n_{ix}}\right)^2 \sin(\theta_i)\cos(\gamma_i)\cos(\theta_i) \quad (3.48)$$

$$\sin(\theta_i)\cos(\theta_i)\cos(\gamma_i) - \cos^2(\theta_i)\sin(\gamma_i) = \left(\frac{n_i(\theta_i)}{n_{iz}}\right)^2 \cos(\gamma_i)\cos(\theta_i)\sin(\theta_i)$$

et donc :

$$\tan(\gamma_i) = \frac{1}{2}n_i(\theta_i)^2 \sin(2\theta_i) \left(\frac{1}{n_{ix}^2} - \frac{1}{n_{iz}^2} \right) \quad (3.49)$$

En utilisant l'ellipsoïde des indices :

$$\frac{1}{n_i(\theta_i)^2} = \frac{\cos^2(\theta_i)}{n_{ix}^2} + \frac{\sin^2(\theta_i)}{n_{iz}^2} \quad (3.50)$$

et de la loi de Snell :

$$n_i(\theta_i)\sin(\theta_i) = \sin(\theta) \quad (3.51)$$

on obtient, en développant les deux relations suivantes, exprimant l'angle γ_i en fonction de θ :

$$\begin{aligned} \cos(\gamma_i) &= \frac{n_{ix}n_{iz}}{n_i(\theta_i)\sqrt{n_{ix}^2 + n_{iz}^2 - n_i(\theta_i)^2}} \\ \sin(\gamma_i) &= \frac{n_{iz}\sin(\theta)}{\sqrt{(n_{iz}n_{ix})^2 + (n_{iz}^2 - n_{ix}^2)\sin(\theta)^2}} \end{aligned} \quad (3.52)$$

3.2.3 Expression de l'amplitude du champ de seconde harmonique transmis en fonction de l'amplitude de l'onde liée

Pour résoudre les équations aux interfaces (air)-(matériau non-linéaire) et (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie), on se place tout d'abord en $z = -\frac{L}{2}$, c'est-à-dire à l'interface (air)-(matériau non-linéaire). En projetant les champs électriques de secondes harmoniques selon l'axe $\vec{x}$, on obtient l'équation suivante :

$$-\cos(\theta)R = e(-\frac{L}{2})_{bx} + \cos(\theta_2 - \gamma_2)(E_2e^{-i\phi_2} - E_2^re^{i\phi_2}) \quad (3.53)$$

avec :

$$\phi_2 = \vec{k}_2 \cdot \frac{L}{2}\hat{z} = \frac{2\pi L}{\lambda}n_2(\theta_2)\cos(\theta_2) = -\vec{k}_2^r \cdot \frac{L}{2}\hat{z} \quad (3.54)$$

En projetant les champs magnétiques à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) selon $\vec{y}$, on obtient une équation complémentaire :

$$R = cb(-\frac{L}{2})_{by} + n_2(\theta_2)\cos(\gamma_2)(E_2e^{-i\phi_2} + E_2^re^{i\phi_2}) \quad (3.55)$$

De même, en se plaçant à l'interface (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie), c'est-à-dire en $z = \frac{L}{2}$ et en projetant les champs électriques sur l'axe $\vec{x}$, on obtient :

$$\cos(\theta_{2s})T = e\left(\frac{L}{2}\right)_{bx} + \cos(\theta_2 - \gamma_2)(E_2 e^{i\phi_2} - E_2^r e^{-i\phi_2}) \quad (3.56)$$

et en projetant les champs magnétiques correspondant sur l'axe $\vec{y}$:

$$n_{2s}T = cb\left(\frac{L}{2}\right)_{by} + n_2(\theta_2)\cos(\gamma_2)(E_2 e^{i\phi_2} + E_2^r e^{-i\phi_2}) \quad (3.57)$$

La résolution de ce système d'équation conduit aux amplitudes suivantes pour E_2 et E_2^r :

$$E_2 = \frac{1}{\Delta}(u_s^+ \alpha^+ e^{-i\phi_2} - u_a^- \alpha^- e^{i\phi_2}) \quad (3.58)$$

et :

$$E_2^r = \frac{1}{\Delta}(u_s^- \alpha^+ e^{i\phi_2} - u_a^+ \alpha^- e^{-i\phi_2}) \quad (3.59)$$

avec les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta &= u_s^- u_a^- e^{2i\phi_2} - u_a^+ u_s^+ e^{-2i\phi_2} \\ u_a^\pm &= \cos(\theta_2 - \gamma_2) \pm n_2(\theta_2)\cos(\gamma_2)\cos(\theta) \\ u_s^\pm &= n_{2s}\cos(\theta_2 - \gamma_2) \pm n_2(\theta_2)\cos(\gamma_2)\cos(\theta_{2s}) \\ \alpha^+ &= e\left(-\frac{L}{2}\right)_{bx} + \cos(\theta)cb\left(-\frac{L}{2}\right)_{by} \\ \alpha^- &= n_{2s}e\left(\frac{L}{2}\right)_{bx} - \cos(\theta_{2s})cb\left(\frac{L}{2}\right)_{by} \end{aligned} \quad (3.60)$$

On peut donc en déduire l'expression de l'amplitude du champ de seconde harmonique transmis au milieu de sortie en fonction de l'amplitude de l'onde liée :

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{\Delta}[u_a^- v^- e^{2i\phi_2} - u_a^+ v^+ e^{-2i\phi_2} \\ &\quad + 2n_2(\theta_2)\cos(\theta_2 - \gamma_2)\cos(\gamma_2)(e\left(-\frac{L}{2}\right)_{bx} + \cos(\theta)cb\left(-\frac{L}{2}\right)_{by})] \end{aligned} \quad (3.61)$$

avec :

$$v^\pm = \cos(\theta_2 - \gamma_2)cb\left(\frac{L}{2}\right)_{by} \pm n_2(\theta_2)\cos(\gamma_2)e\left(\frac{L}{2}\right)_{bx} \quad (3.62)$$

3.2.4 Calcul des amplitudes des ondes se propageant dans le matériau non-linéaire à la pulsation ω en fonction de l'amplitude de l'onde incidente fondamentale

Pour résoudre les équations aux interfaces (air)-(matériau non-linéaire) et (matériau non-linéaire)-(matériau de sortie), on se place tout d'abord en $z = -\frac{L}{2}$, c'est-à-dire à l'interface

(air)-(matériau non-linéaire). En projetant les champs électriques se propageant à la pulsation ω selon l'axe $\vec{x}$, on obtient l'équation suivante :

$$\cos(\theta)(E_{1i} - E_{1i}^r) = \cos(\theta_1 - \gamma_1)(E_1 e^{-i\phi_1} - E_1^r e^{i\phi_1}) \quad (3.63)$$

avec :

$$\phi_1 = \vec{k}_1 \cdot \frac{L}{2} \hat{z} = \frac{\pi L}{\lambda} n_1(\theta_1) \cos(\theta_1) = -\vec{k}_1^r \cdot \frac{L}{2} \hat{z} \quad (3.64)$$

En projetant les champs magnétiques à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) selon $\vec{y}$, on obtient une équation complémentaire :

$$E_{1i} + E_{1i}^r = n_1(\theta_1) \cos(\gamma_1)(E_1 e^{-i\phi_1} + E_1^r e^{i\phi_1}) \quad (3.65)$$

De même, en se plaçant à l'interface (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie), c'est-à-dire en $z = \frac{L}{2}$ et en projetant les champs électriques sur l'axe $\vec{x}$, on obtient :

$$\cos(\theta_{1s})E_{1t} = \cos(\theta_1 - \gamma_1)(E_1 e^{i\phi_1} - E_1^r e^{-i\phi_1}) \quad (3.66)$$

et en projetant les champs magnétiques correspondant sur l'axe $\vec{y}$:

$$n_{1s}E_{1t} = n_1(\theta_1) \cos(\gamma_1)(E_1 e^{i\phi_1} + E_1^r e^{-i\phi_1}) \quad (3.67)$$

La résolution donne, pour E_1 :

$$E_1 = \frac{2\cos(\theta)}{u_{a1}^+} \left(\frac{e^{-i\phi_1}}{e^{-i2\phi_1} - \frac{u_{a1}^- u_{s1}^-}{u_{a1}^+ u_{s1}^+} e^{2i\phi_1}} \right) E_{1i} \quad (3.68)$$

et pour E_1^r :

$$E_1^r = \frac{2\cos(\theta)}{u_{a1}^+} \frac{u_{s1}^-}{u_{s1}^+} \left(\frac{e^{i\phi_1}}{e^{-i2\phi_1} - \frac{u_{a1}^- u_{s1}^-}{u_{a1}^+ u_{s1}^+} e^{2i\phi_1}} \right) E_{1i} \quad (3.69)$$

avec les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} u_{a1}^\pm &= \cos(\theta_1 - \gamma_1) \pm n_1(\theta_1) \cos(\gamma_1) \cos(\theta) \\ u_{s1}^\pm &= n_{1s} \cos(\theta_1 - \gamma_1) \pm n_1(\theta_1) \cos(\gamma_1) \cos(\theta_{1s}) \end{aligned} \quad (3.70)$$

Or les coefficients de transmission et de réflexion à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) et à l'interface (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie) sont :

$$t_{af1} = \frac{2\cos(\theta)}{u_{a1}^+} \quad , \quad r_{fa1} = \frac{u_{a1}^-}{u_{a1}^+} \quad , \quad r_{fs1} = \frac{u_{s1}^-}{u_{s1}^+} \quad (3.71)$$

E_1 et E_1^r peuvent s'écrire en fonction de ces coefficients et de l'amplitude de l'onde incidente fondamentale E_{1i} :

$$E_1 = t_{af1} \left(\frac{e^{-i\phi_1}}{e^{-2i\phi_1} - r_{fa1} r_{fs1} e^{2i\phi_1}} \right) E_{1i} \quad (3.72)$$

et :

$$E_1^r = t_{af1} r_{fs1} \left(\frac{e^{i\phi_1}}{e^{-2i\phi_1} - r_{fa1} r_{fs1} e^{2i\phi_1}} \right) E_{1i} \quad (3.73)$$

3.2.5 Calcul de l'onde liée

Nous avons vu, dans le chapitre 2 que la polarisation induite dans le matériau non-linéaire par une onde fondamentale $\vec{E}_1$ s'écrit :

$$\vec{P}^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_1 \quad (3.74)$$

Or, si on tient compte des réflexions de l'onde fondamentale à l'intérieur du matériau, l'onde $\vec{E}_1$ se décompose en une somme d'ondes fondamentales :

$$\vec{E}_1 = E_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1 + E_1^r e^{i(\vec{k}_1^r \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1^r \quad (3.75)$$

Donc, la polarisation non-linéaire induite dans le matériau se décompose, elle aussi, en somme :

$$\vec{P}^{NL} = \vec{P}^{NL1} e^{i2(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{P}^{NL2} e^{i2(\vec{k}_1^r \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{P}^{NL3} e^{i((\vec{k}_1 + \vec{k}_1^r) \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (3.76)$$

avec :

$$\begin{aligned} \vec{P}^{NL1} &= \epsilon_0 E_1 E_1 \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \\ \vec{P}^{NL2} &= \epsilon_0 E_1^r E_1^r \chi^{(2)} \hat{e}_1^r \hat{e}_1^r \\ \vec{P}^{NL3} &= 2\epsilon_0 E_1^r E_1 \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1^r \end{aligned} \quad (3.77)$$

L'onde liée est la solution particulière de l'équation :

$$\text{rot}(\text{rot}(\vec{e}_b)) - \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{r2} \vec{e}_b = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{1}{\epsilon_0} \vec{P}^{NL} \quad (3.78)$$

Elle peut donc s'écrire :

$$\vec{e}_b = \vec{e}_{b1} e^{i(\vec{k}_{b1} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + \vec{e}_{b2} e^{i(\vec{k}_{b2} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + \vec{e}_{b3} e^{i(\vec{k}_{b3} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (3.79)$$

avec, pour $i = 1, 2, 3$:

$$\text{rot}(\text{rot}(\vec{e}_{bi} e^{i\vec{k}_{bi} \cdot \vec{r}})) - \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{r2} \vec{e}_{bi} e^{i\vec{k}_{bi} \cdot \vec{r}} = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{1}{\epsilon_0} \vec{P}^{NLi} e^{i\vec{k}_{bi} \cdot \vec{r}} \quad (3.80)$$

et :

$$\begin{aligned}\vec{k}_{b1} &= 2\vec{k}_1 = \frac{4\pi n_1(\theta_1)}{\lambda}(\sin(\theta_1), 0, \cos(\theta_1)) \\ \vec{k}_{b2} &= 2\vec{k}_1^r = \frac{4\pi n_1(\theta_1)}{\lambda}(\sin(\theta_1), 0, -\cos(\theta_1)) \\ \vec{k}_{b2} &= \vec{k}_1 + \vec{k}_1^r = \frac{4\pi n_1(\theta_1)}{\lambda}(\sin(\theta_1), 0, 0)\end{aligned}\tag{3.81}$$

En résolvant l'équation 3.80 pour $i = 1, 2, 3$, on obtient les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{e}_{b1} &= \frac{n_2(\theta_1)^2}{\varepsilon_0(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}[\varepsilon_{r2}^{-1} \cdot \vec{P}^{NL1} - \frac{\vec{k}_{b1}(\vec{k}_{b1} \cdot \vec{P}^{NL1})}{(\frac{2\omega}{c}n_{2x}n_{2z})^2}] \\ \vec{e}_{b2} &= \frac{n_2(\theta_1)^2}{\varepsilon_0(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}[\varepsilon_{r2}^{-1} \cdot \vec{P}^{NL2} - \frac{\vec{k}_{b2}(\vec{k}_{b2} \cdot \vec{P}^{NL2})}{(\frac{2\omega}{c}n_{2x}n_{2z})^2}] \\ e_{b3z} &= \frac{-n_{2x}^2}{n_2^2(\theta_2)\cos^2(\theta_2)n_{2z}^2} \frac{P_z^{NL2}}{\varepsilon_0}\end{aligned}\tag{3.82}$$

avec :

$$\frac{1}{n_2(\theta_1)^2} = \frac{\cos^2(\theta_1)}{n_{2x}^2} + \frac{\sin^2(\theta_1)}{n_{2z}^2}\tag{3.83}$$

3.2.6 Expression de l'amplitude de l'onde de seconde harmonique transmise au milieu de sortie en fonction de l'amplitude de l'onde fondamentale incidente

Dans le paragraphe précédent nous avons montré que l'onde liée pouvait s'écrire :

$$\vec{e}_b = \vec{e}_{b1}e^{i(\vec{k}_{b1} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + \vec{e}_{b2}e^{i(\vec{k}_{b2} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + \vec{e}_{b3}e^{i(\vec{k}_{b3} \cdot \vec{r} - 2\omega t)}\tag{3.84}$$

On peut donc écrire :

$$e(-\frac{L}{2})_{bx} = e_{b1x}e^{-2i\phi_1} + e_{b2x}e^{2i\phi_1}\tag{3.85}$$

et :

$$e(\frac{L}{2})_{bx} = e_{b1x}e^{2i\phi_1} + e_{b2x}e^{-2i\phi_1}\tag{3.86}$$

ainsi que :

$$b(-\frac{L}{2})_{by} = b_{b1y}e^{-2i\phi_1} + b_{b2y}e^{2i\phi_1} + b_{b3y}\tag{3.87}$$

et :

$$b(\frac{L}{2})_{by} = b_{b1y}e^{2i\phi_1} + b_{b2y}e^{-2i\phi_1} + b_{b3y}\tag{3.88}$$

Donc, en reprenant l'équation 3.61, on obtient :

$$T = \frac{1}{\Delta} [u_a^- v_1^- e^{2i(\phi_1 + \phi_2)} - u_a^+ v_1^+ e^{2i(\phi_1 - \phi_2)} + u_a^- v_2^- e^{-2i(\phi_1 - \phi_2)} - u_a^+ v_2^+ e^{-2i(\phi_1 + \phi_2)} \\ + u_a^- v_3^- e^{2i\phi_2} - u_a^+ v_3^+ e^{-2i\phi_2} + 2n_2(\theta_2) \cos(\theta_2 - \gamma_2) \cos(\gamma_2) \cos(\theta) cb_{b3y} \\ + 2n_2(\theta_2) \cos(\theta_2 - \gamma_2) \cos(\gamma_2) (e_{b1x} + \cos(\theta) cb_{b1y}) e^{-2i\phi_1} \\ + 2n_2(\theta_2) \cos(\theta_2 - \gamma_2) \cos(\gamma_2) (e_{b2x} + \cos(\theta) cb_{b2y}) e^{2i\phi_1}] \quad (3.89)$$

avec :

$$v_i^\pm = \cos(\theta_2 - \gamma_2) cb_{biy} \pm n_2(\theta_2) \cos(\gamma_2) e_{bix} \quad \text{pour } i = 1, 2 \\ v_3^\pm = \cos(\theta_2 - \gamma_2) cb_{b3y} \quad (3.90)$$

En utilisant des identités du type :

$$e^{i(2\phi_1 \pm 2\phi_2)} = 2i \sin(2\phi_1 \pm \phi_2) e^{\pm i\phi_2} + e^{-2i\phi_1} \quad (3.91)$$

nous obtenons, pour l'amplitude de l'onde de seconde harmonique transmise au milieu de sortie :

$$T = \frac{1}{\Delta} [u_a^- v_1^- 2i \sin(2\phi_1 + \phi_2) e^{i\phi_2} - u_a^+ v_1^+ 2i \sin(2\phi_1 - \phi_2) e^{-i\phi_2} \\ - u_a^- v_2^- 2i \sin(2\phi_1 - \phi_2) e^{i\phi_2} + u_a^+ v_2^+ 2i \sin(2\phi_1 + \phi_2) e^{-i\phi_2} \\ + u_a^- v_3^- 2i \sin(\phi_2) e^{i\phi_2} + u_a^+ v_3^+ 2i \sin(\phi_2) e^{-i\phi_2}] \quad (3.92)$$

En utilisant les équations 3.82, on peut obtenir :

$$v_1^\pm = \frac{n_2(\theta_1)^2}{\epsilon_0(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)} \frac{n_1(\theta_1) \cos(\theta_1) \pm n_2(\theta_2) \cos(\theta_2)}{n_{2x}^2} \begin{pmatrix} \hat{e}_2 \cdot \overrightarrow{P_1^{NL}} \\ -\hat{e}_2 \cdot \overrightarrow{P_1^{NL}} \end{pmatrix} \\ v_2^\pm = \frac{n_2(\theta_1)^2}{\epsilon_0(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)} \frac{n_1(\theta_1) \cos(\theta_1) \mp n_2(\theta_2) \cos(\theta_2)}{n_{2x}^2} \begin{pmatrix} -\hat{e}_2 \cdot \overrightarrow{P_2^{NL}} \\ \hat{e}_2 \cdot \overrightarrow{P_2^{NL}} \end{pmatrix} \quad (3.93)$$

$$v_3^\pm = \frac{1}{2n_2(\theta_2) \cos(\theta_2)} (\hat{e}_2 + \hat{e}_2') \cdot \overrightarrow{P_3^{NL}}$$

Nous pouvons donc écrire l'équation 3.92 sous la forme :

$$\begin{aligned}
 T = & \frac{-2i}{\epsilon_0 n_{2x}^2} \frac{n_2(\theta_1)^2}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)} \\
 & \times [u_a^-(n_1(\theta_1)\cos(\theta_1) - n_2(\theta_2)\cos(\theta_2))(\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_1^{NL})\sin(2\phi_1 + \phi_2)e^{i\phi_2} \\
 & + u_a^+(n_1(\theta_1)\cos(\theta_1) + n_2(\theta_2)\cos(\theta_2))(\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_1^{NL})\sin(2\phi_1 - \phi_2)e^{-i\phi_2} \\
 & + u_a^-(n_1(\theta_1)\cos(\theta_1) + n_2(\theta_2)\cos(\theta_2))(\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_2^{NL})\sin(2\phi_1 - \phi_2)e^{i\phi_2} \\
 & + u_a^+(n_1(\theta_1)\cos(\theta_1) - n_2(\theta_2)\cos(\theta_2))(\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_2^{NL})\sin(2\phi_1 + \phi_2)e^{-i\phi_2} \\
 & - u_a^-\frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}{n_2(\theta_1)^2} \frac{n_{2x}^2}{2n_2(\theta_2)\cos(\theta_2)} (\hat{e}_2 + \hat{e}_2^r) \cdot \vec{P}_3^{NL} \sin(\phi_2)e^{i\phi_2} \\
 & - u_a^+\frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}{n_2(\theta_1)^2} \frac{n_{2x}^2}{2n_2(\theta_2)\cos(\theta_2)} (\hat{e}_2 + \hat{e}_2^r) \cdot \vec{P}_3^{NL} \sin(\phi_2)e^{-i\phi_2}] \quad (3.94)
 \end{aligned}$$

Les coefficients de transmission et de réflexion à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) et à l'interface (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie) sont :

$$r_{fa2} = \frac{u_a^-}{u_a^+}, \quad r_{fs2} = \frac{u_s^-}{u_s^+}, \quad t_{fs2} = \frac{2n_2(\theta_2)\cos(\gamma_2)\cos(\theta_2 - \gamma_2)}{u_s^+} \quad (3.95)$$

Δ peut donc s'écrire en fonction de ces coefficients :

$$\Delta = -u_a^+ u_s^+ (e^{-2i\phi_2} - r_{fa2} r_{fs2} e^{2i\phi_2}) \quad (3.96)$$

De plus, les lois de Snell imposent :

$$n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2 = (n_1(\theta_1)\cos(\theta_1) - n_2(\theta_2)\cos(\theta_2))(n_1(\theta_1)\cos(\theta_1) + n_2(\theta_2)\cos(\theta_2)) \quad (3.97)$$

Donc, l'équation 3.94 devient :

$$\begin{aligned}
 T = & \frac{-i}{\epsilon_0} \frac{t_{fs2}}{n_2(\theta_2)\cos(\gamma_2)\cos(\theta_2 - \gamma_2)} \frac{n_2(\theta_1)^2}{n_{2x}^2} \frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2)}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)} \frac{2\pi L}{\lambda} \\
 & \times \frac{1}{(e^{-2i\phi_2} - r_{fa2} r_{fs2} e^{2i\phi_2})} [(\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_1^{NL}) \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} e^{-i\phi_2} + r_{fa2} (\hat{e}_2^r \cdot \vec{P}_1^{NL}) \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} e^{i\phi_2} \\
 & + r_{fa2} (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_2^{NL}) \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} e^{i\phi_2} + (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_2^{NL}) \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} e^{-i\phi_2} \\
 & - r_{fa2} \frac{1}{2} \frac{n_{2x}^2}{n_2(\theta_1)^2} \frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2)} (\hat{e}_2 + \hat{e}_2^r) \cdot \vec{P}_3^{NL} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} e^{i\phi_2} \\
 & - \frac{1}{2} \frac{n_{2x}^2}{n_2(\theta_1)^2} \frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2)} (\hat{e}_2 + \hat{e}_2^r) \cdot \vec{P}_3^{NL} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} e^{-i\phi_2}] \quad (3.98)
 \end{aligned}$$

avec :

$$\Psi = 2\phi_1 - \phi_2 = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_1(\theta_1)\cos(\theta_1) - n_2(\theta_2)\cos(\theta_2)) \quad (3.99)$$

$$\Phi = 2\phi_1 + \phi_2 = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_1(\theta_1)\cos(\theta_1) + n_2(\theta_2)\cos(\theta_2))$$

3.2.7 Expression de l'intensité de seconde harmonique transmise en fonction de l'intensité de l'onde fondamentale I_ω et de son angle d'incidence θ sur l'échantillon

Nous avons noté, dans un paragraphe précédent que :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{P^{NL1}} &= \epsilon_0 E_1 E_1 \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \\ \overrightarrow{P^{NL2}} &= \epsilon_0 E_1^r E_1^r \chi^{(2)} \hat{e}_1^r \hat{e}_1^r \\ \overrightarrow{P^{NL3}} &= 2\epsilon_0 E_1^r E_1 \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1^r\end{aligned}\quad (3.100)$$

Nous pouvons démontrer, à partir des équations 4.77 et 4.78 que :

$$E_1 E_1 = \frac{t_{af1}^2 e^{-2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \quad (3.101)$$

et :

$$E_1^r E_1^r = \frac{(t_{af1} r_{fs1})^2 e^{2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \quad (3.102)$$

ainsi que :

$$E_1^r E_1 = \frac{t_{af1}^2 r_{fs1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \quad (3.103)$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned}\hat{e}_2 \cdot \overrightarrow{P^{NL1}} &= \epsilon_0 \frac{t_{af1}^2 e^{-2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \chi_{eff1}^{(2)} \\ \hat{e}_2^r \cdot \overrightarrow{P^{NL1}} &= \epsilon_0 \frac{t_{af1}^2 e^{-2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \chi_{eff1r}^{(2)} \\ \hat{e}_2 \cdot \overrightarrow{P^{NL2}} &= \epsilon_0 \frac{(t_{af1} r_{fs1})^2 e^{2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \chi_{eff2}^{(2)} \\ \hat{e}_2^r \cdot \overrightarrow{P^{NL2}} &= \epsilon_0 \frac{(t_{af1} r_{fs1})^2 e^{2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \chi_{eff2r}^{(2)} \\ (\hat{e}_2 + \hat{e}_2^r) \cdot \overrightarrow{P^{NL3}} &= 2\epsilon_0 \frac{t_{af1}^2 r_{fs1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \chi_{eff3}^{(2)}\end{aligned}\quad (3.104)$$

avec :

$$\begin{aligned}\chi_{eff1}^{(2)} &= \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \\ \chi_{eff1r}^{(2)} &= \hat{e}_2^r \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \\ \chi_{eff2}^{(2)} &= \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1^r \hat{e}_1^r \\ \chi_{eff2r}^{(2)} &= \hat{e}_2^r \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1^r \hat{e}_1^r \\ \chi_{eff3}^{(2)} &= (\hat{e}_2 + \hat{e}_2^r) \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1^r\end{aligned}\quad (3.105)$$

De plus, en notant I_ω l'intensité de l'onde pompe :

$$I_\omega = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |E_{1i}|^2 \quad (3.106)$$

L'amplitude du champ de seconde harmonique transmis au milieu de sortie en fonction de l'intensité de l'onde fondamentale est donc :

$$\begin{aligned} T = & \frac{-2i}{c \epsilon_0} \frac{t_{fs2}}{n_2(\theta_2) \cos(\gamma_2) \cos(\theta_2 - \gamma_2)} \frac{n_2(\theta_1)^2}{n_{2x}^2} \frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2)}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)} \frac{2\pi L}{\lambda} \\ & \times \frac{I_\omega t_{af1}^2}{(e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}) (e^{-2i\phi_2} - r_{fa2} r_{fs2} e^{2i\phi_2})} \frac{1}{\Psi} \\ & \times [\chi_{eff1}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} e^{-i(2\phi_1 + \phi_2)} + r_{fa2} \chi_{eff1r}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} e^{-i(2\phi_1 - \phi_2)} \\ & + r_{fa2} r_{fs1}^2 \chi_{eff2r}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} e^{i(2\phi_1 + \phi_2)} + r_{fs1}^2 \chi_{eff2}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} e^{i(2\phi_1 - \phi_2)} \\ & - r_{fa2} r_{fs1} \frac{n_{2x}^2}{n_2(\theta_1)^2} \frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2)} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} e^{i\phi_2} \\ & - r_{fs1} \frac{n_{2x}^2}{n_2(\theta_1)^2} \frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2)} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} e^{-i\phi_2}] \quad (3.107) \end{aligned}$$

L'intensité $I_{2\omega}$ de l'onde de seconde harmonique transmise au milieu de sortie s'écrit :

$$I_{2\omega} = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |T|^2 \quad (3.108)$$

Finalement, l'intensité de seconde harmonique transmise au milieu de sortie en fonction de l'intensité de l'onde fondamentale et de son angle d'incidence sur l'échantillon s'écrit :

$$\begin{aligned} I_{2\omega} = & \frac{2}{c \epsilon_0} \frac{t_{fs2}^2}{(n_2(\theta_2) \cos(\gamma_2) \cos(\theta_2 - \gamma_2))^2} \left(\frac{n_2(\theta_1)^2}{n_{2x}^2} \right)^2 \left(\frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2)}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)} \right)^2 \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right)^2 \\ & \times \frac{1}{(1 + (r_{fa2} r_{fs2})^2 - 2r_{fa2} r_{fs2} \cos(4\phi_2))} \\ & \times \frac{I_\omega^2 t_{af1}^4}{(1 + 4(r_{fa1} r_{fs1})^2 + (r_{fa1} r_{fs1})^4 - 4\cos(4\phi_1)(r_{fa1} r_{fs1} + (r_{fa1} r_{fs1})^3) + 2(r_{fa1} r_{fs1})^2 \cos(8\phi_1))} \\ & \times [a(\theta)^2 + b(\theta)^2 + c(\theta)^2 + d(\theta)^2 + e(\theta)^2 + f(\theta)^2 + 2\cos(4\phi_1)(a(\theta)d(\theta) + b(\theta)c(\theta)) \\ & - 2\cos(2(\phi_1 + \phi_2))(a(\theta)e(\theta) + c(\theta)f(\theta)) - 2\cos(2(\phi_1 - \phi_2))(b(\theta)f(\theta) + d(\theta)e(\theta)) \\ & - 2\cos(2\phi_1)(a(\theta)f(\theta) + b(\theta)e(\theta) + c(\theta)e(\theta) + d(\theta)f(\theta)) \\ & + 2\cos(2\phi_2)(a(\theta)b(\theta) + c(\theta)d(\theta) + e(\theta)f(\theta)) \\ & + 2a(\theta)c(\theta)\cos(2\Phi) + 2b(\theta)d(\theta)\cos(2\Psi)] \quad (3.109) \end{aligned}$$

avec les coefficients suivants :

$$\begin{aligned}
 a(\theta) &= \chi_{eff1}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} \\
 b(\theta) &= r_{fa2} \chi_{eff1r}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} \\
 c(\theta) &= r_{fa2} r_{fs1}^2 \chi_{eff2r}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} \\
 d(\theta) &= r_{fs1}^2 \chi_{eff2}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} \\
 e(\theta) &= -r_{fa2} r_{fs1} \frac{n_{2x}^2}{n_2(\theta_1)^2} \frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2)} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} \\
 f(\theta) &= r_{fs1} \frac{n_{2x}^2}{n_2(\theta_1)^2} \frac{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2)} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2}
 \end{aligned} \tag{3.110}$$

Nous allons maintenant effectuer le calcul dans le cas des polarisations perpendiculaires au plan d'incidence : le cas des polarisations s – s

3.3 Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée s et d'une onde de seconde harmonique transmise s

3.3.1 Expression de l'intensité de seconde harmonique transmise dans le cas s – s

Dans le cas d'une onde incidente polarisée s et d'une onde de seconde harmonique polarisée s, l'intensité de seconde harmonique transmise peut s'écrire (calculs présentés en Annexe) :

$$\begin{aligned}
 I_{2\omega} &= \frac{2I_{\omega}^2}{c\epsilon_0(n_{2y}\cos(\theta_2))^2} \frac{t_{fs2}^2}{(1 + (r_{fa2}r_{fs2})^2 - 2r_{fa2}r_{fs2}\cos(4\phi_2))} \left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right)^2 \\
 &\times \frac{t_{af1}^4}{(1 + 4(r_{fa1}r_{fs1})^2 + (r_{fa1}r_{fs1})^4 - 4\cos(4\phi_1)(r_{fa1}r_{fs1} + (r_{fa1}r_{fs1})^3) + 2(r_{fa1}r_{fs1})^2\cos(8\phi_1))} \\
 &\times [a(\theta)^2 + b(\theta)^2 + c(\theta)^2 + d(\theta)^2 + e(\theta)^2 + f(\theta)^2 + 2\cos(4\phi_1)(a(\theta)d(\theta) + b(\theta)c(\theta)) \\
 &\quad - 2\cos(2(\phi_1 + \phi_2))(a(\theta)e(\theta) + c(\theta)f(\theta)) - 2\cos(2(\phi_1 - \phi_2))(b(\theta)f(\theta) + d(\theta)e(\theta)) \\
 &\quad - 2\cos(2\phi_1)(a(\theta)f(\theta) + b(\theta)e(\theta) + c(\theta)e(\theta) + d(\theta)f(\theta)) \\
 &\quad + 2\cos(2\phi_2)(a(\theta)b(\theta) + c(\theta)d(\theta) + e(\theta)f(\theta)) \\
 &\quad + 2a(\theta)c(\theta)\cos(2\Phi) + 2b(\theta)d(\theta)\cos(2\Psi)] \tag{3.111}
 \end{aligned}$$

avec les coefficients suivants :

$$\begin{aligned}
 a(\theta) &= \chi_{eff1}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} \\
 b(\theta) &= r_{fa2} \chi_{eff1}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} \\
 c(\theta) &= r_{fa2} (r_{fs1})^2 \chi_{eff2}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} \\
 d(\theta) &= (r_{fs1})^2 \chi_{eff2}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} \\
 e(\theta) &= r_{fa2} r_{fs1} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} \\
 f(\theta) &= r_{fs1} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2}
 \end{aligned} \tag{3.112}$$

Où :

$$\begin{aligned}
 \chi_{eff1}^{(2)} &= \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \\
 \chi_{eff2}^{(2)} &= \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1^r \hat{e}_1^r \\
 \chi_{eff3}^{(2)} &= \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1^r
 \end{aligned} \tag{3.113}$$

Dans le cas $s - s$, les coefficients de transmission et de réflexions sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 t_{af1} &= \frac{2\cos(\theta)}{n_{1y}\cos(\theta_1) + \cos(\theta)} \\
 r_{fa1} &= \frac{n_{1y}\cos(\theta_1) - \cos(\theta)}{n_{1y}\cos(\theta_1) + \cos(\theta)} \\
 r_{fs1} &= \frac{n_{1y}\cos(\theta_1) - n_{1s}\cos(\theta_{1s})}{n_{1y}\cos(\theta_1) + n_{1s}\cos(\theta_{1s})}
 \end{aligned} \tag{3.114}$$

Et :

$$\begin{aligned}
 t_{fs2} &= \frac{2n_{2y}\cos(\theta_2)}{n_{2y}\cos(\theta_2) + n_{2s}\cos(\theta_{2s})} \\
 r_{fa2} &= \frac{n_{2y}\cos(\theta_2) - \cos(\theta)}{n_{2y}\cos(\theta_2) + \cos(\theta)} \\
 r_{fs2} &= \frac{n_{2y}\cos(\theta_2) - n_{2s}\cos(\theta_{2s})}{n_{2y}\cos(\theta_2) + n_{2s}\cos(\theta_{2s})}
 \end{aligned} \tag{3.115}$$

3.3.2 Cas particulier d'un matériau isotrope dans lequel les réflexions multiples sont négligées

Remarquons qu'en négligeant les réflexions multiples, nous avons :

$$r_{fa2} = r_{fs1} = 0 \tag{3.116}$$

Le milieu de sortie étant l'air, $n_{2s} = n_{1s} = 1$.

Dans le cas d'un milieu isotrope, nous avons de plus :

$$n_{1y} = n_{\omega} \quad \text{et} \quad n_{2y} = n_{2\omega} \quad (3.117)$$

Dans ce cas, l'intensité de seconde harmonique issue de l'échantillon s'écrit :

$$I_{2\omega} = \frac{2I_{\omega}^2 t_{af1}^4 t_{fs2}^2}{c\epsilon_0 (n_{2y} \cos(\theta_2))^2} \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right)^2 a(\theta)^2 \quad (3.118)$$

Cette formulation n'est pas tout à fait équivalente à celle obtenue par Jerphagnon et Kurtz [49], présentée au Chapitre 2. Cette différence, précédemment observée par Herman et Hayden [57], est due aux hypothèses faites par Jerphagnon et Kurtz, qui supposent l'absence de réflexions de l'onde de seconde harmonique à l'intérieur de sa couche génératrice.

3.4 Cas des polarisations croisées : $s - p$ et $p - s$

Nous allons maintenant nous intéresser au cas des polarisations croisées. dans ces deux cas $s - p$ et $p - s$, les calculs découlent directement des cas précédents.

3.4.1 Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée s et d'une onde de seconde harmonique transmise p

Dans ce cas, l'intensité de seconde harmonique transmise au milieu de sortie est la même que dans le cas $p - p$, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} I_{2\omega} = & \frac{2}{c\epsilon_0} \frac{t_{fs2}^2}{(n_2(\theta_2) \cos(\gamma_2) \cos(\theta_2 - \gamma_2))^2} \left(\frac{n_2(\theta_1)^2}{n_{2x}^2} \right)^2 \left(\frac{n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_2)^2}{(n_1(\theta_1)^2 - n_2(\theta_1)^2)} \right)^2 \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right)^2 \\ & \times \frac{1}{(1 + (r_{fa2} r_{fs2})^2 - 2r_{fa2} r_{fs2} \cos(4\phi_2))} \\ & \times \frac{I_{\omega}^2 t_{af1}^4}{(1 + 4(r_{fa1} r_{fs1})^2 + (r_{fa1} r_{fs1})^4 - 4\cos(4\phi_1)(r_{fa1} r_{fs1} + (r_{fa1} r_{fs1})^3) + 2(r_{fa1} r_{fs1})^2 \cos(8\phi_1))} \\ & \times [a(\theta)^2 + b(\theta)^2 + c(\theta)^2 + d(\theta)^2 + e(\theta)^2 + f(\theta)^2 + 2\cos(4\phi_1)(a(\theta)d(\theta) + b(\theta)c(\theta)) \\ & - 2\cos(2(\phi_1 + \phi_2))(a(\theta)e(\theta) + c(\theta)f(\theta)) - 2\cos(2(\phi_1 - \phi_2))(b(\theta)f(\theta) + d(\theta)e(\theta)) \\ & - 2\cos(2\phi_1)(a(\theta)f(\theta) + b(\theta)e(\theta) + c(\theta)e(\theta) + d(\theta)f(\theta)) \\ & + 2\cos(2\phi_2)(a(\theta)b(\theta) + c(\theta)d(\theta) + e(\theta)f(\theta)) \\ & + 2a(\theta)c(\theta)\cos(2\Phi) + 2b(\theta)d(\theta)\cos(2\Psi)] \quad (3.119) \end{aligned}$$

Mais il est nécessaire d'effectuer les substitutions suivantes :

$$\hat{e}_1 = \hat{e}_1^* = (0, 1, 0) \quad (3.120)$$

$$n_1(\theta_1) = n_{1y} \quad (3.121)$$

Ce qui entraîne :

$$\gamma_1 = 0 \quad (3.122)$$

L'expression des coefficients suivants est également modifiées :

$$\begin{aligned} t_{af1} &= \frac{2\cos(\theta)}{n_{1y}\cos(\theta_1) + \cos(\theta)} \\ r_{fa1} &= \frac{n_{1y}\cos(\theta_1) - \cos(\theta)}{n_{1y}\cos(\theta_1) + \cos(\theta)} \\ r_{fs1} &= \frac{n_{1y}\cos(\theta_1) - n_{1s}\cos(\theta_{1s})}{n_{1y}\cos(\theta_1) + n_{1s}\cos(\theta_{1s})} \end{aligned} \quad (3.123)$$

Les autres coefficients restent inchangés par rapport au cas $p - p$.

3.4.2 Cas d'une onde incidente fondamentale polarisée p et d'une onde de seconde harmonique transmise s

Dans ce cas, l'intensité de seconde harmonique transmise au substrat est la même que dans le cas $s - s$, c'est-à-dire :

$$\begin{aligned} I_{2\omega} &= \frac{2I_\omega^2}{c\epsilon_0(n_{2y}\cos(\theta_2))^2} \frac{t_{fs2}^2}{(1 + (r_{fa2}r_{fs2})^2 - 2r_{fa2}r_{fs2}\cos(4\phi_2))} \left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right)^2 \\ &\quad \frac{t_{af1}^4}{(1 + 4(r_{fa1}r_{fs1})^2 + (r_{fa1}r_{fs1})^4 - 4\cos(4\phi_1)(r_{fa1}r_{fs1} + (r_{fa1}r_{fs1})^3) + 2(r_{fa1}r_{fs1})^2\cos(8\phi_1))} \\ &\quad [a(\theta)^2 + b(\theta)^2 + c(\theta)^2 + d(\theta)^2 + e(\theta)^2 + f(\theta)^2 + 2\cos(4\phi_1)(a(\theta)d(\theta) + b(\theta)c(\theta)) \\ &\quad - 2\cos(2(\phi_1 + \phi_2))(a(\theta)e(\theta) + c(\theta)f(\theta)) - 2\cos(2(\phi_1 - \phi_2))(b(\theta)f(\theta) + d(\theta)e(\theta)) \\ &\quad - 2\cos(2\phi_1)(a(\theta)f(\theta) + b(\theta)e(\theta) + c(\theta)e(\theta) + d(\theta)f(\theta)) \\ &\quad + 2\cos(2\phi_2)(a(\theta)b(\theta) + c(\theta)d(\theta) + e(\theta)f(\theta)) \\ &\quad + 2a(\theta)c(\theta)\cos(2\Phi) + 2b(\theta)d(\theta)\cos(2\Psi)] \quad (3.124) \end{aligned}$$

avec les substitutions suivantes :

$$\hat{e}_1 = (\cos(\theta_1 - \gamma_1), 0, -\sin(\theta_1 - \gamma_1)) \quad \text{et} \quad (-\cos(\theta_1 - \gamma_1), 0, -\sin(\theta_1 - \gamma_1)) \quad (3.125)$$

$$n_{1y} = n_1(\theta_1) \quad (3.126)$$

et en utilisant les coefficients suivants :

$$\begin{aligned} t_{af1} &= \frac{2\cos(\theta)}{\cos(\theta_1 - \gamma_1) + n_1(\theta_1)\cos(\gamma_1)\cos(\theta)} \\ r_{fa1} &= \frac{\cos(\theta_1 - \gamma_1) - n_1(\theta_1)\cos(\gamma_1)\cos(\theta)}{\cos(\theta_1 - \gamma_1) + n_1(\theta_1)\cos(\gamma_1)\cos(\theta)} \\ r_{fs1} &= \frac{n_{1s}\cos(\theta_1 - \gamma_1) - n_1(\theta_1)\cos(\gamma_1)\cos(\theta_{1s})}{n_{1s}\cos(\theta_1 - \gamma_1) + n_1(\theta_1)\cos(\gamma_1)\cos(\theta_{1s})} \end{aligned} \quad (3.127)$$

Les autres coefficients restent inchangés par rapport au cas $s - s$.

3.5 Validation du modèle obtenu

3.5.1 Observation de l'influence des réflexions multiples sur les franges de Makers

Afin de comprendre l'influence des réflexions multiples sur la forme des franges de Makers, ces franges ont été tracées dans le cas d'une lame de Niobate de Lithium ($LiNbO_3$) Y-cut, pour une onde polarisée suivant l'axe extraordinaire du matériau. Les polarisations de l'onde incidente et de l'onde de seconde harmonique transmise ont été fixées perpendiculairement au plan d'incidence de l'onde fondamentale (cas s).

Le tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre du Niobate de Lithium, s'écrit [50] :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{11}^{(2)} & \chi_{12}^{(2)} & \chi_{13}^{(2)} & \chi_{14}^{(2)} & \chi_{15}^{(2)} & \chi_{16}^{(2)} \\ \chi_{21}^{(2)} & \chi_{22}^{(2)} & \chi_{23}^{(2)} & \chi_{24}^{(2)} & \chi_{25}^{(2)} & \chi_{26}^{(2)} \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{32}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & \chi_{34}^{(2)} & \chi_{35}^{(2)} & \chi_{36}^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{22}^{(2)} \\ -\chi_{22}^{(2)} & \chi_{22}^{(2)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{31}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.128)$$

Avec, dans le cas du $LiNbO_3$ congruent melt :

$$\begin{aligned} \chi_{22}^{(2)} &= 2.1 pm.V^{-1} \\ \chi_{31}^{(2)} &= -4.35 pm.V^{-1} \\ \chi_{33}^{(2)} &= -27.2 pm.V^{-1} \end{aligned} \quad (3.129)$$

Dans le cas d'une lame Y-cut, la propagation du faisceau se fait selon l'axe Y du cristal, et dans le cas d'une onde polarisée suivant l'axe extraordinaire du cristal elle s'effectue suivant

son axe Z. Donc, on peut en déduire le tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre effectif :

$$\chi_{eff1}^{(2)} = \chi_{eff2}^{(2)} = \chi_{eff3}^{(2)} = \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 = (0, 0, 1) \chi^{(2)} (0, 0, 1) (0, 0, 1) = \chi_{33}^{(2)} \quad (3.130)$$

L'onde est polarisée suivant l'axe extraordinaire du cristal les indices "vus" par l'onde sont donc les indices extraordinaires du $LiNbO_3$ congruent melt [50] :

$$\begin{aligned} n_\omega &= 2.1563 \\ n_{2\omega} &= 2.2346 \end{aligned} \quad (3.131)$$

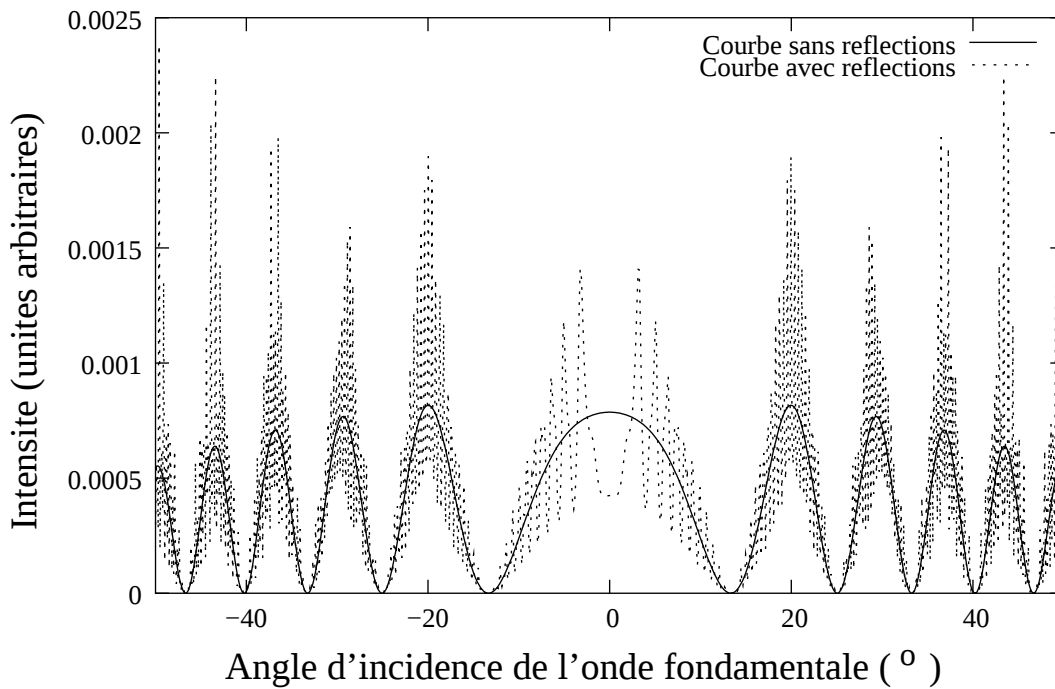


FIG. 3.4 – Intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium en fonction de l'angle d'incidence θ avec les réflexions multiples (courbe en pointillés) et sans les réflexions multiples (courbe continue)

La figure 3.4 représente l'intensité de seconde harmonique générée par une couche de Niobate de Lithium Y-cut d'une épaisseur $L = 500 \mu m$, pour une onde incidente et une onde transmise polarisée suivant l'axe extraordinaire, en polarisation s – s. La courbe en continue est l'intensité de seconde harmonique calculée à partir de l'équation 3.111, c'est-à-dire qu'elle inclut dans son calcul les réflexions du fondamental et de l'onde de seconde harmonique à l'intérieur de l'épaisseur de Niobate de Lithium. La courbe en pointillés, calculée à partir de l'équation 3.118, ne tient pas compte de ces réflexions.

Les deux courbes ont les mêmes minimas et les mêmes maximas, mais la courbe en continue présente des oscillations supplémentaires. Ces oscillations sont dues aux modulations par les deux fonctions de types Fabry-Perot, l'une résonnant à la fréquence fondamentale, l'autre résonnant à la fréquence double (seconde harmonique). Ces deux fonctions sont :

$$F - P_{\omega} = \frac{1}{(1+(r_{fa1}r_{fs1})^2(4+(r_{fa1}r_{fs1})^2)-4\cos(4\phi_1)(r_{fa1}r_{fs1}+(r_{fa1}r_{fs1})^3)+2(r_{fa1}r_{fs1})^2\cos(8\phi_1))} \quad (3.132)$$

$$F - P_{2\omega} = \frac{1}{(1+(r_{fa2}r_{fs2})^2-2r_{fa1}r_{fs1}\cos(4\phi_2))}$$

Ces deux fonctions modulatrices sont tracées sur la figure 3.5 pour la fonction résonnant à la fréquence fondamentale, et sur la figure 3.6 pour la fonction résonnant à la fréquence double.

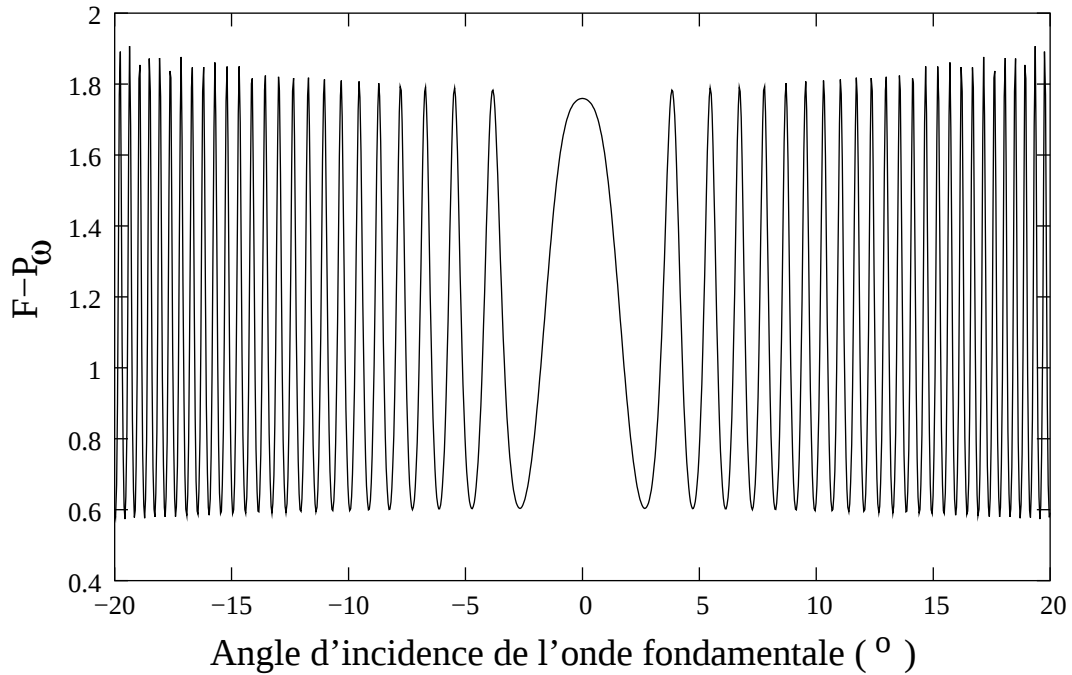


FIG. 3.5 – Oscillations de $F - P_{\omega}$ en fonction de θ , angle d'incidence de l'onde fondamentale sur l'échantillon

3.5.2 Comparaison entre les mesures expérimentales et les courbes théoriques

Nous allons maintenant comparer les simulations obtenues avec notre modèle avec les résultats expérimentalement obtenus sur notre dispositif de génération de seconde harmonique au moyen de lames de Niobate de Lithium.

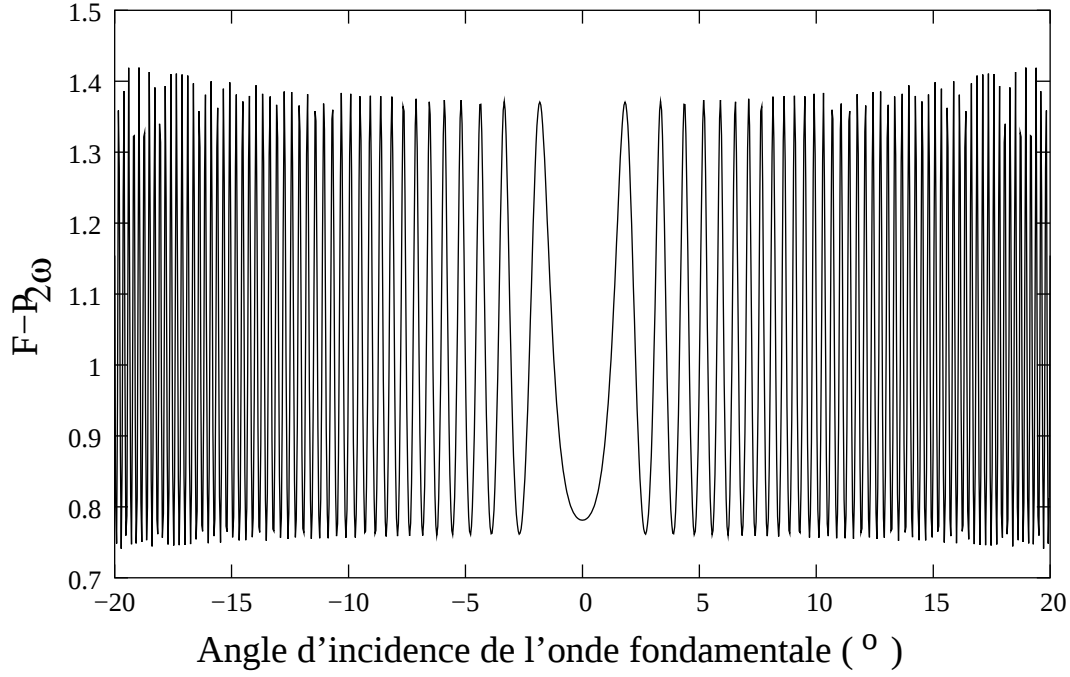


FIG. 3.6 – Oscillations de $F - P_{2\omega}$ en fonction de θ , angle d'incidence de l'onde fondamentale sur l'échantillon

En premier lieu, nous allons nous placer dans le cas d'une lame de Niobate de Lithium Y-cut congruent melt (la composition du cristal de $LiNbO_3$ influe sur les propriétés de celui-ci [62]). La direction de propagation se situe donc selon l'axe Y du cristal lorsque le faisceau incident est normal à la face d'entrée du cristal. Les polarisations, s pour l'onde fondamentale et l'onde de seconde harmonique, sont placées selon l'axe optique extraordinaire du cristal de $LiNbO_3$. La lame de Niobate utilisée a une épaisseur d'environ $500 \mu m$.

Les coefficients effectifs du tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre sont :

$$\chi_{eff1}^{(2)} = \chi_{eff2}^{(2)} = \chi_{eff3}^{(2)} = \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 = (0, 0, 1) \chi^{(2)} (0, 0, 1) (0, 0, 1) = \chi_{33}^{(2)} \quad (3.133)$$

avec, toujours, les coefficients du $LiNbO_3$ congruent melt :

$$\begin{aligned} \chi_{22}^{(2)} &= 2.1 pm.V^{-1} \\ \chi_{31}^{(2)} &= -4.35 pm.V^{-1} \\ \chi_{33}^{(2)} &= -27.2 pm.V^{-1} \end{aligned} \quad (3.134)$$

et les indices extraordinaires suivants [63] :

$$\begin{aligned} n_\omega &= 2.1563 \\ n_{2\omega} &= 2.2346 \end{aligned} \quad (3.135)$$

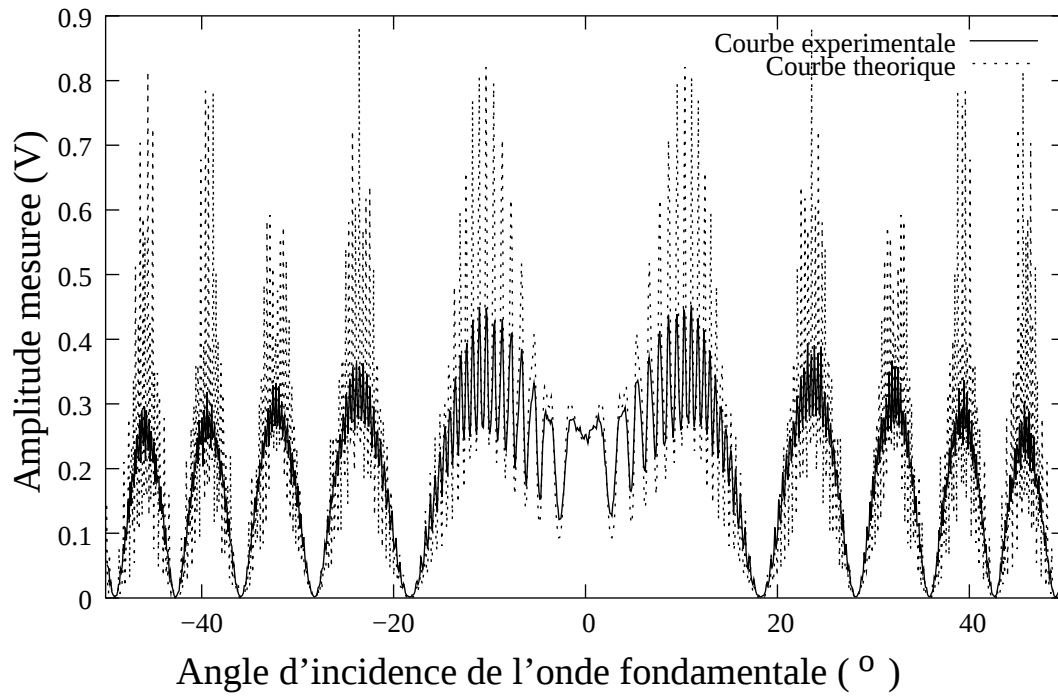


FIG. 3.7 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium Y-cut en fonction de l'angle d'incidence θ mesurée expérimentalement (courbe continue) et calculée théoriquement (courbe en pointillés)

La figure 3.7 présente la comparaison entre la mesure expérimentale (courbe continue) et la courbe théorique (courbe en pointillés), calculée à partir du modèle développé. Le résultat théorique a été obtenu pour une largeur d'échantillon $L = 497.635 \mu m$ et en prenant $n_{1s} = n_{2s} = 1$, car le milieu de sortie est l'air. Les deux courbes s'annulent pour les mêmes valeurs de θ , et ont, en faisant abstraction des oscillations hautes fréquences, des maxima pour les mêmes valeurs de θ . Les différences observées sont dues aux oscillations hautes fréquences liées aux réflexions du fondamental et de l'onde de seconde harmonique à l'intérieur de la couche de Niobate de Lithium. La figure 3.8 représente ces mêmes courbes pour des angles d'incidences compris entre -10° et 10° , pour mieux observer les oscillations hautes fréquences. Nous pouvons remarquer que, même si la courbe théorique présente des oscillations de même fréquence que la courbe expérimentale, l'amplitude de ces oscillations est beaucoup plus importante sur la courbe théorique.

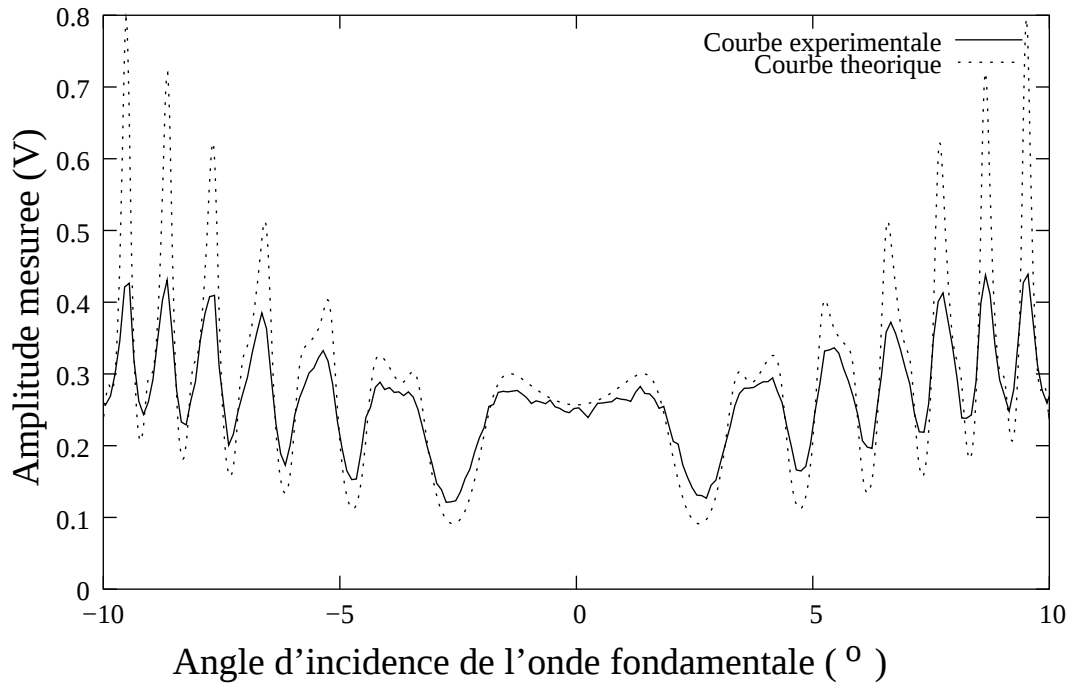


FIG. 3.8 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium Y-cut en fonction de l'angle d'incidence θ mesurée expérimentalement (courbe continue) et calculée théoriquement (courbe en pointillés)

Le modèle a été testé dans une autre configuration, $s - p$, toujours sur la lame de Niobate de Lithium Y-cut. La polarisation de l'onde fondamentale, perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation s), est prise suivant un axe optique ordinaire du cristal de $LiNbO_3$, c'est à dire suivant son axe Z . La polarisation de l'onde de seconde harmonique est effectuée dans le plan d'incidence de l'onde fondamentale (polarisation p), et est prise suivant l'axe optique extraor-

dinaire du cristal, c'est à dire suivant son axe Y.

Les indices n_{1x} , n_{1z} , n_{2x} et n_{2z} sont donc les indices ordinaires du Niobate de Lithium :

$$\begin{aligned} n_{o\omega} &= 2.2322 \\ n_{o2\omega} &= 2.3231 \end{aligned} \quad (3.136)$$

et les indices n_{1y} et n_{2y} sont les indices extraordinaires du cristal :

$$\begin{aligned} n_{e\omega} &= 2.1563 \\ n_{e2\omega} &= 2.2346 \end{aligned} \quad (3.137)$$

Les coefficients effectifs du tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre sont :

$$\begin{aligned} \chi_{eff1}^{(2)} &= \chi_{eff2}^{(2)} = \chi_{22}^{(2)} \sin(\theta_2 - \gamma_2) + \chi_{31}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \\ \chi_{eff1r}^{(2)} &= \chi_{eff2r}^{(2)} = \chi_{22}^{(2)} \sin(\theta_2 - \gamma_2) - \chi_{31}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \\ \chi_{eff3}^{(2)} &= 2\chi_{22}^{(2)} \sin(\theta_2 - \gamma_2) \end{aligned} \quad (3.138)$$

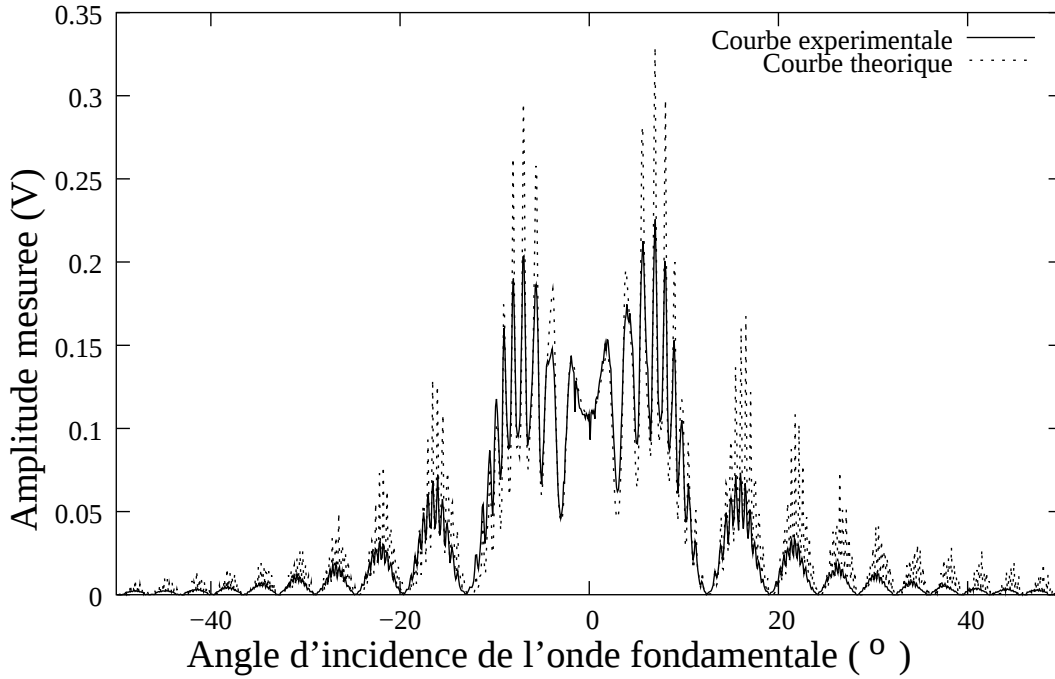


FIG. 3.9 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium Y-cut en fonction de l'angle d'incidence θ mesurée expérimentalement (courbe continue) et calculée théoriquement (courbe en pointillés)

Les figures 3.9 et 3.10 comparent une courbe expérimentale (courbe continue) obtenue sur un échantillon de Niobate de Lithium d'environ $500 \mu m$ en configuration $s - p$ (suivant les

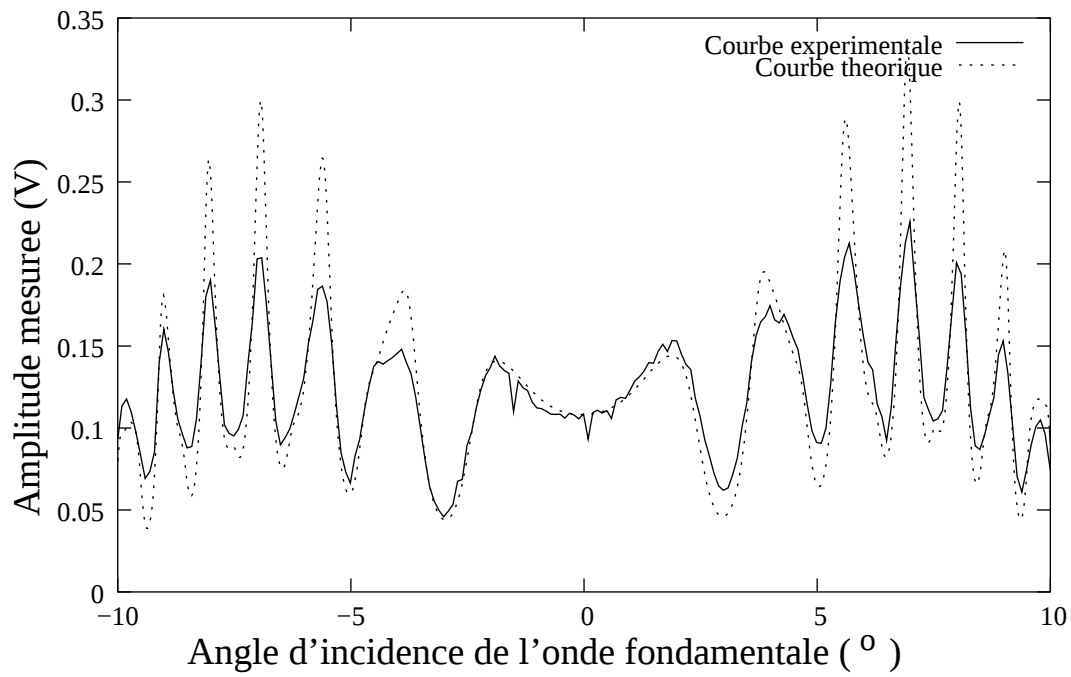


FIG. 3.10 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium Y-cut en fonction de l'angle d'incidence θ mesurée expérimentalement (courbe continue) et calculée théoriquement (courbe en pointillés)

directions énoncés ci-dessus), et une courbe théorique (courbe en pointillés) simulée d'après notre modèle. La simulation a été calculée pour une épaisseur $L = 497.645 \mu m$. Ces courbes suggèrent les mêmes observations que dans le cas de la configuration $s - s$. Elles ont les mêmes fréquences d'oscillations, mais les oscillations haute-fréquence dues aux réflexions multiples du fondamental et de l'onde de seconde harmonique à l'intérieur du cristal ont une amplitude plus importante pour l'onde simulée. En fait, plus l'angle d'incidence θ augmente, plus la différence entre l'amplitude des oscillations calculée théoriquement et celle mesurée expérimentalement augmente.

Ces caractéristiques se retrouvent aussi sur les courbes 3.11 et 3.12, qui représentent les différences entre des mesures expérimentales (courbes continues) et des courbes théoriques (courbes en pointillés), mesurées et calculées (avec $L = 497.912 \mu m$) en configuration $p - p$ sur une lame de Niobate de Lithium Y-cut. Dans ce cas, l'onde incidente fondamentale est polarisée, dans son plan d'incidence, suivant l'axe extraordinaire du cristal lorsque l'incidence est normale. L'onde de seconde harmonique issue du cristal est polarisée dans la même direction. Dans ce cas, les indices sont :

$$\begin{aligned} n_{1y} = n_{1z} = n_{ow} &= 2.2322 \\ n_{2y} = n_{2z} = n_{o2\omega} &= 2.3231 \end{aligned} \quad (3.139)$$

et :

$$\begin{aligned} n_{1x} = n_{e\omega} &= 2.1563 \\ n_{2x} = n_{e2\omega} &= 2.2346 \end{aligned} \quad (3.140)$$

Les coefficients effectifs du tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre sont :

$$\begin{aligned} \chi_{eff1}^{(2)} &= -2\chi_{22}^{(2)} \sin(\theta_2 - \gamma_2) \sin(\theta_1 - \gamma_1) \cos(\theta_1 - \gamma_1) - \chi_{22}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \sin^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ &\quad + \chi_{22}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \cos^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ \chi_{eff1r}^{(2)} &= -2\chi_{22}^{(2)} \sin(\theta_2 - \gamma_2) \sin(\theta_1 - \gamma_1) \cos(\theta_1 - \gamma_1) + \chi_{22}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \sin^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ &\quad - \chi_{22}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \cos^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ \chi_{eff2}^{(2)} &= 2\chi_{22}^{(2)} \sin(\theta_2 - \gamma_2) \sin(\theta_1 - \gamma_1) \cos(\theta_1 - \gamma_1) - \chi_{22}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \sin^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ &\quad + \chi_{22}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \cos^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ \chi_{eff2r}^{(2)} &= 2\chi_{22}^{(2)} \sin(\theta_2 - \gamma_2) \sin(\theta_1 - \gamma_1) \cos(\theta_1 - \gamma_1) + \chi_{22}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \sin^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ &\quad - \chi_{22}^{(2)} \cos(\theta_2 - \gamma_2) \cos^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ \chi_{eff3}^{(2)} &= 0 \end{aligned} \quad (3.141)$$

Pour plus de précision dans la comparaison à la théorie développée, nous avons réalisé des mesures expérimentales avec un pas entre deux mesures très faible (de 0.01° contre 0.1° utilisé classiquement), avec une faible variation de l'angle d'incidence (de -7° à -2°). La figure 3.13 représente les deux courbes expérimentale et calculée en polarisation $p - p$, suivant

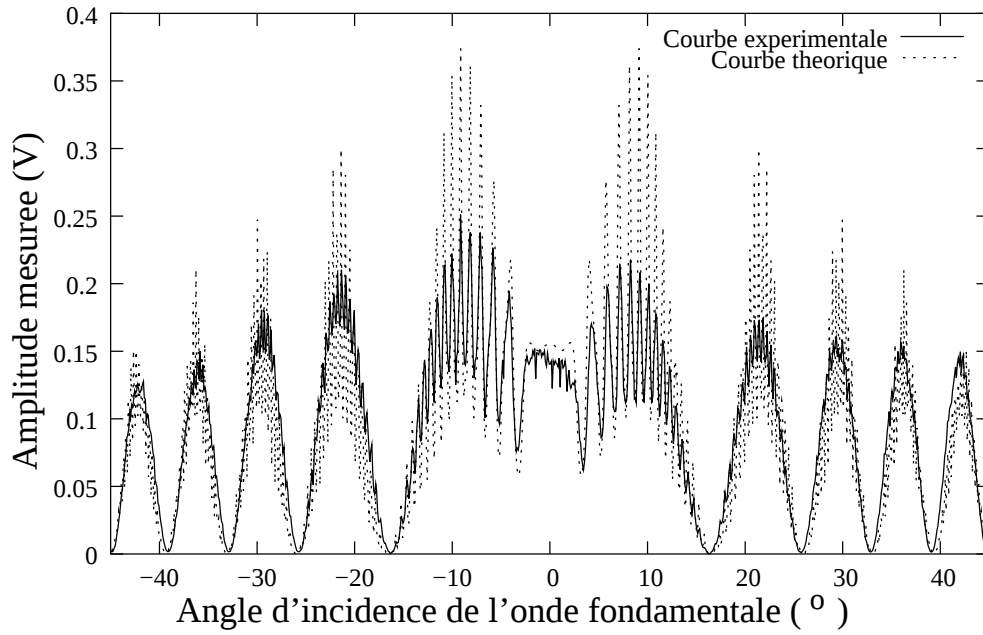


FIG. 3.11 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium Y-cut en fonction de l'angle d'incidence θ mesurée expérimentalement (courbe continue) et calculée théoriquement (courbe en pointillés)

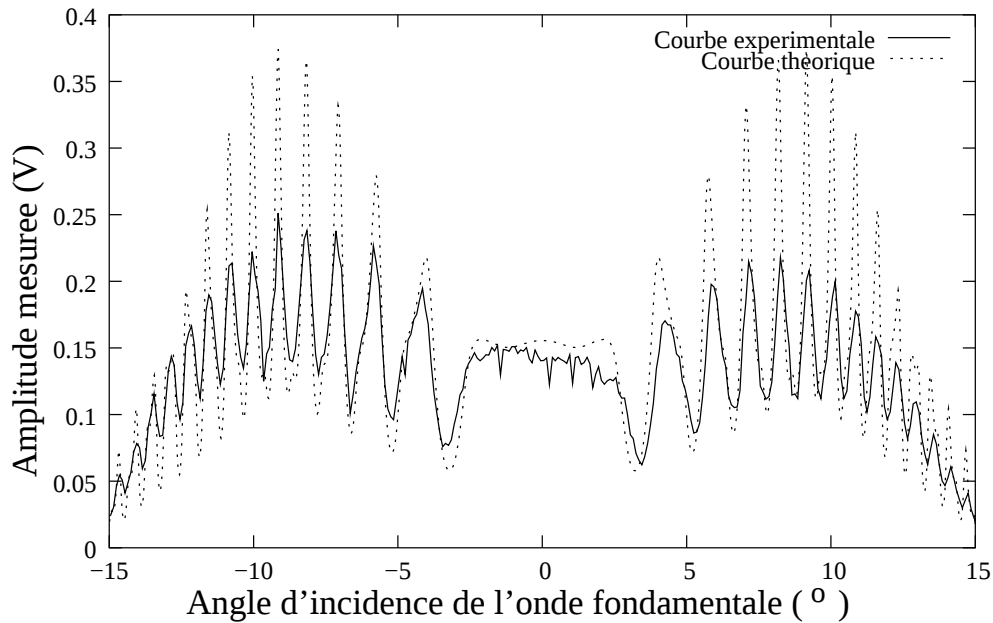


FIG. 3.12 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium Y-cut en fonction de l'angle d'incidence θ mesurée expérimentalement (courbe continue) et calculée théoriquement (courbe en pointillés)

des directions similaires au cas $p - p$ présenté auparavant. Les oscillations calculées (courbe en pointillés) à l'aide de notre modèle ont la même forme que les oscillations mesurées expérimentalement mais la différence d'amplitude, très faible lorsque θ est petit augmente rapidement lorsque θ augmente.

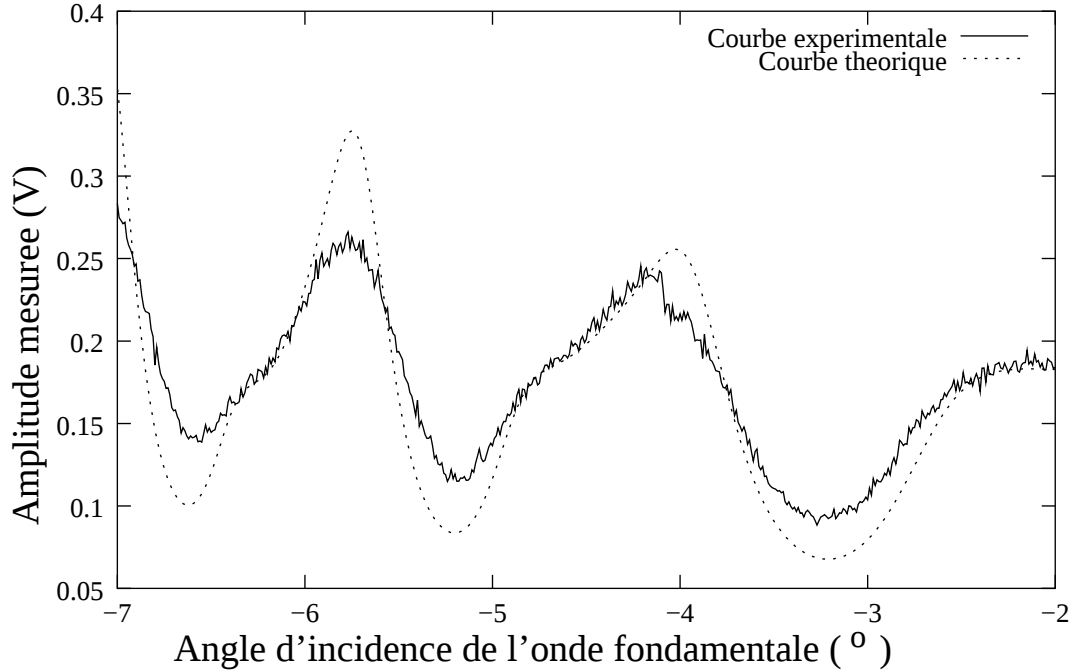


FIG. 3.13 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium Y-cut en fonction de l'angle d'incidence θ mesurée expérimentalement (courbe continue) et calculée théoriquement (courbe en pointillés)

La différence entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales que nous avons mis en évidence peut être expliquée par plusieurs facteurs comme la prise en compte de la forme du faisceau, la déplétion de l'onde pompe, ou bien l'absorption, même faible, du Niobate de Lithium ($\alpha \approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$ [50]). Cependant, le facteur ayant le plus d'influence sur l'amplitude des oscillations dûes aux réflexions multiples est la qualité de nos échantillons étalon de Niobate de Lithium. En effet, ces oscillations dépendent de $2\phi_1$, $2\phi_2$, $4\phi_1$, $4\phi_2$... Or, pour exemple, en incidence normale, une inversion de phase de $2\phi_2$ est réalisée pour une variation de l'épaisseur de 100 nm , et pour $4\phi_2$ pour une variation de 60 nm . Ces épaisseurs diminuant lorsque l'angle d'incidence augmente.

Il est donc évident qu'une petite variation de l'épaisseur de l'échantillon étudié peut entraîner une variation significative de l'amplitude de seconde harmonique générée. De plus, notre faisceau a un diamètre de 3 mm sur la face d'entrée de l'échantillon. L'intensité mesurée dépend donc de l'intensité générée sur l'ensemble de la surface éclairée par l'onde fondamentale. Une

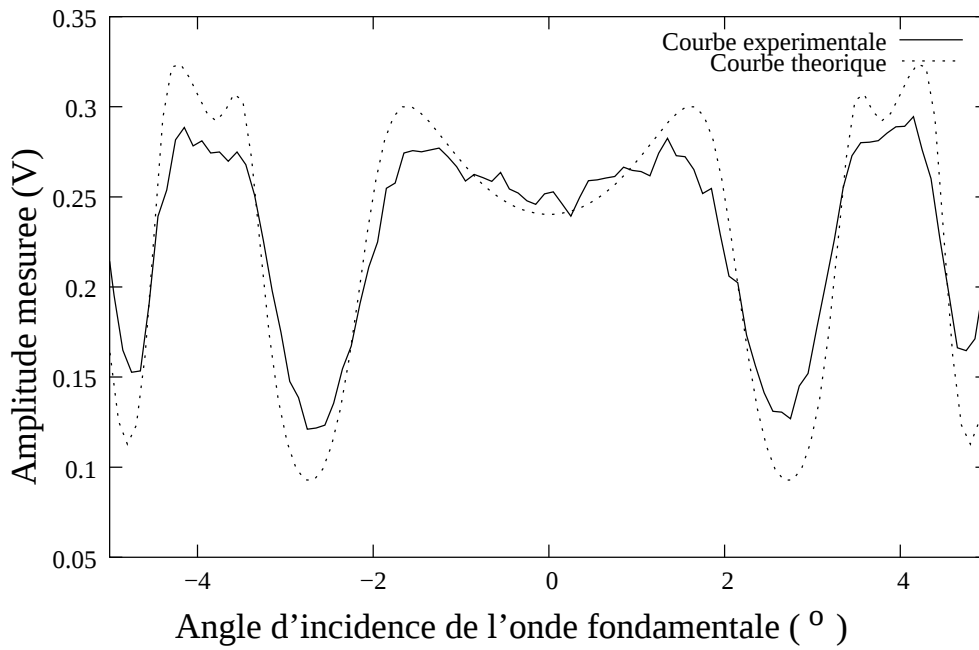


FIG. 3.14 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique générée par une lame de Niobate de Lithium Y-cut en fonction de l'angle d'incidence θ mesurée expérimentalement (courbe continue) et calculée théoriquement (courbe en pointillés)

petite variation de l'épaisseur au niveau de la surface éclairée entraîne donc une variation d'intensité de seconde harmonique conséquente. Nous avons pu observer, sur les figures présentant la comparaison entre les mesures expérimentales et les courbes théoriques, que les épaisseurs pour lesquelles la courbe théorique était tracée variaient, alors que toutes les courbes présentées étaient réalisées à partir du même échantillon, preuve que cet échantillon ne possède pas de surface parfaitement planes et parallèles. La fonction Ψ , donnant l'allure globale de la courbe, est la moins exposée aux variations d'épaisseurs, puisque l'épaisseur pour laquelle on obtient une inversion de phase est d'environ $6 \mu m$.

La figure 3.14 représente une comparaison, entre -5° et 5° , de l'intensité de seconde harmonique mesurée expérimentalement (courbe continue) pour un échantillon de $LiNbO_3$ Y-cut polarisée, suivant l'axe optique extraordinaire, en direction $s-s$, et de la simulation théorique correspondante (courbe en pointillés), calculée pour $L = 497.635 \mu m$. Lorsque nous calculons l'erreur relative moyenne, en % de l'intensité mesurée, entre les deux courbes présentée sur cette figure, nous obtenons une erreur relative inférieure à 2.5%. En réalisant le même calcul, mais cette fois ci sur l'intervalle compris entre -10° et 10° , nous obtenons une erreur relative moyenne inférieure à 4%. Ces résultats montrent que notre modèle permet de simuler, pour des angles d'incidence de l'onde fondamentale faible, nos mesures expérimentales.

3.6 La génération de seconde harmonique dans le polymère étudié : Obtention des franges de Makers dans un milieu absorbant

Le but de notre dispositif est de mesurer les effets optiques non-linéaires du second ordre sur des échantillons de polymères. Nos échantillons de polymères sont, comme nous allons le voir dans le chapitre 4, déposés sur des substrats de verre (Corning1737F), dont les indices à ω et 2ω sont respectivement de 1.51 et 1.52. Les couches minces de polymères déposées au laboratoire ont une épaisseur comprise entre 700 nm et $1.5\text{ }\mu\text{m}$. Le polymère étudié est un dérivé du polymère PMMA-DR1, polymère dont les propriétés ont été étudiées à plusieurs reprises [64, 65].

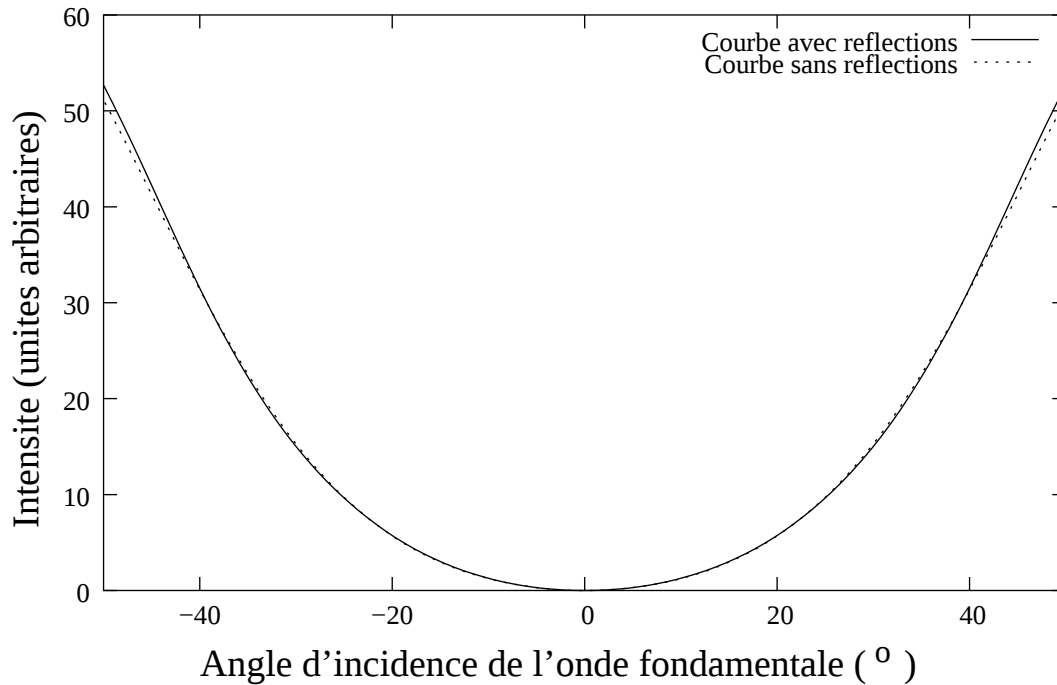


FIG. 3.15 – Intensité de seconde harmonique générée par une couche mince de polymère PMMA-DR1 déposé sur verre, en fonction de l'angle d'incidence θ , calculé en tenant compte des réflexions à l'intérieur de la couche mince (courbe continue), et sans en tenir compte (courbe en pointillés)

La figure 3.15 représente la comparaison entre l'intensité de seconde harmonique générée par une couche mince de polymère PMMA-DR1 de $1.5\text{ }\mu\text{m}$, déposée sur un substrat de verre, calculée en tenant compte des réflexions multiples du fondamentale et de l'onde de seconde harmonique à l'intérieur de la couche mince du polymère (courbe continue), et l'intensité de

seconde harmonique calculée sur cette même couche sans tenir compte des réflexions (courbe en pointillés). Pour ce faire, le substrat à été pris comme milieu de sortie, et l'intensité de seconde harmonique transmise à l'air en sortie du substrat à été calculée en utilisant le coefficient de transmission du substrat à l'air.

$$I_{2\omega} = \frac{1}{2} c \epsilon_0 (t_{sa2})^2 |T|^2 \quad (3.142)$$

avec, dans le cas $s - s$:

$$t_{sa2} = \frac{2n_{2s}\cos(\theta_{2s})}{n_{2s}\cos(\theta_{2s}) + \cos(\theta)} \quad (3.143)$$

et dans le cas $p - p$:

$$t_{sa2} = \frac{2n_{2s}\cos(\theta_{2s})}{n_{2s}\cos(\theta) + \cos(\theta_{2s})} \quad (3.144)$$

Ces simulations ont été obtenues grâce à des données bibliographiques [66, 67]. Les indices du PMMA-DR1 utilisés sont :

$$\begin{aligned} n_{o\omega} &= 1.553 \\ n_{o2\omega} &= 1.767 \\ n_{e\omega} &= 1.592 \\ n_{e2\omega} &= 1.806 \end{aligned} \quad (3.145)$$

Les coefficients effectifs du tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre pour le PMMA-DR1 étant, dans la direction étudiée, c'est-à-dire pour une propagation de l'onde en incidence normale suivant l'axe extraordinaire :

$$\begin{aligned} \chi_{eff1}^{(2)} &= 2\chi_{31}^{(2)}\cos(\theta_2 - \gamma_2)\sin(\theta_1 - \gamma_1)\cos(\theta_1 - \gamma_1) + \chi_{31}^{(2)}\sin(\theta_2 - \gamma_2)\cos^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ &\quad + \chi_{33}^{(2)}\sin(\theta_2 - \gamma_2)\sin^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ \chi_{eff1r}^{(2)} &= -2\chi_{31}^{(2)}\cos(\theta_2 - \gamma_2)\sin(\theta_1 - \gamma_1)\cos(\theta_1 - \gamma_1) + \chi_{31}^{(2)}\sin(\theta_2 - \gamma_2)\cos^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ &\quad + \chi_{33}^{(2)}\sin(\theta_2 - \gamma_2)\sin^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ \chi_{eff2}^{(2)} &= -2\chi_{31}^{(2)}\cos(\theta_2 - \gamma_2)\sin(\theta_1 - \gamma_1)\cos(\theta_1 - \gamma_1) + \chi_{31}^{(2)}\sin(\theta_2 - \gamma_2)\cos^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ &\quad + \chi_{33}^{(2)}\sin(\theta_2 - \gamma_2)\sin^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ \chi_{eff2r}^{(2)} &= 2\chi_{31}^{(2)}\cos(\theta_2 - \gamma_2)\sin(\theta_1 - \gamma_1)\cos(\theta_1 - \gamma_1) + \chi_{31}^{(2)}\sin(\theta_2 - \gamma_2)\cos^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ &\quad + \chi_{33}^{(2)}\sin(\theta_2 - \gamma_2)\sin^2(\theta_1 - \gamma_1) \\ \chi_{eff3}^{(2)} &= 0 \end{aligned} \quad (3.146)$$

avec les coefficients suivants :

$$\chi_{31}^{(2)} = 21 \text{ pm/V} \quad \text{et l'approximation : } \chi_{33}^{(2)} = 3\chi_{31}^{(2)} \quad (3.147)$$

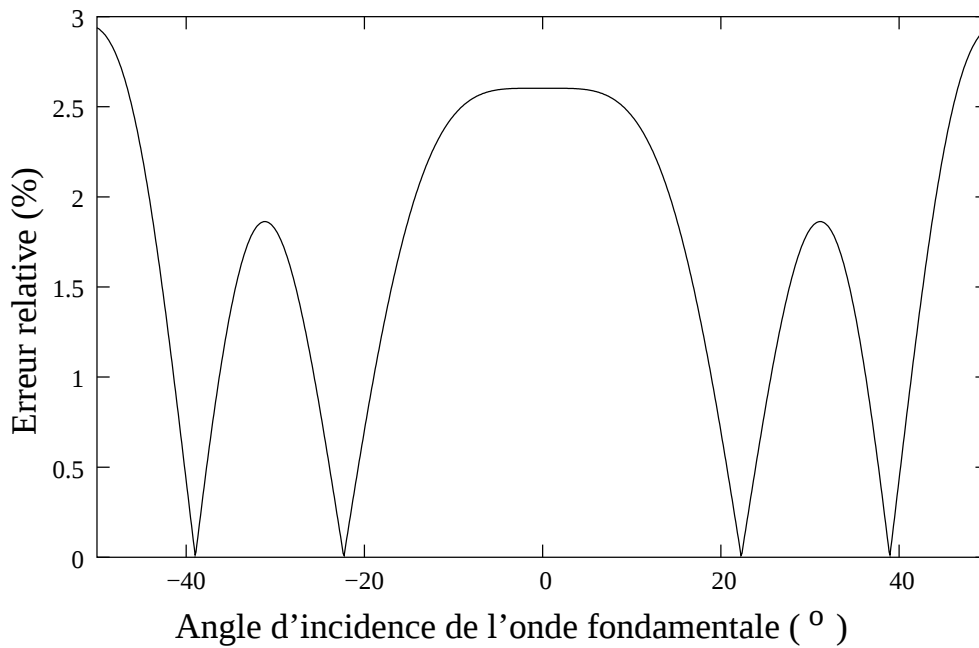


FIG. 3.16 – Erreur relative entre l'intensité de seconde harmonique pour une couche mince de PMMA-DR1 de $1.5 \mu m$ d'épaisseur, calculée en tenant compte des réflexions multiples et sans en tenir compte, en % de l'intensité calculée avec réflexions

Comme le montre la figure 3.15, l'épaisseur de nos échantillons est assez faible pour que les réflexions multiples à l'intérieur de la couche de polymère ne soient pas prises en compte. En effet, les deux courbes présentées sur cette figure, représentant l'intensité de seconde harmonique en tenant compte des réflexions (courbe continue) et sans en tenir compte (courbe en pointillés) sont quasiment identiques. Ce constat est confirmé sur la figure 3.16, représentant l'erreur relative entre les deux intensités représentées sur la figure 3.15, en % de l'intensité calculée avec les réflexions. On remarque que l'erreur relative est inférieure à 3%, ce qui est négligeable. Il n'est donc pas utile de tenir compte de ces réflexions lors de la modélisation de Franges de Makers dans des couches minces de polymère.

Cependant, comme nous allons le voir lors de la description du matériau polymère dans le chapitre 4, celui ci est très absorbant dans le visible. Le modèle développé précédemment n'étant pas adapté pour un matériau absorbant, nous allons donc utiliser un autre modèle, considérant un milieu absorbant et ne tenant pas compte des réflexions multiples du fondamental et de l'onde de seconde harmonique à l'intérieur de la couche mince.

3.6.1 Présentation du modèle utilisé

Le modèle que nous allons utiliser a été développé par Herman et Hayden [57]. Ce modèle considère que l'anisotropie dans des couches minces de symétrie $C_{\infty V}$, symétrie correspondant à celle du polymère étudié, est négligeable pour des épaisseurs d'échantillons de l'ordre du μm . Il a été développé en tenant compte lors des calculs, des réflexions de l'onde de seconde harmonique dans la couche mince, mais la formulation finale est obtenue en les négligeant (c'est-à-dire en annulant les coefficients de réflexions de l'onde de seconde harmonique). Ce raisonnement évite en effet les problèmes rencontrés par Jerphagnon et Kurtz [49], comme exposés auparavant. Depuis son développement, ce modèle a été utilisé dans de récentes études de matériaux polymère, par exemple l'étude du polymère PMMA-DR1 [67].

Le milieu formé par la couche mince de polymère est donc considéré isotrope ses indices sont notés :

$$\tilde{n}_m = n_m(1 + i\kappa_m) \quad \text{avec } m = 1, 2 \quad (3.148)$$

Où n_1 et n_2 sont les indices du milieu respectivement à la pulsation ω et à la pulsation 2ω . Et où :

$$\kappa_m = \frac{c\alpha_m}{m\omega n_m} \quad \text{avec } m = 1, 2 \quad (3.149)$$

avec α_m le coefficient d'absorption linéaire à $m\omega$.

L'intensité de seconde harmonique générée par une couche mince d'épaisseur L , est donné par la formule suivante [57] :

$$I_{2\omega} = \frac{2}{c\epsilon_0} \frac{t_{sa}^2 t_{fs}^2 t_{af}^4 I_{\omega}^2}{n_2^2 \cos^2(\theta_2)} \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right)^2 \chi_{eff}^2 e^{-2(\delta_1 + \delta_2)} \frac{\sin^2(\Psi) + \sinh^2(\chi)}{\Psi^2 + \chi^2} \quad (3.150)$$

avec les coefficients suivants :

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{2\pi L}{\lambda} (n_1 \cos(\theta_1) - n_2 \cos(\theta_2)) \\ \delta_1 &= \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{n_1 \kappa_1}{\cos(\theta_1)} \\ \delta_2 &= \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{n_2 \kappa_2}{\cos(\theta_2)} \end{aligned} \quad (3.151)$$

$$\chi = \frac{2\pi L}{\lambda} \left(\frac{n_1 \kappa_1}{\cos(\theta_1)} - \frac{n_2 \kappa_2}{\cos(\theta_2)} \right)$$

et avec :

$$\begin{aligned} n_m \sin(\theta_m) &= \sin(\theta) \quad \text{avec } m = 1, 2 \\ n_{ms} \sin(\theta_{ms}) &= \sin(\theta) \quad \text{avec } m = 1, 2 \end{aligned} \quad (3.152)$$

où θ est l'angle d'incidence de l'onde fondamentale sur l'échantillon et n_{1s} et n_{2s} sont les indices du substrat à ω et à 2ω .

Les coefficients de transmission dépendent de la polarisation des ondes fondamentales incidentes et de l'onde de seconde harmonique.

Pour l'onde fondamentale :

$$t_{af} = \begin{pmatrix} \frac{2\cos(\theta)}{\cos(\theta_1)+n_1\cos(\theta)} & \text{polarisation } p \\ \frac{2\cos(\theta)}{\cos(\theta)+n_1\cos(\theta_1)} & \text{polarisation } s \end{pmatrix} \quad (3.153)$$

et pour l'onde de seconde harmonique :

$$t_{fs} = \begin{pmatrix} \frac{2n_2\cos(\theta_2)}{n_{2s}\cos(\theta_2)+n_2\cos(\theta_{2s})} & \text{polarisation } p \\ \frac{2n_2\cos(\theta_2)}{n_{2s}\cos(\theta_{2s})+n_2\cos(\theta_2)} & \text{polarisation } s \end{pmatrix} \quad (3.154)$$

$$t_{sa} = \begin{pmatrix} \frac{2n_{2s}\cos(\theta_{2s})}{n_{2s}\cos(\theta)+\cos(\theta_{2s})} & \text{polarisation } p \\ \frac{2n_{2s}\cos(\theta_{2s})}{n_{2s}\cos(\theta_{2s})+\cos(\theta)} & \text{polarisation } s \end{pmatrix}$$

3.6.2 Effets de l'absorption sur les franges de Makers

Sur la figure 3.17 la courbe en pointillés représente l'intensité de seconde harmonique générée par une couche mince de polymère PMMA-DR1 d'une épaisseur de $L = 1.5 \mu m$, déposée sur un substrat de verre, en considérant que la couche est isotrope et qu'elle n'est pas absorbante. Cette courbe a été calculée au moyen de notre modèle développé en négligeant l'absorption et en considérant que les réflexions multiples sont négligeables. La courbe en continue représente l'intensité de seconde harmonique générée par cette même couche mince, calculée à l'aide du modèle prenant en compte le coefficient d'absorption. La grande différence observée entre ces deux courbes nous indique que négliger l'absorption pour approximer des données expérimentales mesurées sur un polymère absorbant peut entraîner une sous-estimation importante des coefficients du tenseur de susceptibilité d'ordre deux. Afin de mesurer ces coefficients, il est donc primordial de connaître les coefficients d'absorption du matériau étudié.

Les paramètres utilisés pour ces simulations sont donnés par des données bibliographiques sur le PMMA-DR1 [67].

Les coefficients effectifs du tenseur de susceptibilité non-linéaire de second ordre pour le PMMA-DR1 étant :

$$\chi_{eff}^{(2)} = 2\chi_{31}^{(2)}\cos(\theta_2)\sin(\theta_1)\cos(\theta_1) + \chi_{31}^{(2)}\sin(\theta_2)\cos^2(\theta_1) + \chi_{33}^{(2)}\sin(\theta_2)\sin^2(\theta_1) \quad (3.155)$$

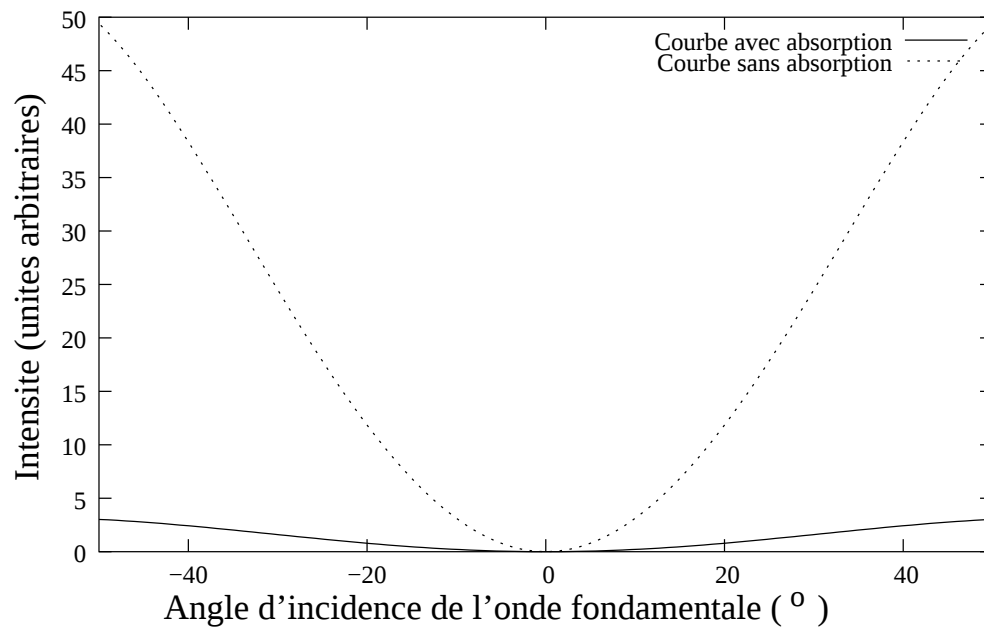


FIG. 3.17 – Comparaison entre l'intensité de seconde harmonique générée pour une couche mince de PMMA-DR1 de $1.5 \mu m$ d'épaisseur, calculée en tenant compte de l'absorption (courbe continue) et sans en tenir compte (courbe en pointillés) en fonction de l'angle d'incidence de l'onde fondamentale sur l'échantillon

avec les coefficients suivant :

$$\chi_{31}^{(2)} = 21 \text{ pm/V} \quad \text{et l'approximation : } \chi_{33}^{(2)} = 3\chi_{31}^{(2)} \quad (3.156)$$

Les indices utilisés du PMMA-DR1 sont :

$$\begin{aligned} n_{\omega} &= 1.547 \\ n_{2\omega} &= 1.670 \end{aligned} \quad (3.157)$$

et pour les coefficients linéaires d'absorption :

$$\begin{aligned} \alpha_{\omega} &= 0 \\ \alpha_{2\omega} &= 2.8 \mu\text{m}^{-1} \end{aligned} \quad (3.158)$$

3.7 Conclusion

Afin de mesurer les non-linéarités optiques d'ordre deux du polymère étudié au laboratoire, nous avons monté un banc de mesure de génération de seconde harmonique dans une configuration "franges de Maker". Nous disposons pour caractériser notre dispositif, de lames de Niobate de Lithium, matériaux dont les caractéristiques ont largement été étudiées et dont les coefficients du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux sont connus.

Les mesures réalisées au moyen de ces lames servant de référence ont permis de mettre en évidence un phénomène d'oscillations souvent négligé, dues aux réflexions multiples de l'onde fondamentale incidente et de l'onde de seconde harmonique générée à l'intérieur du matériau. Ces réflexions modifiant de manière non-négligeable l'allure des spectres obtenus à l'aide de notre dispositif, nous avons développé un modèle prenant en compte les effets de ces types de réflexions dans le cadre général de matériaux anisotropes biaxes.

Le modèle ainsi développé nous permet d'obtenir des simulations dont les résultats reproduisent les oscillations haute fréquence observées expérimentalement sur nos échantillons de références. Cependant les amplitudes de ces oscillations diffèrent de manière croissante lorsque l'angle d'incidence de l'onde fondamentale sur l'échantillon augmente. Néanmoins, notre modèle nous permet de simuler avec une précision satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre d'angles d'incidence faibles. Le modèle va donc nous permettre de remonter à un paramètre essentiel pour les mesures de non-linéarité d'ordre deux sur des couches minces de polymère : l'intensité de l'onde fondamentale incidente.

Contrairement au Niobate de Lithium dont le coefficient d'absorption est très faible, le polymère étudié est un matériau très absorbant dans les longueurs d'onde du visible. Nous allons donc, afin de caractériser ses propriétés optiques non-linéaires, utiliser pour le représenter

un modèle développé dans le cadre de matériaux très absorbant. Les résultats obtenus nous ont montré que négliger le phénomène d'absorption sur de tels matériaux peut entraîner d'importantes erreurs sur la mesure des non-linéarités optiques d'ordre deux. C'est pourquoi la connaissance des coefficients d'absorption du polymère étudié est un paramètre important dans le cadre de telles mesures.

Chapitre 4

L'orientation et la caractérisation optique du polymère PIII

Sommaire

4.1	Les matériaux polymères pour l'optique non-linéaire, généralités et description du polymère étudié	103
4.1.1	Introduction	103
4.1.2	Généralités sur les matériaux organiques électro-optiques	104
4.1.3	Nature des systèmes polymères électro-optiques	105
4.1.4	Stabilisation de l'orientation dans les polymères à structures "side-chain"	108
4.1.5	Description du polymère étudié : Le polymère PIII	109
4.1.6	Mise en forme du polymère PIII	110
4.2	Les propriétés optiques non-linéaires des matériaux polymères	112
4.2.1	Relation entre non-linéarités microscopiques et macroscopiques . . .	112
4.2.2	Cas particulier d'une molécule bâtonnet monodimensionnelle	116
4.2.3	Tenseur électro-optique de matériaux polymères orientés	117
4.3	Généralités sur l'orientation de couches minces de polymère	119
4.3.1	Orientation par décharge couronne ("Corona poling")	119
4.3.2	Orientation par électrodes déposées	120
4.3.3	Orientation photo-assistée et tout-optique	121
4.4	Expériences réalisées sur l'orientation des échantillons de polymères . . .	121
4.4.1	Description du processus expérimental d'orientation	121
4.4.2	Génération de seconde harmonique dans les échantillons préparés . .	124
4.4.3	Observation de l'orientation et de la réticulation sur des échantillons de PIII	125

4.4.4	répétabilité des mesures	128
4.4.5	Optimisation des paramètres de poling	129
4.4.6	Mesure de l'homogénéité de l'orientation par poling pointe-plan d'un échantillon de polymère	133
4.4.7	Evolution du dispositif d'orientation : le système triode	134
4.4.8	Mesures du courant dans le système triode	136
4.4.9	Evolution de l'orientation d'un échantillon polé grâce au dispositif triode en fonction du potentiel de grille et de la distance pointe-grille	140
4.4.10	Comparaison de l'orientation effectuée au moyen du dispositif pointe- plan et du dispositif triode	142
4.4.11	Stabilité dans le temps de l'orientation d'un échantillon de polymère polé-réticulé	144
4.5	Conclusion	146

4.1 Les matériaux polymères pour l'optique non-linéaire, généralités et description du polymère étudié

4.1.1 Introduction

La réponse électro-optique d'un matériau provient, comme nous l'avons vu au Chapitre 1, de la variation d'indice de réfraction de ce matériau sous l'effet d'un champ électrique. Dans un matériau inorganique, formé de cristaux non-centro-symétriques comme le niobate de Lithium ($LiNbO_3$), le titanate de baryum ($BaTiO_3$) ou le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 ou KDP), traditionnellement utilisés dans la réalisation de modulateurs électro-optiques, cette variation provient d'une modification locale de la structure du cristal, modification consécutive au passage d'un électron de la bande de valence sur la bande de conduction. Ce phénomène implique donc une reconfiguration géométrique de la maille cristalline, ce qui entraîne une durée de commutation de l'ordre de la nanoseconde.

Dans les années 1980, les matériaux organiques sont apparus comme des candidats particulièrement intéressants pour l'élaboration de matériaux actifs en optique non-linéaire, afin de remplacer les matériaux inorganiques, $LiNbO_3$ ou $BaTiO_3$, déjà intégrés au sein de composants optoélectroniques.

Parmi les avantages que présentent les matériaux organiques (molécules ou polymères) par rapport aux matériaux inorganiques, citons :

- l'origine purement électronique des effets non-linéaires dans les matériaux organiques (délocalisation du système d'électrons π conjugués) qui induit des temps de réponse très courts, de l'ordre de la femtoseconde [68, 69, 70, 71] ;
- une constante diélectrique beaucoup plus faible que celles de leurs analogues inorganiques, autorisant une bande passante beaucoup plus large [71, 32, 72, 73, 74] ;
- la flexibilité de la chimie organique qui permet d'accéder à une grande diversité de composés actifs et dont la mise en forme du matériau est relativement aisée [75] en comparaison de la croissance de cristaux inorganiques [76, 77].

Cependant, si les atouts proposés par les matériaux organiques sont indéniables comparés aux cristaux inorganiques, ceux-ci doivent tout de même répondre à certains critères dans le but de répondre aux besoins industriels. La principale faiblesse des matériaux organiques se situe dans la stabilité au cours du temps des propriétés optiques non-linéaires dues à la relaxation des chromophores. Cependant, les matériaux doivent être stables à la température d'utilisation du dispositif, c'est-à-dire entre $80^\circ C$ et $125^\circ C$, et doivent également pouvoir supporter des températures pouvant aller jusqu'à $200^\circ C$ lors de la fabrication des dispositifs.

4.1.2 Généralités sur les matériaux organiques électro-optiques

Les matériaux polymères électro-optiques sont constitués d'une matrice support, qui forme la chaîne principale polymère sur laquelle viennent se greffer des molécules actives appelées chromophores. Ce sont ces chromophores qui génèrent les propriétés optiques non-linéaires [69, 78]. Cependant, la matrice support est également importante. En effet, ses caractéristiques optiques ne doivent pas contrarier les propriétés du chromophore. C'est pourquoi la matrice polymère doit être constituée d'un polymère amorphe, doté d'une excellente transparence. Une matrice couramment utilisée est, de par ses propriétés de résistance mécanique et sa transparence, le PMMA (PolyMéthacrylate de Méthyle) [79, 80, 81, 82].

Dans les composés organiques, les propriétés non-linéaires macroscopiques du matériau dépendent des propriétés individuelles des molécules organiques (chromophores) qui le composent. Comme nous le verrons dans la suite, ces molécules doivent posséder une hyperpolarisabilité moléculaire quadratique (β) élevée, ce qui implique l'utilisation de chromophores non-centro-symétriques : les molécules à transfert de charge intramoléculaire. Ces molécules sont obtenues en reliant un groupe donneur d'électrons (D) à un groupe accepteur d'électrons (A). Ces groupements sont liés entre eux par un système dit "espaceur" (E), système conjugué à électron π délocalisable. De telles molécules sont dites de type "push-pull" ou de type "DEA". Le Disperse Red One (DR1) en est probablement l'exemple le plus étudié dans le cadre de l'optique non-linéaire [83, 84, 85]. La figure 4.1 représente une schématisation de ce type de molécule.

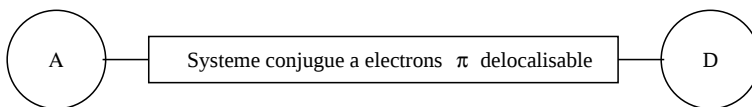


FIG. 4.1 – Schématisation d'une molécule de type "push-pull"

Comme le montre la figure 4.2, sous l'effet du champ électrique intense oscillant à une pulsation ω du faisceau laser, le nuage électronique de la molécule se trouve polarisé. La structure électronique de la molécule évolue alternativement vers la forme dans laquelle soit le donneur reçoit un électron (structure I, très défavorisée), soit l'attracteur reçoit un électron (structure II, très favorisée). Partant de la forme fondamentale (F), le transfert de charge (déplacement des électrons, donc génération d'un moment dipolaire induit μ_{induit}) est très faible lorsque le champ E est appliqué dans le sens I (opposé au moment dipolaire permanent μ_0) et la variation totale du moment dipolaire est négligeable. En revanche, dans le cas où le champ est appliqué dans le sens II, le transfert de charge est important et la variation du moment dipolaire induit est positive et élevée.

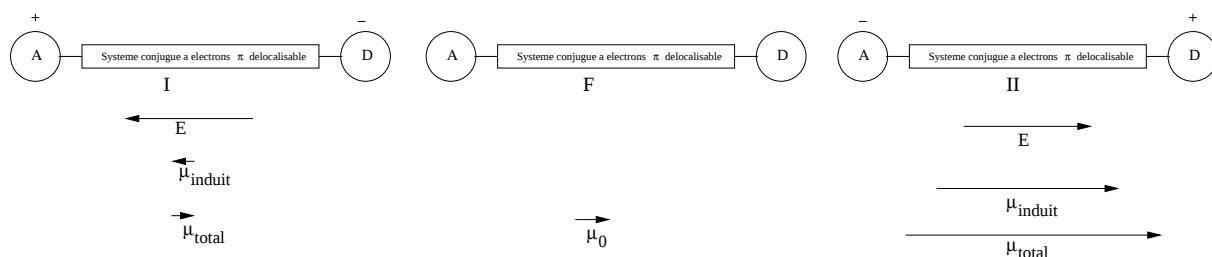


FIG. 4.2 – Evolution de la structure électronique d'une molécule "push-pull" sous l'effet d'un champ électrique oscillant E

La polarisation résultante P en fonction du temps est donc très dissymétrique, et son spectre de Fourier s'enrichit donc en harmoniques paires de la fréquence fondamentale ω .

Cependant, dans le matériau, les chromophores sont orientés de façon aléatoire, aucun effet non-linéaire ne peut donc être observé macroscopiquement. La polarisation induite globale résultant de la somme des polarisations de chacun des chromophores est nulle, toutes les orientations étant équiprobables [86, 87]. Dans le cas des polymères organiques, pour que les propriétés non-linéaires de la molécule soient transférées à l'échelle du matériau, il est nécessaire d'orienter les chromophores dans la matrice. Ceci peut se faire par application d'un champ électrique intense sur le matériau chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse (T_g), température à laquelle le polymère tend à adopter une viscosité suffisante pour autoriser le libre mouvement des molécules qui le composent [35, 88].

4.1.3 Nature des systèmes polymères électro-optiques

Différents types de systèmes d'incorporation des molécules actives (chromophores) dans le polymère amorphe (matrice) peuvent être réalisés. La performance électro-optique des milieux obtenus est alors conditionnée par la concentration des chromophores qui peuvent être insérés dans le matériau final.

Les polymères dopés ("guest-host")

Les premières structures mises en oeuvre pour des applications en optique non-linéaire consistaient en des chromophores simplement dispersés au sein de matrices polymères. Ces structures dopées sont appelées "guest-host", une schématisation de ce type de structure est donnée sur la figure 4.3. Cette méthode, simple et facile à mettre en oeuvre, présente de nombreux inconvénients limitant son utilisation pratique [83, 89].

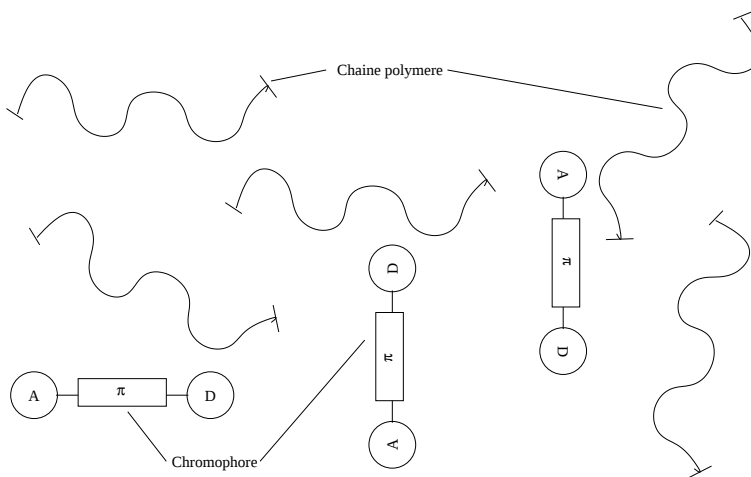


FIG. 4.3 – Structure d'un polymère "guest-host"

L'un de ces inconvénients vient de la compatibilité souvent limitée des chromophores avec la matrice polymère. Ceci entraîne généralement, pour des concentrations en chromophores dépassant un certain seuil (entre 2% et 10% mol.), un phénomène de ségrégation de phase (démixion). De cette inhomogénéité résulte l'apparition d'agréats sur la matrice pouvant occasionner des "claquages" du matériau lors de l'orientation sous champ. L'inconvénient majeur de ce type de matériaux est le manque de stabilité dans le temps de l'orientation des chromophores [90]. La relaxation des chromophores, et donc la perte des propriétés non-linéaires du composé, intervient en quelques jours ou quelques heures à température ambiante, voire même en quelques minutes sous chauffage.

Les matériaux avec chromophores dans la chaîne principale ("main-chain")

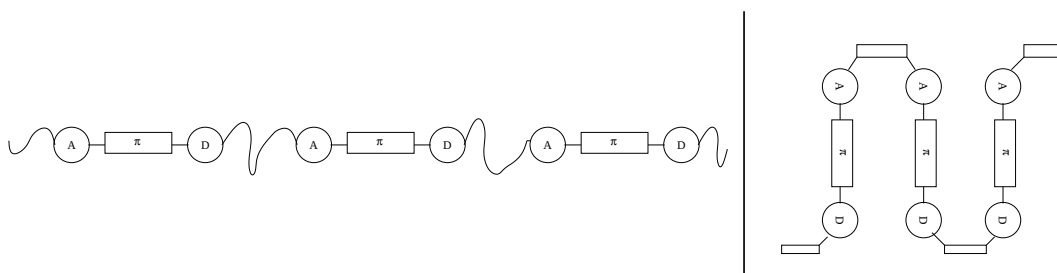


FIG. 4.4 – Les deux types de polymères "main-chain" : Structure linéaire (figure de gauche) et structure en accordéon (figure de droite)

Cette classe de matériaux électro-optiques a été développée au début des années 90. Il s'agit de polymères dans lesquels le chromophore est lié à la matrice de manière covalente, autorisant ainsi une concentration beaucoup plus forte que dans les systèmes dopés. La stabilisation de l'orientation est en principe accrue par rapport aux polymères de type "guest-host". Plusieurs exemples ont été proposés, utilisant entre les chromophores des connecteurs aussi bien souples que rigides, privilégiant une organisation tantôt linéaire [91], tantôt en accordéon [92]. La figure 4.4 nous montre une structure linéaire (figure de gauche), et une structure en accordéon (figure de droite).

Les difficultés rencontrées pour orienter les longues chaînes présentes dans ce type de polymères ont fortement limité leur utilisation. Ce genre de structure n'apparaît plus que très rarement dans des publications récentes.

Les polymères avec chromophores en peigne ("side-chain")

C'est l'approche désormais retenue pour la mise en forme de polymères pour l'optique non-linéaire. Elle présente de nombreux avantages : tout comme les matériaux à structures "main-chain", l'incorporation du chromophore de manière covalente autorise une concentration élevée de chromophores dans la matrice (jusqu'à 30% molaire, limite au-delà de laquelle des phénomènes d'interactions électrostatiques entre les chromophores peuvent nuire à la qualité de la réponse non-linéaire) et une stabilité thermique renforcée. Cette structure est schématisée sur la figure 4.5.

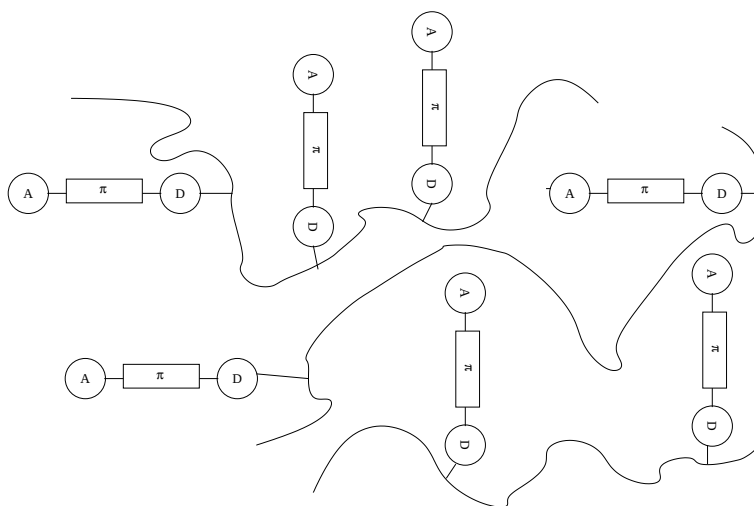


FIG. 4.5 – Structure d'un polymère "side-chain"

Des exemples classiques de polymères de ce type sont rencontrés dans les matériaux à

base de p(MMA-DR1), ou p(Sturène-DANS) [93, 94]. La principale limitation de ces structures est la stabilité thermique de leur orientation (quelques heures) pour entrevoir leur mise en forme dans des composants commerciaux [95]. C'est pourquoi l'axe de recherche principal dans le domaine des polymères pour l'optique non-linéaire est la mise au point de techniques visant à renforcer la stabilité de l'orientation, c'est-à-dire la conservation de la réponse non-linéaire du matériau [96].

4.1.4 Stabilisation de l'orientation dans les polymères à structures "side-chain"

Pour remédier au problème de la relaxation des chromophores dans le matériau après son orientation, deux stratégies ont vu le jour.

Les polymères à T_g élevée . En effet, une solution au problème de la stabilisation de l'orientation consiste à limiter le déplacement des chromophores en augmentant la température de transition vitreuse des polymères [97, 98, 99, 100]. Des matériaux avec des températures de transition vitreuse de l'ordre de 200 – 250°C ont pu être obtenus. Ce type de matériau possède alors une faible fluidité dans le domaine thermique de fonctionnement du composant. L'augmentation de la T_g peut se faire, par exemple, en utilisant des matrices fonctionnalisées par des groupes pendants rigides et encombrants.

Cependant, l'orientation des chromophores doit se faire à une température supérieure à la T_g . L'emploi de chromophores thermostables est donc indispensable pour que ces derniers ne se dégradent pas pendant l'orientation, ce qui exclut dès lors nombres de composés organiques.

Les matériaux polymères réticulables . Un autre moyen de stabiliser les propriétés optiques non-linéaires des polymères, sans pour autant augmenter la température d'orientation de ceux-ci, consiste à ne limiter la mobilité des chromophores qu'après cette phase d'orientation en induisant à ce moment des liaisons supplémentaires avec la matrice. C'est le phénomène de réticulation. Ce type de mécanisme requiert la fonctionnalisation du chromophore et de la matrice par des groupements pouvant réagir chimiquement par simple activation thermique ou photochimique [101, 102, 103, 104]. Les polymères réticulables permettent d'obtenir des matériaux aux propriétés optiques non-linéaires stables jusqu'à des températures élevées, sans pour autant augmenter la température de l'orientation. Ces polymères sont donc plus simples à orienter que des composés à haute T_g .

4.1.5 Description du polymère étudié : Le polymère PIII

Ce travail de thèse entre dans le cadre d'un programme Contrat Plan Etat-Région (CPER) avec les Pays de la Loire. Afin de disposer rapidement d'un polymère à propriétés électro-optiques et mettre en route le projet, il a été décidé par les chimistes du Laboratoire de Synthèse Organique (LSO, Université de Nantes) de préparer un polymère connu qui constituerait le matériau d'étude. Grâce aux contacts étroits avec le Dr. Dominique Bosc, le choix s'est porté sur le polymère PIII, représenté sur le schéma de gauche de la figure 4.6. Ce matériau avait initialement été mis au point par Franck Foll, au cours d'une thèse dirigée par le Prof. Bernard Boutevin à l'Université de Montpellier en collaboration avec le Dr. Dominique Bosc [105, 106, 107].

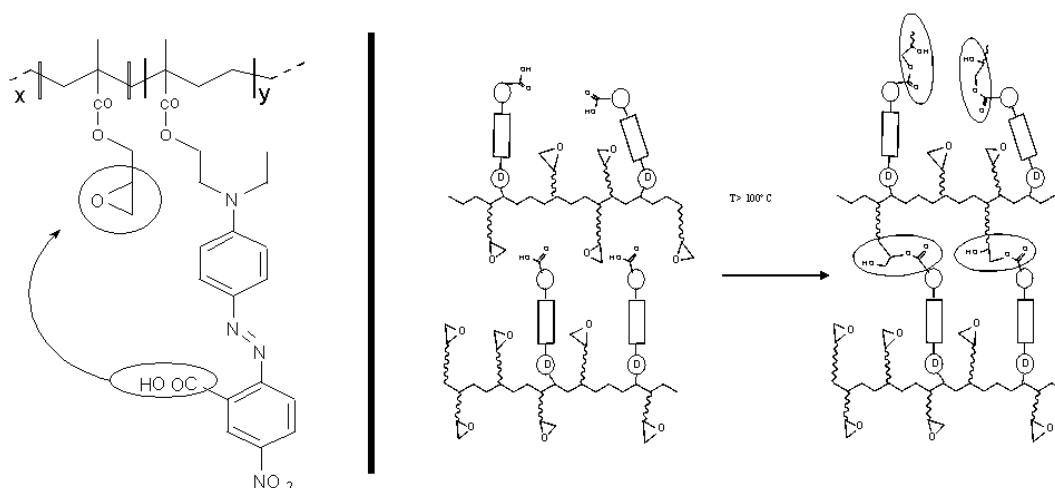


FIG. 4.6 – Le polymère PIII (figure de gauche), et le principe de la réaction de réticulation du polymère (figure de droite) [108]

Le polymère PIII comporte un analogue du chromophore bien connu "Disperse Red One" (DR1) fonctionnalisé par un groupe acide carboxylique sur le noyau nitrophényle. Ce chromophore est co-polymérisé dans une matrice de type méthacrylate avec le méthacrylate de glycidyle (GMA) dans un ratio molaire 3/7 (figure 4.7).

L'originalité de ce polymère repose sur une stratégie ingénieuse qui permet de stabiliser l'organisation des chromophores après leur orientation sous champ électrostatique. En effet, le chauffage du matériau à la température de 140°C environ déclenche une réaction de réticulation correspondant à l'ouverture des fonctions époxydes par l'acide carboxylique comme le montre la figure de droite sur la figure 4.6.

Les chaînes de polymère vont ainsi établir des liaisons covalentes supplémentaires entre

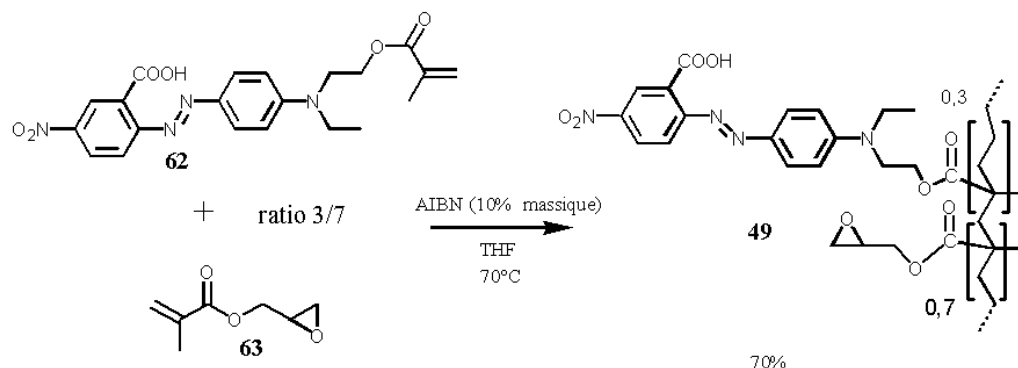


FIG. 4.7 – Synthèse du polymère PIII [108]

elles par l'intermédiaire de l'estérification des chromophores DR1. L'apparition de ces nouvelles liaisons diminue la mobilité du chromophore dans la matrice, favorisant ainsi le maintien de l'orientation. Il a ainsi été montré que le polymère PIII possède un coefficient de réponse électro-optique qui reste stable à 85°C.

4.1.6 Mise en forme du polymère PIII

Après filtration de la solution de polymère préparée par les chimistes du LSO, les dépôts ont été réalisés par le Dr. Raynald Seveno et Sylvain Le Tacon de l'équipe matériaux fonctionnels du laboratoire IREENA, à la fois par la méthode "de la tournette" (spin-coating) et par la méthode de trempage (dip-coating). Une photo d'un échantillon réalisé par dip-coating est présenté figure 4.8.

Dans le cas des films réalisés par spin-coating, les conditions utilisées ont consisté en un dépôt de quelques gouttes de la solution sur substrat de verre suivi d'une rotation à 1000 *tours.min*⁻¹ pendant 20 secondes, avec une accélération initiale de 2000 *tours.s*⁻². Des monocouches du polymère ont pu être obtenues avec une épaisseur proche du micron. La figure 4.9 représente la visualisation par microscopie électronique à balayage d'une coupe d'un échantillon réalisé dans ces conditions.

La technique du dip-coating, effectuée par tirage à 90 *mm.min*⁻¹ d'un substrat de verre plongé dans un béccher contenant la solution du polymère PIII, a pu conduire à l'obtention de films monocouches homogènes présentant des épaisseurs supérieures au micron.

Des études sont en cours, afin d'améliorer, par dépôts successifs, les épaisseurs des couches obtenues. Des résultats préliminaires, obtenus par spin-coating multicouches, semblent indiquer



FIG. 4.8 – Photo d'une couche mince de PIII réalisée par dip-coating

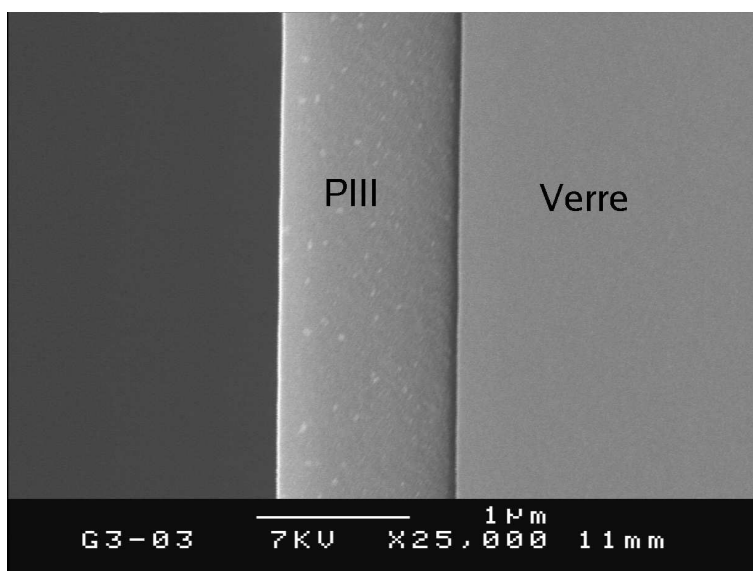


FIG. 4.9 – Visualisation par microscopie électronique à balayage d'une coupe d'un échantillon réalisé par spin-coating

la possibilité d'obtenir des épaisseurs homogènes de polymères de quelques microns.

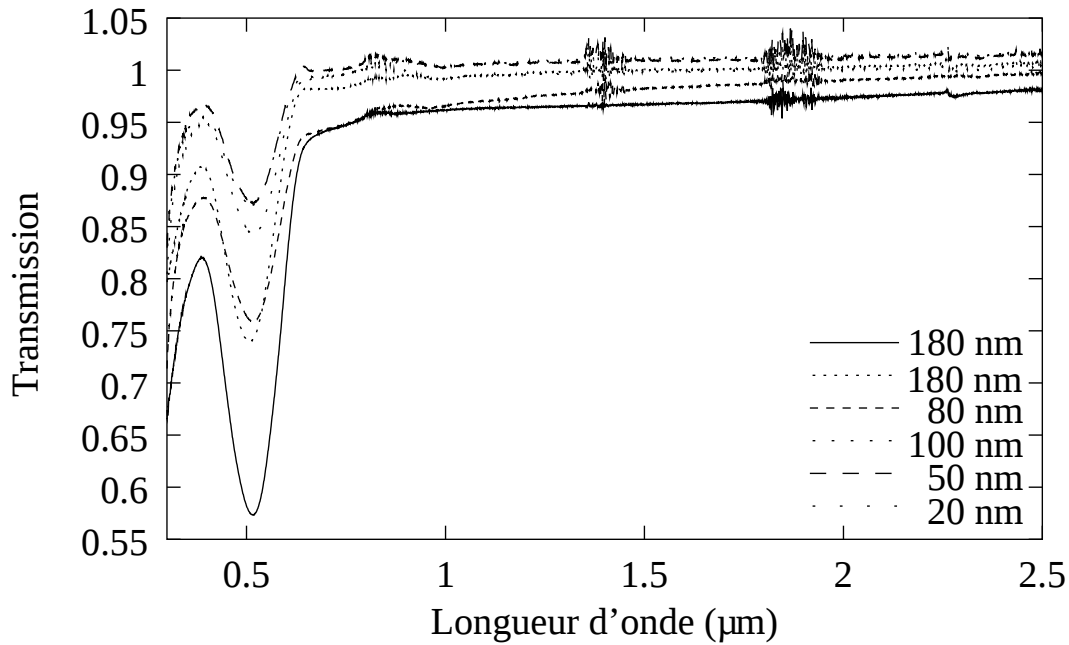


FIG. 4.10 – Spectres de transmissions d'échantillons de PIII d'épaisseurs différentes

La figure 4.10 représente les spectres en transmission de plusieurs échantillons de PIII d'épaisseur faible. Cette figure permet de mettre en évidence un pic d'absorption centré autour de 515 nm. Cependant, l'absence de courbe en réflexion ne nous a pas permis de mesurer les coefficients linéaires d'absorption à ω et 2ω .

4.2 Les propriétés optiques non-linéaires des matériaux polymères

4.2.1 Relation entre non-linéarités microscopiques et macroscopiques

Les propriétés optiques macroscopiques des films polymères orientés, caractérisés par le tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 $\chi^{(2)}$ sont directement liées aux propriétés optiques non-linéaires des chromophores, caractérisés par leur hyperpolarisabilité β [109, 53, 110, 111]. En effet, avec l'hypothèse que les chromophores conservent au sein du film leurs propriétés intrinsèques, les composantes $\chi_{ijk}^{(2)}$ du tenseur $\chi^{(2)}$ du matériau peuvent être reliées aux composantes β_{ijk} du tenseur d'hyperpolarisabilité des molécules.

L'interaction des molécules avec un faisceau lumineux provoque une déformation du

nuage d'électrons et modifie un moment dipolaire permanent. La polarisation microscopique induite $\vec{p}$ par un champ électromagnétique dont la composante électrique est $\vec{E}$ s'exprime sous la forme :

$$\vec{p} = \mu + \alpha \vec{E}_l + \beta \vec{E}_l \vec{E}_l + \gamma \vec{E}_l \vec{E}_l \vec{E}_l \quad (4.1)$$

où μ est le moment dipolaire permanent de la molécule, α est le tenseur de la polarisabilité linéaire, β et γ sont les tenseurs de polarisabilités non-linéaires, ou hyperpolarisabilités, d'ordre deux ou trois respectivement.

Dans l'équation 4.1, le champ $\vec{E}_l$ est le champ effectivement appliqué sur la molécule. En effet, les autres dipôles au voisinage de la molécule produisent un effet d'écran sur le champ excitant $\vec{E}$. Ce champ $\vec{E}_l$, appelé champ local, est la somme du champ externe $\vec{E}$ produit par le laser et du champ de réaction $\vec{E}_R$ produit dans un petit élément de volume par les courants et les charges présents dans tous les autres éléments de volume du milieu. Une correction de Lorentz faisant intervenir la polarisation $\vec{P}$ du milieu est introduite :

$$\vec{E}_l(\omega) = \vec{E}(\omega) + \frac{\vec{P}(\omega)}{2\epsilon_0} \quad (4.2)$$

Pour un champ optique, le champ local s'exprime :

$$\vec{E}_l(\omega) = f_\omega \vec{E}(\omega) = \frac{n_\omega^2 + 2}{3} \vec{E}(\omega) \quad (4.3)$$

où f_ω est le facteur de correction du champ local et n_ω l'indice de réfraction du milieu à la pulsation ω .

Pour un champ statique de faible fréquence, le champ local s'exprime :

$$\vec{E}_l(\omega) = f_0 \vec{E}(\omega) = \frac{\epsilon(n_\omega^2 + 2)}{\epsilon + 2n_\omega^2} \vec{E}(\omega) \quad (4.4)$$

où f_0 est le facteur d'Onsager et ϵ la constante diélectrique statique.

Soit N le nombre de molécules par unité de volume et $\langle \vec{p} \rangle_\Omega$ la moyenne orientationnelle des molécules :

$$\langle \vec{p} \rangle_\Omega = \int_\Omega p(\Omega) G(\Omega) d\Omega \quad (4.5)$$

où $G(\Omega)$ est une fonction statistique caractérisant la distribution orientationnelle des molécules dans l'angle solide Ω et $d\Omega$ est la variation d'angle solide ($d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi d\psi$).

La polarisation macroscopique induite peut s'écrire comme la somme des contributions de chaque molécule, soit :

$$\vec{P} = N \langle \vec{p} \rangle_\Omega \quad (4.6)$$

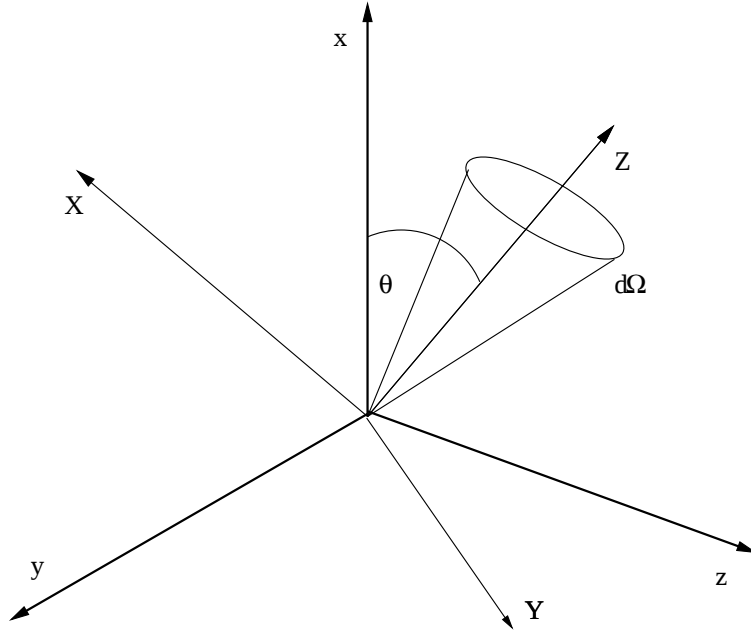


FIG. 4.11 – Repère macroscopique (x,y,z) et repère microscopique (X,Y,Z)

Dans le cas le plus général où il existe une combinaison du champ optique $\vec{E}(\omega)$ et d'un champ électrostatique interne $\vec{E}_{dc}(0)$ via la susceptibilité d'ordre trois en plus d'une réorientation de dipôles sous l'effet du traitement de poling, la polarisation moléculaire à la pulsation 2ω s'exprime, pour tout I, J, K, M égaux à X, Y ou Z définissant le repère lié à la molécule :

$$p_I(2\omega) = \sum_{JK} \frac{1}{2} \beta_{IJK} E_{IJ}(\omega) E_{IK}(\omega) + \sum_{JKM} \frac{3}{2} \gamma_{JKM} E_{IJ}(\omega) E_{IK}(\omega) E_{IM}(0) \quad (4.7)$$

Le tenseur de susceptibilité effective $\chi_{eff}^{(2)}$ s'exprime alors :

$$\chi_{eff}^{(2)} = \frac{N \langle p_I(2\omega) \rangle}{\epsilon_0} = N \frac{1}{\epsilon_0} f_{2\omega} f_{\omega} f_{\omega} \langle \beta \rangle + N \frac{1}{\epsilon_0} f_{2\omega} f_{\omega} f_{\omega} f_0 \langle \gamma \rangle E_{dc}(0) \quad (4.8)$$

En considérant les composantes β_{IJK} du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire exprimées dans le repère de la molécule (X, Y, Z) , la moyenne orientationnelle $\langle \beta_{IJK} \rangle_{ijk}$ calculée dans le repère du laboratoire (x, y, z) (voir figure 4.11) peut s'écrire, pour tout I, J, K égaux à X, Y, Z et i, j, k égaux à x, y, z :

$$\langle \beta_{IJK} \rangle_{ijk} = \int_{\Omega} a_{iI} a_{jJ} a_{kK} \beta_{IJK} G(\Omega) d\Omega \quad (4.9)$$

La fonction de distribution orientationnelle $G(\Omega)$ exprime la densité de molécules dont les axes propres sont orientés de la même façon par rapport aux axes du laboratoire. L'axe Z

peut être choisi comme étant la direction du moment dipolaire de la molécule. Pour un matériau orienté présentant un champ électrostatique interne $\vec{E}_{dc}(0)$ dirigé suivant l'axe z , la fonction de distribution peut être exprimée de la manière suivante :

$$G(\Omega) = \frac{e^{-\left(\frac{U_{int}+U_{dcl}}{kT}\right)}}{\int e^{-\left(\frac{U_{int}+U_{dcl}}{kT}\right)} d\Omega} \quad (4.10)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température de l'échantillon. L'énergie interne de la molécule est $U_{int} = U_0 + U_\mu$, avec U_0 uniformément distribuée selon Ω et U_μ est associée à l'énergie d'interaction coopérative entre les dipôles des molécules réorientés et des molécules voisines. Cette dernière représente l'écart à la sphéricité interne. Donc, en l'absence de tout autre facteur de contrainte, le champ local est une fonction de θ .

L'énergie d'interaction de la molécule avec le champ électrique statique local est $U_{dcl} = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{dcl}(0)$ avec $\vec{\mu}$ le moment dipolaire du chromophore, celle-ci est donc aussi une fonction de θ .

En négligeant le potentiel d'interaction dipolaire U_μ et en considérant que le couplage entre les moments dipolaires des molécules et le champ statique est très faible, on peut effectuer un développement au premier ordre de $G(\Omega)$. On obtient :

$$G(\Omega) = \left(1 + \frac{-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{dcl}(0)}{kT}\right) \frac{e^{-\frac{U_0}{kT}}}{\int \left(1 + \frac{-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{dcl}(0)}{kT}\right) e^{-\frac{U_0}{kT}} d\Omega} \quad (4.11)$$

En supposant U_0 uniformément distribué selon Ω et en considérant que $\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{dcl}(0)}{kT} \ll 1$, on peut écrire :

$$G(\Omega) = \frac{\left(1 + \frac{-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{dcl}(0)}{kT}\right)}{\int \left(1 + \frac{-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{dcl}(0)}{kT}\right) d\Omega} \quad (4.12)$$

Or, $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{dcl}(0) = \mu E_{dcl}(0) a_{zz}$ et le terme $\int \left(\frac{-\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{dcl}(0)}{kT}\right) d\Omega$ est négligeable devant $\int d\Omega = 8\pi^2$, on peut donc écrire :

$$G(\Omega) = \frac{\left(1 + \frac{\mu E_{dcl}(0) a_{zz}}{kT}\right)}{8\pi^2} \quad (4.13)$$

Donc, pour une couche de polymère orientée avec un champ dirigé selon l'axe z , $G(\Omega)$, de même que l'énergie d'interaction de la molécule avec le champ électrique statique, ne dépend que de θ , puisque $a_{zz} = \cos(\theta)$. De plus, les matériaux orientés appartiennent à la classe de symétrie $C_{\infty mm}$, donc les coefficients non-nuls du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 $\chi^{(2)}$ sont : $\chi_{zzz}, \chi_{xxz}, \chi_{zxx}, \chi_{xzx}, \chi_{yyz}, \chi_{zyy}, \chi_{yzy}$. Les propriétés propres à l'effet électro-optique et à la génération de seconde harmonique et la symétrie d'un matériau polé selon l'axe z imposent aussi : $\chi_{xxz} = \chi_{zxx} = \chi_{xzx} = \chi_{yyz} = \chi_{zyy} = \chi_{yzy}$.

4.2.2 Cas particulier d'une molécule bâtonnet monodimensionnelle

Si une molécule possède une forme très allongée (par exemple suivant l'axe z , comme le montre la figure 4.12), l'axe principal de transfert de charge est selon l'axe moléculaire Z . Nous pouvons alors considérer que le tenseur β_{IJK} ne contient qu'un seul élément non nul, β_{ZZZ} , car lui seul intervient dans le couplage avec le champ (les autres composantes sont supposées négligeables). On peut donc écrire :

$$\langle \beta_{ZZZ} \rangle_{zzz} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi \sin(\theta) \left(1 + \frac{\mu E_{dcl}(0) a_{zz}}{kT}\right) a_{zz} a_{zz} a_{zz} \beta_{ZZZ} d\theta \quad (4.14)$$

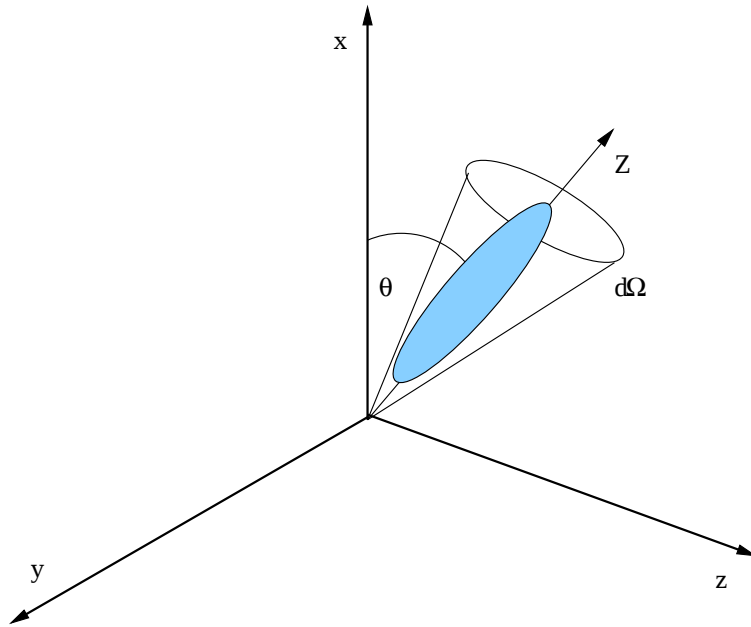


FIG. 4.12 – Représentation d'une molécule de type bâtonnet dans le référentiel (x, y, z)

Or, $a_{zz} = \cos(\theta)$, donc :

$$\langle \beta_{ZZZ} \rangle_{zzz} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\mu E_{dcl}(0)}{kT} \cos^4(\theta) \sin(\theta) \beta_{ZZZ} d\theta \quad (4.15)$$

et donc :

$$\langle \beta_{ZZZ} \rangle_{zzz} = \frac{\mu E_{dcl}(0)}{5kT} \beta_{ZZZ} \quad (4.16)$$

De même, pour $\langle \beta_{ZZZ} \rangle_{xxz}$, on trouve :

$$\langle \beta_{ZZZ} \rangle_{xxz} = \frac{\mu E_{dcl}(0)}{15kT} \beta_{ZZZ} \quad (4.17)$$

Et donc, on trouve, pour les coefficients du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux :

$$\chi_{xxz} = \frac{1}{\varepsilon_0} N f_{2\omega} f_{\omega} f_{\omega} f_0 \frac{\mu E_{dc}(0)}{15kT} \beta_{zzz} \quad (4.18)$$

et :

$$\chi_{zzz} = \frac{1}{\varepsilon_0} N f_{2\omega} f_{\omega} f_{\omega} f_0 \frac{\mu E_{dc}(0)}{5kT} \beta_{zzz} \quad (4.19)$$

En appliquant la notation matricielle de Voigt (cf chapitre 2), on peut représenter le tenseur de susceptibilité non-linéaire pour un polymère orienté selon l'axe z de la manière suivante :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{31}^{(2)} & 0 & 0 \\ \chi_{31}^{(2)} & \chi_{31}^{(2)} & \chi_{33}^{(2)} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

où nous retrouvons le rapport $\chi_{33}^{(2)} = 3\chi_{31}^{(2)}$, rapport utilisé dans le chapitre 3 lors des simulations sur le polymère PMMA-DR1.

4.2.3 Tenseur électro-optique de matériaux polymères orientés

L'effet électro-optique linéaire provient d'une interaction entre un champ optique oscillant à la pulsation ω et un champ électrique $\vec{E}_0$. On peut donc écrire la polarisation non-linéaire du second ordre induite de la manière suivante :

$$\vec{P}^{(2)} = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \vec{E}_0 \vec{E}(\omega) \quad (4.21)$$

Le vecteur déplacement $\vec{D}$ est défini de la façon suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) + \sum_1^{\infty} \vec{P}_{\omega}(n) = \varepsilon_0 (\varepsilon_r + 2\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \vec{E}_0 + \dots) \vec{E}(\omega) \quad (4.22)$$

avec ε_r le tenseur diélectrique réduit constitué d'éléments $\varepsilon_{ij} = n_{ij}^2$. Pour un polymère orienté selon l'axe z, celui-ci s'écrit :

$$\varepsilon_r = \begin{pmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

En considérant le terme non-linéaire dans l'équation 4.22 comme une perturbation $\Delta\varepsilon_{ij}$ de ε_{ij} , on peut écrire :

$$\Delta\varepsilon_{ij} = 2n_{ij}\Delta n_{ij} = 2\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_{0k} \quad (4.24)$$

La variation d'indice de réfraction peut donc s'écrire :

$$\Delta n_{ij} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)}{n_{ij}} E_{0k} \quad (4.25)$$

Historiquement, un coefficient électro-optique r_{ijk} est défini comme étant une variation de l'imperméabilité $v = \frac{1}{\epsilon}$ avec :

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}^2}\right) = r_{ijk} E_{0k} \quad (4.26)$$

A partir de cette définition, on peut obtenir, pour de faibles variations :

$$\Delta n_{ij} = -\frac{n_{ij}^3}{2} r_{ijk} E_{0k} \quad (4.27)$$

avec :

$$r_{ijk} = \frac{2\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)}{n_{ij}^4} \quad (4.28)$$

Comme pour le tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2, nous pouvons noter le tenseur électro-optique avec la notation contractée, mais cette fois-ci, elle est inversée.

Pour ij :

$$\begin{array}{lll} (x,x) \longrightarrow 1 & (y,y) \longrightarrow 2 & (z,z) \longrightarrow 3 \\ (y,z)=(z,y) \longrightarrow 4 & (x,z)=(z,x) \longrightarrow 5 & (x,y)=(y,x) \longrightarrow 6 \end{array} \quad (4.29)$$

et pour l'indice k :

$$x \longrightarrow 1 \quad y \longrightarrow 2 \quad z \longrightarrow 3 \quad (4.30)$$

On peut donc écrire le tenseur électro-optique d'un polymère orienté suivant l'axe z de la manière suivante :

$$r = \begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{13} & 0 \\ r_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

avec, comme dans le cas du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 :

$$r_{33} = 3r_{13} \quad (4.32)$$

4.3 Généralités sur l'orientation de couches minces de polymère

Le dépôt en couches minces sur un substrat par dip-coating ou spin-coating conduit à une orientation aléatoire des molécules dans le polymère donnant un matériau isotrope. Pour obtenir la noncentrosymétrie du système, nécessaire à l'existence d'un effet non-linéaire de second ordre macroscopique, les chromophores doivent être orientés après dépôt. Cette étape d'orientation est très importante, car la qualité de celle-ci va agir directement sur le coefficient électro-optique, et donc sur la qualité du composant que l'on souhaite réaliser. Cette orientation peut s'effectuer de différentes façons.

4.3.1 Orientation par décharge couronne ("Corona poling")

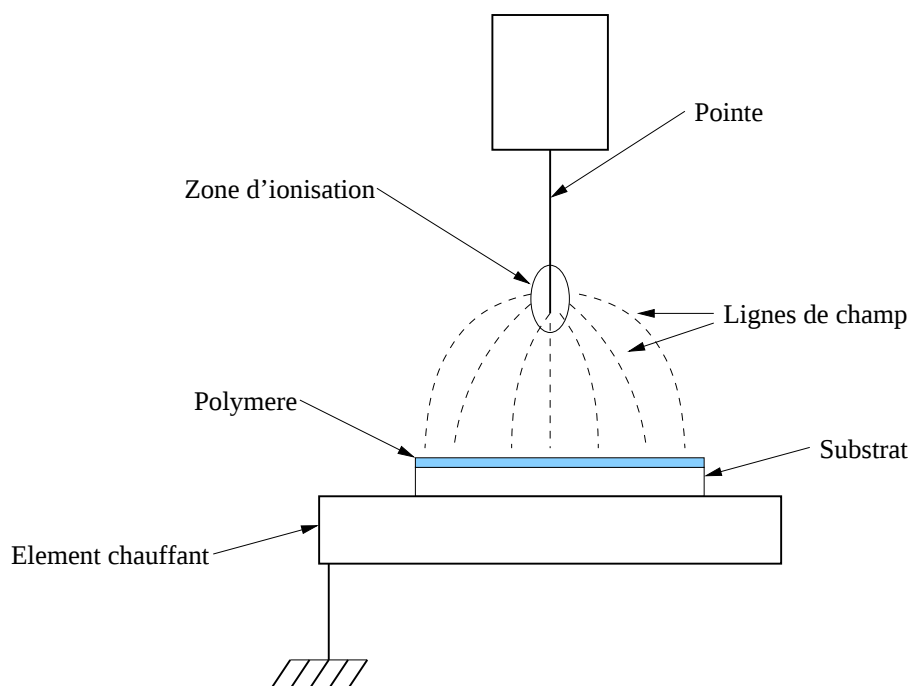


FIG. 4.13 – Schéma d'un dispositif d'orientation par effet couronne

Ce dispositif est sans doute le dispositif le plus courant dans la littérature [112, 113, 114, 115, 116]. Pour être orienté, l'échantillon de polymère est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse T_g , de façon à conférer au milieu une certaine fluidité. C'est pourquoi l'échantillon est placé sur une platine chauffante, comme le montre la figure 4.13.

Le principe de fonctionnement est simple. Un très fort potentiel est appliqué à la pointe

(plusieurs kV). Cette très haute tension génère sur cette pointe un champ électrique qui accélère les électrons libres proches de la pointe : ils ionisent l'environnement et les ions ainsi produits sont refoulés vers la surface de l'échantillon, la platine étant reliée à la masse. Ce dépôt d'ions à la surface du matériau crée un champ important dans la couche de polymère. Les chromophores vont s'orienter suivant le champ ainsi créé.

Dans certains cas, ce dispositif de poling est directement intégré au dispositif de génération de seconde harmonique, afin de pouvoir réaliser des mesures de coefficients de seconde harmonique sur des films de polymère sous tension [116, 112]. Ceci évite que les chromophores ne se désorientent entre l'orientation et la caractérisation optique. Le même dispositif peut aussi être réalisé avec un fil parallèle à la surface de l'échantillon à la place de la pointe [117].

4.3.2 Orientation par électrodes déposées

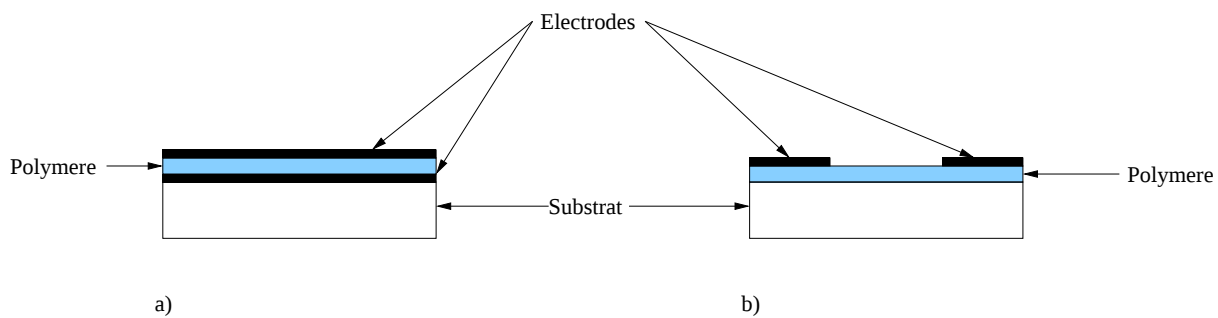


FIG. 4.14 – Orientation des chromophores par dépôt de deux électrodes de chaque côté de la couche de polymère (figure a), et par dépôt de deux électrodes coplanaires (figure b)

Dans ce type de configuration, les chromophores vont être orientés par l'application d'un champ électrique externe statique, appliqué sur l'échantillon au moyen de deux électrodes déposées sur celui-ci [118, 119]. Deux configurations différentes possibles sont représentées sur la figure 4.14. Comme pour l'orientation par effet couronne, l'échantillon doit être porté jusqu'à une température supérieure à la température de transition vitreuse afin de faciliter l'orientation des chromophores. Une forte tension électrique (de l'ordre de 500 V) est appliquée entre les deux électrodes. Le champ électrique ainsi créé à l'intérieur du matériau va permettre l'orientation. Les risques de claquage avec cette technique sont plus importants que lors de l'utilisation du système d'orientation par effet couronne [35, 120].

4.3.3 Orientation photo-assistée et tout-optique

Le poling photo-assisté (Photo-Assisted Poling, PAP) [121, 122] utilise l'énergie de mobilité induite localement dans les matériaux par pompage optique à température ambiante. Grâce à l'excitation optique de leur zone d'absorption, les chromophores peuvent passer de la configuration *trans* à la configuration *cis*, plus compacte et donc plus mobile [123]. La relaxation vers la forme *trans* s'accompagne d'une orientation de la molécule perpendiculairement à la polarisation de l'onde pompe, polarisée rectilignement, ou parallèlement à celle-ci dans le cas d'une polarisation circulaire. Ce processus, couplé à l'application d'un champ statique via des électrodes déposées (figure 4.14), induit une orientation dans le matériau.

Dans le cas du poling tout-optique (All Optical Poling, AOP) [124], la centro-symétrie du matériau polymère est brisée par les interférences cohérentes entre les phénomènes d'absorption à un et deux photons, phénomènes résultant de l'illumination du matériau par un champ fondamental intense et un champ de deuxième harmonique plus faible [123]. Ce procédé s'effectue à température ambiante, à l'instar du phénomène de poling photo-assisté. Le fait de travailler à température ambiante constitue l'avantage majeur de ces techniques, mais ces techniques émergentes ne permettent pas, pour l'instant, d'obtenir une orientation équivalente aux techniques classiques de poling par champ électrique [123].

4.4 Expériences réalisées sur l'orientation des échantillons de polymères

4.4.1 Description du processus expérimental d'orientation

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans un premier temps est un dispositif à effet couronne en configuration pointe-plan identique à celui schématisé sur la figure 4.13. L'électrode constituée par la pointe est reliée à un générateur haute tension réglable, pouvant aller jusqu'à 6 kV, la cathode, constituée par la platine chauffante étant reliée à la masse. La température de l'échantillon est contrôlée par l'intermédiaire d'un régulateur de température. La distance pointe-plan est réglable, ainsi que la position latérale de l'échantillon.

Description de la décharge couronne

La décharge (effet couronne) s'allume lorsque le champ électrique au niveau de la pointe est suffisant pour initier une multiplication électronique appelée avalanche électronique [125]. En augmentant suffisamment la haute tension sur la pointe, les avalanches se multiplient et donnent naissance à un régime stable appelé "régime continu de la décharge couronne positive". Dans l'air ambiant, ce régime est caractérisé par la présence d'une lueur bleutée épousant l'extrémité de la pointe et par l'existence d'un courant ionique double entre la pointe et le plan. Des ions négatifs, provenant d'un attachement d'électrons aux molécules d'oxygène, se dirigent lentement (des molécules d'eau s'y attachent aussi) vers la pointe. Des ions positifs (principalement N_2^+), très nombreux par rapport aux ions négatifs, se déplacent rapidement vers le plan et créent un nuage d'ions positifs dans l'intervalle de décharge et un jet (vent électrique) dans l'axe de la décharge. C'est ce courant d'ions positifs qui est utilisé dans le procédé de "poling". En effet, les ions se déposent à la surface de l'échantillon en créant un fort champ électrique entre cette surface et la platine sur laquelle est posé l'échantillon.

Traitement thermique lié à l'orientation et la réticulation du polymère

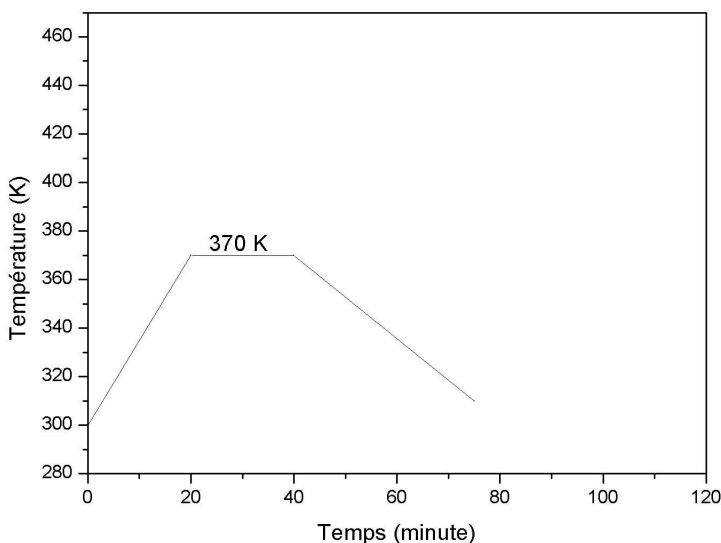


FIG. 4.15 – Traitement thermique pour l'orientation sans réticulation d'une couche mince

Pour orienter les chromophores à l'intérieur des couches minces de polymère, il ne suffit pas d'appliquer une tension sur la pointe. En effet, afin de permettre aux chromophores une

certaine mobilité, il faut chauffer l'échantillon au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère, et le maintenir à cette température le temps que les chromophores s'orientent. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante, le champ électrique étant maintenu durant la totalité du cycle.

Le cycle thermique d'orientation du polymère PIII est présenté sur la figure 4.15. Les valeurs présentées sur cette figure sont les valeurs utilisées après optimisation des paramètres du processus d'orientation. La température est augmentée en 20 mn jusqu'à une température de 370 K, température supérieure à la température de transition vitreuse T_g , afin de rendre les chromophores mobiles dans la couche mince. Cette température est ensuite maintenue pendant 20 mn, pour permettre au chromophores de s'orienter. Le chauffage est ensuite arrêté, pour laisser l'échantillon refroidir à température ambiante.

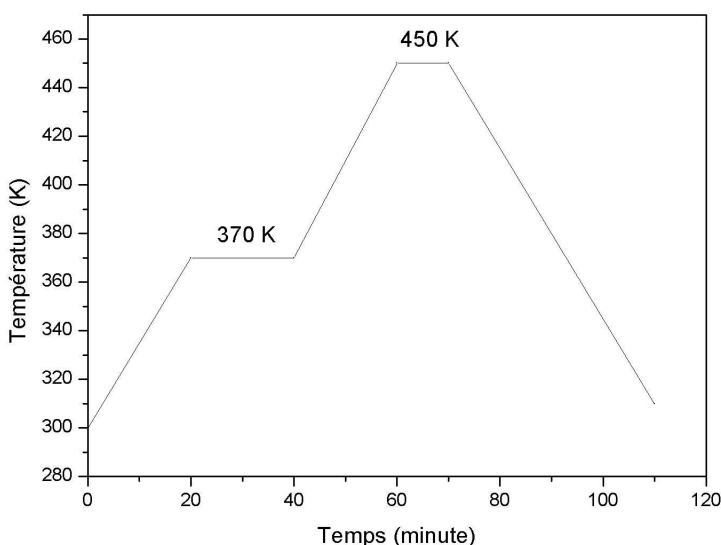


FIG. 4.16 – Traitement thermique pour l'orientation avec réticulation d'une couche mince

Afin d'éviter la relaxation des chromophores dans les couches minces de matériaux polymères, le PIII possède une fonction permettant une réaction de réticulation figeant la couche dans son orientation. Cette réaction de réticulation est catalysée thermiquement lorsque l'échantillon est chauffé au dessus de sa température de réticulation (T_r).

Le traitement thermique lié à l'orientation et la réticulation d'un échantillon de polymère est représenté sur la figure 4.16. Les valeurs présentées sur cette figure sont les valeurs utilisées après optimisation des paramètres du processus d'orientation. La température est augmentée en 20 mn jusqu'à une température de 370 K, température maintenue pendant 20 mn afin de per-

mettre l'orientation des chromophores. La température de l'échantillon est ensuite augmentée en 20 *mn* jusqu'à 450 K pour dépasser la température de réticulation. Cette température est maintenue pendant 10 *mn*, dans le but de réticuler le polymère, avant d'être redescendue à température ambiante. Comme pour le cas de l'orientation sans réticulation, le champ électrique est maintenu pendant toute la durée du cycle.

4.4.2 Génération de seconde harmonique dans les échantillons préparés

L'intensité de seconde harmonique générée par une couche mince de polymère déposée sur un substrat est donnée par la formule rappelée ci-dessous (cf chapitre 3) [57] :

$$I_{2\omega} = \frac{2}{c\epsilon_0} \frac{t_{sa}^2 t_{fs}^2 t_{af}^4 I_{\omega}^2}{n_2^2 \cos^2(\theta_2)} \left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right)^2 \chi_{eff}^2 e^{-2(\delta_1 + \delta_2)} \frac{\sin^2(\Psi) + \sinh^2(\chi)}{\Psi^2 + \chi^2} \quad (4.33)$$

Celle-ci dépend donc des paramètres suivants :

- les indices du polymère à la pulsation ω et 2ω , respectivement n_{ω} et $n_{2\omega}$
- le coefficient d'absorption linéaire à la pulsation ω et 2ω , α_{ω} et $\alpha_{2\omega}$
- l'épaisseur de la couche mince déposée L
- le tenseur de susceptibilité non-linéaire du second ordre efficace, χ_{eff}^2

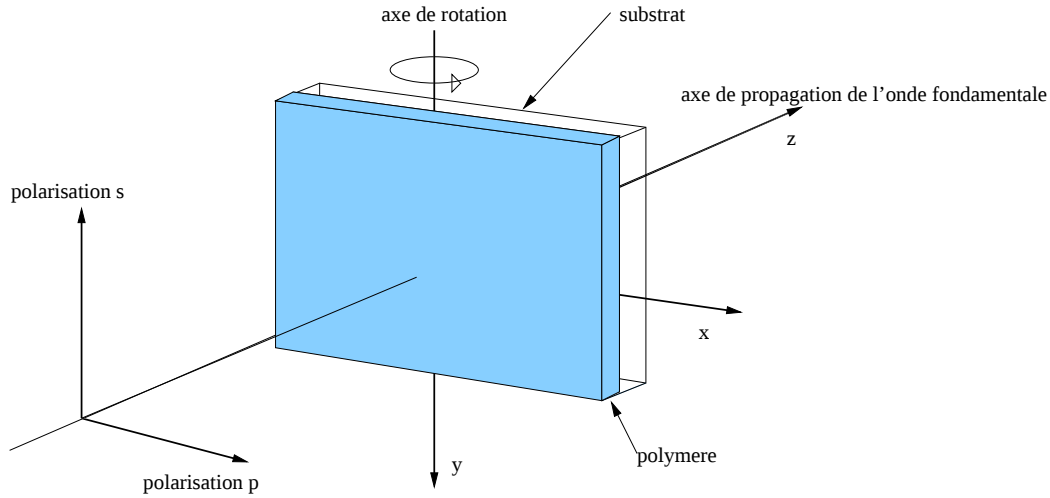


FIG. 4.17 – Position d'un échantillon lors de sa caractérisation par génération de seconde harmonique

La position d'un échantillon lors de sa caractérisation par génération de seconde harmonique est donnée par la figure 4.17. Donc, la configuration du dispositif d'orientation impose,

pour le χ_{eff}^2 en polarisation $p - p$:

$$\chi_{eff}^{(2)} = 2\chi_{31}^{(2)} \cos(\theta_2) \sin(\theta_1) \cos(\theta_1) + \chi_{31}^{(2)} \sin(\theta_2) \cos^2(\theta_1) + \chi_{33}^{(2)} \sin(\theta_2) \sin^2(\theta_1) \quad (4.34)$$

Pour des échantillons réalisés à partir de la même solution et déposés dans des conditions identiques, leurs épaisseurs, leurs indices de réfraction et leurs coefficients d'absorption linéaire sont identiques. Seul le tenseur de susceptibilité χ_{eff}^2 dépendant directement de l'orientation, et donc des paramètres de poling utilisés pour les orienter, influe sur l'intensité de seconde harmonique générée. Plus l'échantillon sera orienté, plus la valeur du χ_{eff}^2 sera grande.

Avant chaque mesure effectuée sur un échantillon de polymère, les conditions expérimentales sont vérifiées au moyen d'une acquisition sur un échantillon de référence de $LiNbO_3$.

4.4.3 Observation de l'orientation et de la réticulation sur des échantillons de PIII

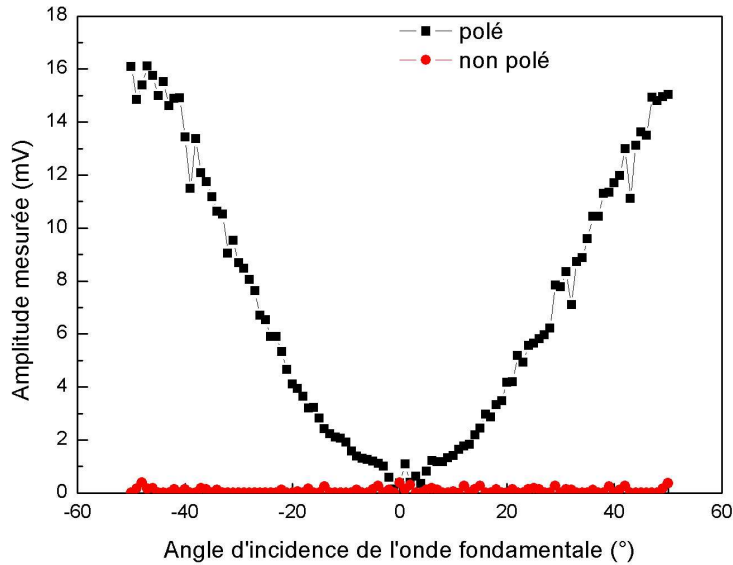


FIG. 4.18 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée sur un échantillon polé et non polé

La figure 4.18 montre les amplitudes mesurées des intensités de secondes harmoniques obtenues sur des couches minces polées et non polées de polymère PIII. On observe une absence de signal sur l'échantillon non polé. En effet, les chromophores étant orientés de manière

aléatoire dans la couche mince, la moyenne statistique de l'orientation est nulle. Il n'y a donc pas d'effet non-linéaire du second ordre macroscopique. L'orientation de l'échantillon polé a été effectuée en appliquant un potentiel de 5 kV sur la pointe, pour une distance pointe-plan de 1 cm en appliquant le traitement thermique représenté sur la figure 4.15.

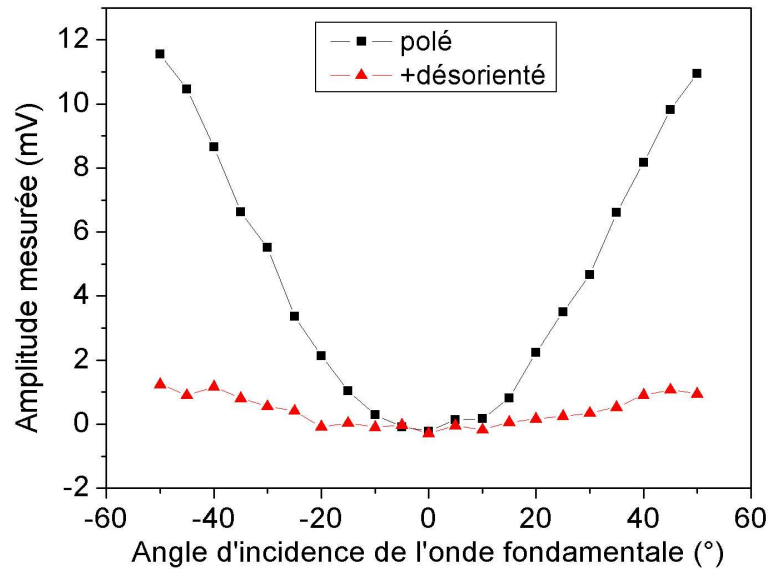


FIG. 4.19 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée sur un échantillon polé puis désorienté

La figure 4.19 montre les amplitudes mesurées des intensités de secondes harmoniques obtenues sur une couche mince de PIII orientée puis désorientée. La désorientation a été obtenue en appliquant à l'échantillon le même traitement thermique que celui appliqué pour l'orienter, c'est-à-dire le traitement thermique représenté sur la figure 4.15, mais sans appliquer de champ électrique. On remarque que l'orientation observée après poling disparaît une fois le traitement thermique de désorientation appliqué. En chauffant l'échantillon de polymère au-dessus de sa température de transition vitreuse, la mobilité des chromophores a été favorisée. Ceux-ci se sont donc relaxés dans une position aléatoire, plus stable thermodynamiquement, entraînant la disparition du coefficient non-linéaire macroscopique du second ordre.

Afin de tester la fonction de réticulation, un échantillon de polymère orienté et réticulé a été soumis au traitement thermique de désorientation. La figure 4.20 montre les amplitudes des intensités de secondes harmoniques obtenues sur une couche mince de PIII orientée puis réticulée et après tentative de désorientation. Dans le but d'être réticulé, l'échantillon a été soumis, dans un premier temps, au traitement thermique indiqué sur la figure 4.16, afin d'effectuer la

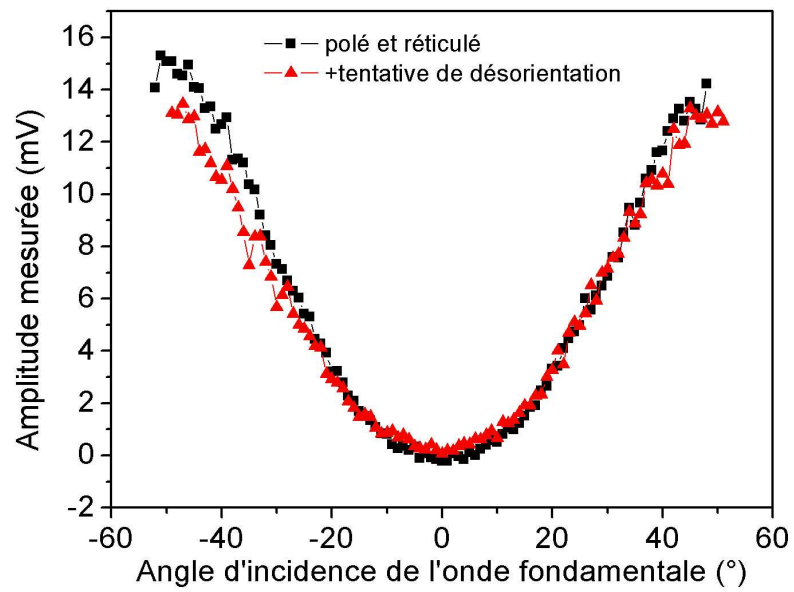


FIG. 4.20 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée sur un échantillon polé puis réticulé et après tentative de désorientation

réaction de réticulation, figeant le chromophore dans sa position par la création de liaisons entre les différentes chaînes constituant la couche mince de polymère. Après avoir mesuré l'intensité de seconde harmonique obtenue sur cet échantillon, il a ensuite été soumis à un cycle thermique de désorientation similaire à celui appliqué dans les cas précédents. Cependant, on peut observer que lorsque l'échantillon a été réticulé, on n'observe pas de désorientation du matériau. En effet, les deux courbes représentées sur la figure 4.20 sont quasiment identiques, démontrant ainsi l'efficacité de la réaction de réticulation.

4.4.4 répétabilité des mesures

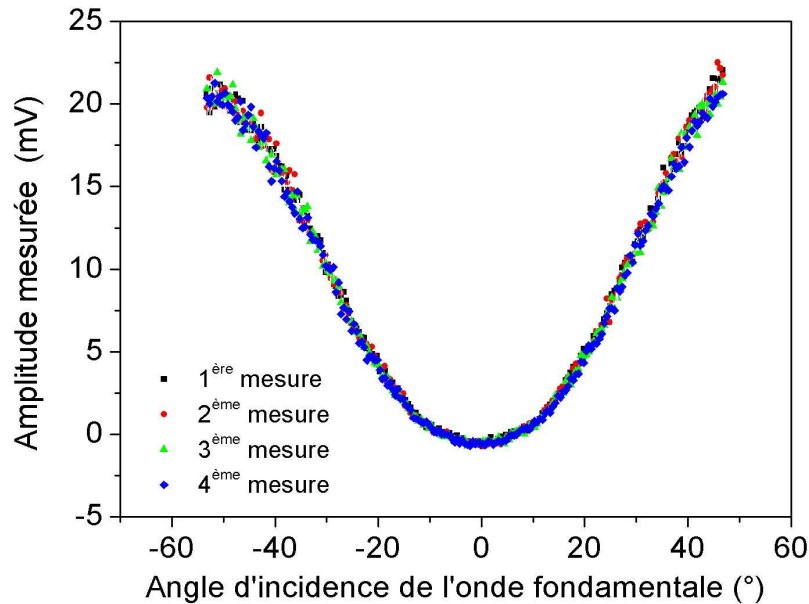


FIG. 4.21 – Amplitudes des intensités de seconde harmonique mesurées successivement sur un échantillon polé puis réticulé

Afin de vérifier la stabilité du système d'acquisition, quatre mesures successives ont été réalisées sur un échantillon polé puis réticulé de PIII. La superposition des courbes observée sur la figure 4.21 montre que les mesures sont reproductibles sur les échantillons, si on se place dans les mêmes conditions de mesures, vérifiées grâce à un étalonnage sur une lame de référence de LiNbO_3 . De plus, les mesures ont été réalisées avec un pas d'échantillonnage de 0.1° . La durée d'une acquisition de -50° à 50° est dans ce cas d'environ 4 h. L'exposition de l'échantillon au rayonnement intense de l'onde fondamentale a donc duré environ 16 h, cependant il n'y a pas

de variation de l'amplitude de l'intensité mesurée lors des différentes acquisitions. On peut en déduire qu'il n'y a pas de dégradation importante du polymère liée à l'illumination de celui-ci par le laser haute puissance.

4.4.5 Optimisation des paramètres de poling

Afin d'obtenir le χ_{eff}^2 le plus important possible sur nos couches minces de polymères, nous avons cherché à définir les paramètres optimisant l'orientation sur notre dispositif de poling. Pour ce faire, nous avons réalisé des campagnes de mesures systématiques en faisant varier un paramètre à la fois sur le dispositif d'orientation. Dans le but de s'affranchir des caractéristiques propres aux échantillons (indices, épaisseur, coefficient d'absorption), nous avons utilisé pour chaque série de mesure, du polymère issu de la même solution et déposé dans des conditions identiques. Les acquisitions réalisées pour chaque paramètre ont été effectuées de -50° à 50° , avec un pas d'échantillonnage de 1° . Les points de mesures représentés sur les courbes sont les amplitudes des intensités de secondes harmoniques, mesurées avec un angle d'incidence de l'onde fondamentale de 40° sur l'échantillon.

Influence de la température sur l'orientation des couches minces

Dans le but de déterminer l'influence de la température sur le processus d'orientation, une couche mince de polymère a été soumise au traitement suivant : le potentiel de pointe appliqué était de 5 kV, et la température était augmentée toute les 10 mn par paliers de 10 K, de 300 K à 500 K. Avant chaque augmentation de température, l'intensité de seconde harmonique était mesurée. La figure 4.22 représente l'évolution de l'intensité mesurée avec un angle d'incidence de l'onde fondamentale sur l'échantillon de 40° . On peut observer sur cette figure que l'orientation commence à s'effectuer aux alentours de 330 K et augmente jusqu'à 370 K. Au delà de cette température, l'intensité de seconde harmonique mesurée décroît, descendant à 5 mV à 500 K. La perte de l'orientation de l'échantillon semble être due à une dégradation du polymère, aucune désorientation n'étant possible à cause de l'application continue de la haute tension. La température retenue comme étant optimale pour l'orientation de nos couches minces est 370 K.

Influence de la durée du poling sur l'orientation des couches minces

Dans le but de vérifier que l'origine de la dégradation de l'orientation observée dans le paragraphe précédent est la température et non la durée totale de l'orientation (220 mn), nous avons réalisé l'expérience suivante : un échantillon de polymère a été polé à 370 K pendant 220 mn effectives. Toutes les 10 mn, l'amplitude de l'intensité de seconde harmonique était

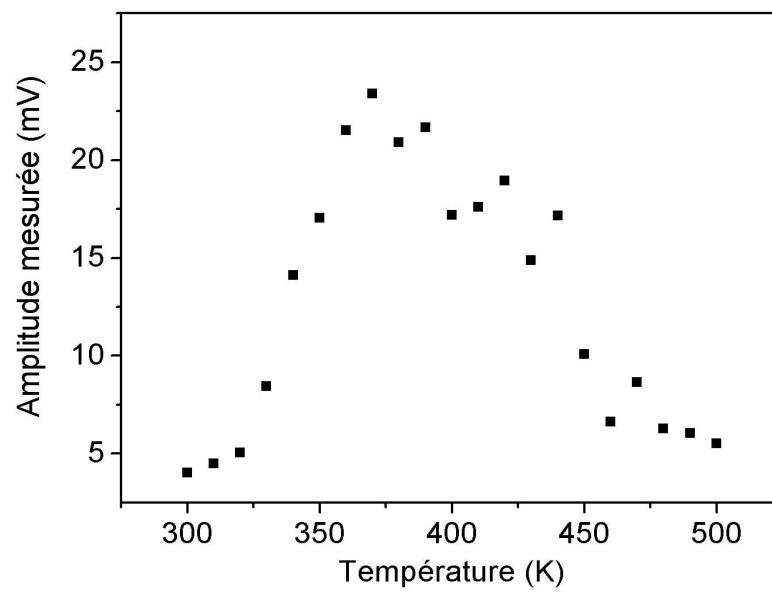


FIG. 4.22 – Amplitude des intensités de seconde harmonique mesurées en fonction de la température d'orientation

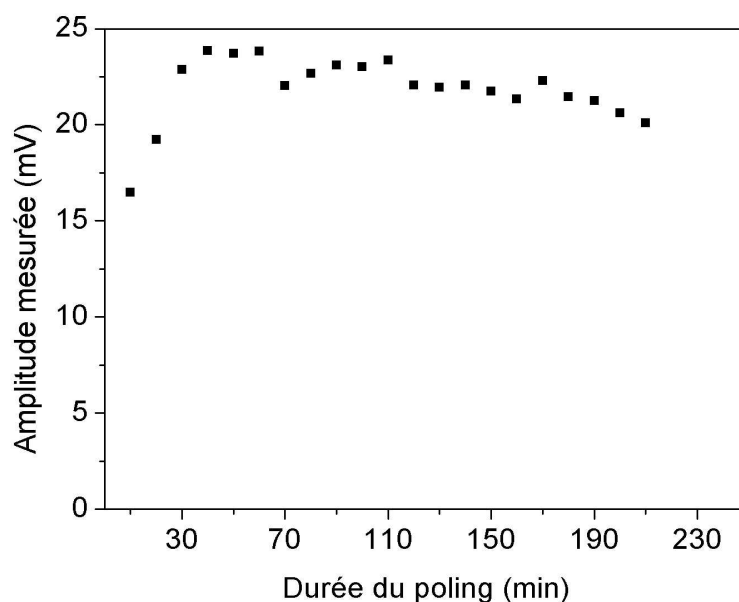


FIG. 4.23 – Amplitude des intensités de seconde harmonique mesurées en fonction de la durée de l'orientation

mesurée. La figure 4.23 représente l'évolution de l'intensité mesurée avec un angle d'incidence de l'onde fondamentale de 40° . L'orientation des chromophores dans la couche mince atteint son maximum au bout de 30 mn, ne se dégradant ensuite que très légèrement au fil du temps. Ce qui implique que la dégradation observée sur la figure 4.22 ne provient pas de la durée de l'orientation mais bien de la température de celle-ci. La courbe indique, de plus, qu'il n'est pas nécessaire d'orienter les chromophores pendant plus de 30 mn.

Influence de la tension appliquée sur l'orientation des couches minces

L'influence de la tension appliquée sur l'orientation des couches minces a été évaluée en orientant cinq échantillons avec des tensions différentes. Tous les échantillons ont été orientés à 370 K durant 30 mn avec des tensions allant de 3 kV à 6.5 kV (tension maximale fournie par le générateur), un minimum de 3 kV étant nécessaire à l'obtention de la décharge couronne avec notre dispositif. Les amplitudes des intensités de seconde harmonique mesurées avec un angle d'incidence de 40° pour les cinq échantillons sont représentées sur la figure 4.24. L'orientation des couches augmente jusqu'à une tension appliquée de 5 kV, et se stabilise pour des valeurs supérieures. La tension de 5 kV est donc suffisante pour obtenir une orientation maximale des chromophores.

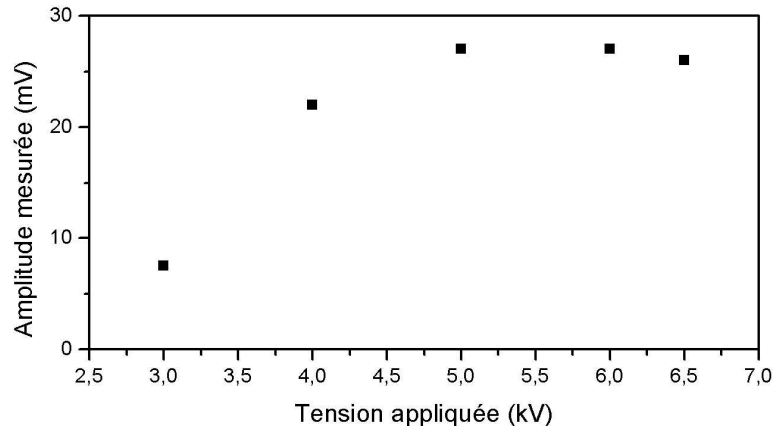


FIG. 4.24 – Amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée en fonction de la tension appliquée à la pointe

Influence de la distance pointe-plan sur l'orientation des couches minces

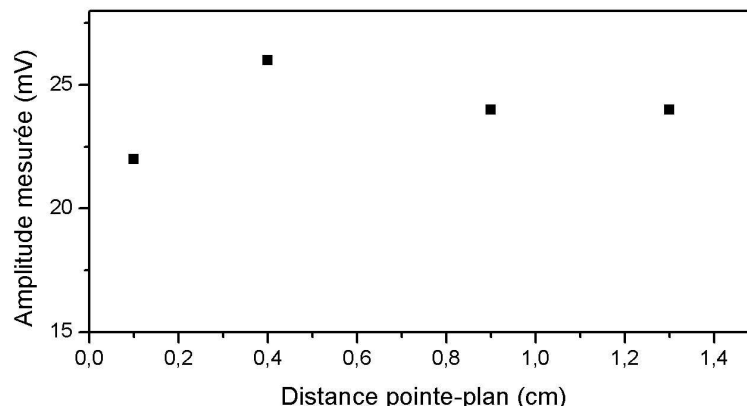


FIG. 4.25 – Amplitude des intensités de seconde harmonique mesurées en fonction de la distance pointe-plan

Les expériences précédentes ont été réalisées avec une distance entre la pointe et le support de l'échantillon de 1 *cm*. L'influence de cette distance a été mesurée en orientant quatre échantillons identiques avec une tension appliquée de 5 *kV*, une température de 370 *K* et une durée de 20 *mn*, pour des distances allant de 0.1 *cm* à 1.3 *cm*. Les résultats des amplitudes des intensités mesurées avec un angle d'incidence de 40° sont donnés par la figure 4.25. La distance pointe-plan ne semble pas influencer sur l'orientation de l'échantillon sous la pointe, mais il est cer-

tain que ce paramètre influe sur l'homogénéité du poling. En effet, plus la pointe sera éloignée du support de l'échantillon, plus le flux de particules chargées sur la surface de l'échantillon sera homogène.

4.4.6 Mesure de l'homogénéité de l'orientation par poling pointe-plan d'un échantillon de polymère

Pour mesurer l'homogénéité de l'orientation sur nos échantillons, le support de celui-ci était placé sur vernier permettant une translation latérale de l'échantillon lors de sa caractérisation optique. La figure 4.26 représente la schématisation de ce déplacement.

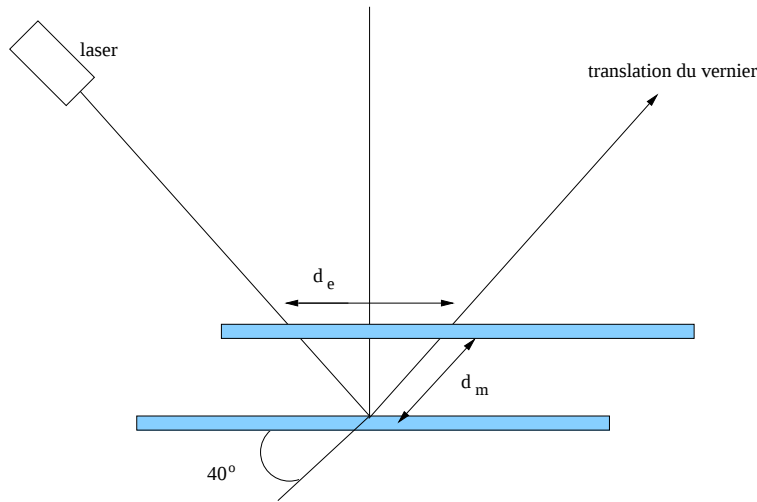


FIG. 4.26 – Mesure du déplacement de l'échantillon

Pour obtenir l'intensité de seconde harmonique mesurée avec un angle d'incidence de l'onde fondamentale de 40° , il faut recalculer le déplacement mesuré lors de la manipulation d_m avec le véritable déplacement du faisceau sur l'échantillon d_e . L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon étant de 40° , on obtient le déplacement d_e en faisant le calcul suivant :

$$d_e = \frac{d_m}{\cos(40)} \quad (4.35)$$

La figure 4.27 représente l'intensité de seconde harmonique mesurée avec un angle d'incidence de 40° en fonction du déplacement du faisceau sur un échantillon polé grâce au dispositif pointe-plan, avec une tension de 5 kV, une durée de 20 mn, une température de 370 K et une distance pointe-plan de 1 cm. L'intensité est tracée en amplitude relative. L'intensité relative décroît très rapidement lorsque l'on s'éloigne du centre de l'échantillon. Compte tenu du diamètre

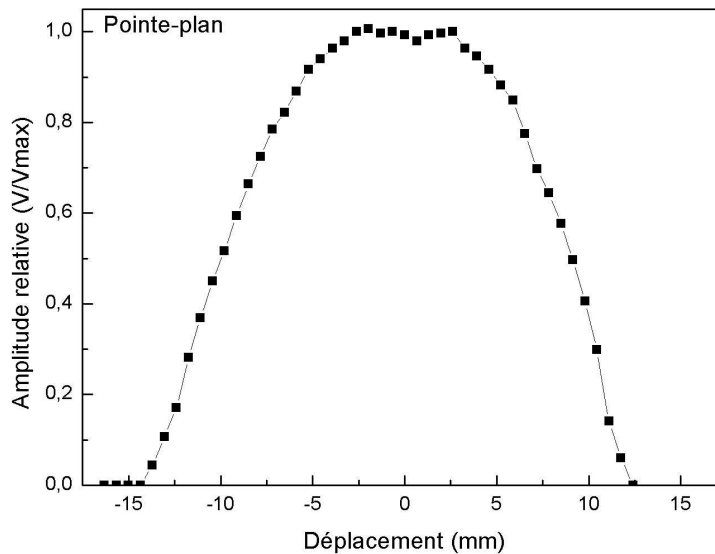


FIG. 4.27 – Amplitude relative du signal de seconde harmonique en fonction du déplacement du faisceau sur l'échantillon

du faisceau (3 mm), de la largeur de l'échantillon (25 mm) et de l'angle d'incidence choisi, il faut prendre en compte les résultats seulement sur une distance de 2 cm. Au-delà de cette limite, une partie du faisceau ne pénètre pas dans l'échantillon, expliquant la chute brutale du signal.

4.4.7 Evolution du dispositif d'orientation : le système triode

Afin d'augmenter l'homogénéité de l'orientation sur toute la surface de l'échantillon, nous avons fait évoluer notre dispositif de poling en configuration triode. Ce système permet d'uniformiser la densité de courant sur l'échantillon de manière à orienter les chromophores de manière uniforme [126, 127, 128, 129]. La figure 4.28 représente un schéma de notre dispositif expérimental.

Notre système de décharge couronne triode contient une électrode en pointe reliée à un générateur de tension réglable dont la tension maximale est 12.5 kV, un cylindre en téflon et une grille en inox reliée à un générateur de tension réglable délivrant au maximum 3 kV. La distance entre la pointe et la grille peut varier de 0 à 10 cm. L'échantillon est posé sur une platine chauffante servant de cathode. Cette platine repose sur une platine permettant une transition verticale, afin de pouvoir varier la distance entre la grille et le plan de 0 à 1.25 cm. Une résistance de 1 M Ω , située entre la cathode et la masse permet de mesurer, au moyen d'un voltmètre, le

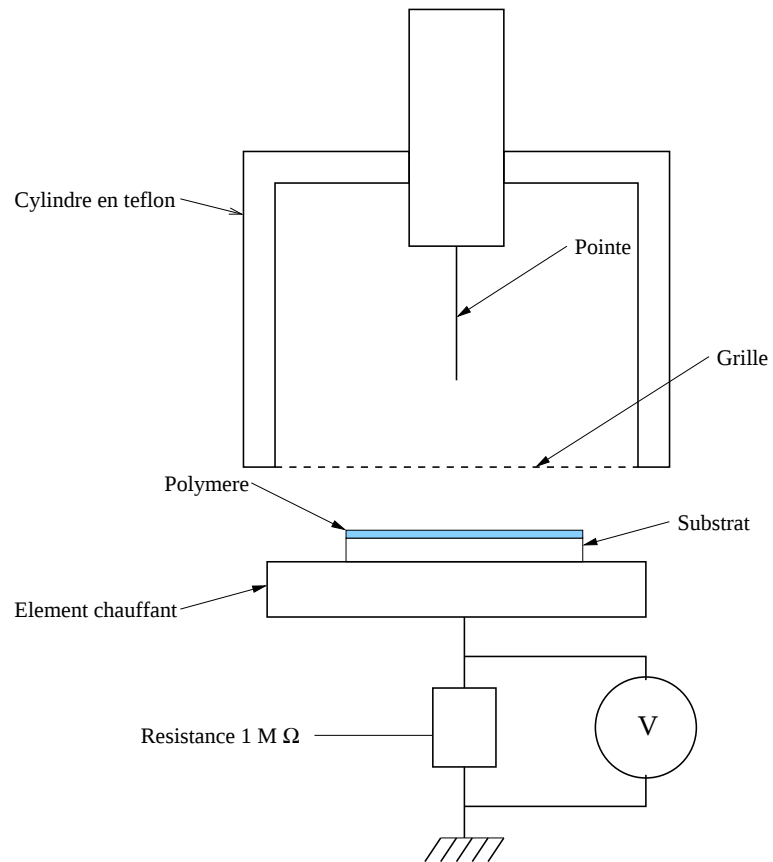


FIG. 4.28 – Schéma du dispositif triode

courant la traversant, c'est-à-dire le flux de particules chargées arrivant sur la platine.

4.4.8 Mesures du courant dans le système triode

Choix de la grille

Une notion essentielle pour choisir une grille adéquate est la notion de transparence de celle-ci. Cette transparence est définie par le rapport entre la surface d'air formée par les mailles sur la surface totale de la grille. Nous disposons de deux grilles de paramètres différents, dont les caractéristiques sont données dans le tableau 4.4.8.

grille	diamètre fil	distance entre fils	transparence
1	180 μm	280 μm	37%
2	30.5 μm	508 μm	88%

TAB. 4.1 – Description des grilles disponibles

Afin de choisir une grille parmi les deux présentées, nous avons réalisé des mesures de courant aux bornes de la résistance de 1 $M\Omega$ en faisant fonctionner le dispositif triode avec les deux grilles, mais sans échantillons. Ce courant permet de mesurer la quantité de particules chargées créées par l'ionisation de l'air à la pointe et traversant la grille pour se déposer sur la platine. C'est en effet ces particules qui vont, en se déposant à la surface de l'échantillon, créer le champ électrique responsable de l'orientation. Plus le nombre de particules chargées sera important sur l'échantillon, plus le champ ainsi créé sera grand et plus l'orientation sera efficace.

La première comparaison entre les deux grilles fut réalisée en faisant varier le potentiel de la grille entre 0 et 3 kV en maintenant la tension appliquée à la pointe à 8 kV , une distance grille-pointe de 4 cm et une distance grille-plan de 0.5 cm . La figure 4.29 représente l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué sur la grille. Le courant obtenu avec la grille 2 est nettement supérieur au courant obtenu avec la grille 1. Les courbes passent par un maximum pour un potentiel de grille d'environ 1.2 kV . Au dessus de ce potentiel, les particules chargées sont repoussées par la grille et ne se déposent donc pas sur la platine.

Nous avons ensuite réalisé une deuxième comparaison, mais cette fois-ci en faisant varier la distance grille-plan de 1 mm à 1 cm et en maintenant la tension appliquée à la pointe à 8 kV , une distance grille-pointe de 4 cm et le potentiel appliqué sur la grille à 1.2 kV . Les résultats représentés sur la figure 4.30 montrent que le courant diminue lorsque la distance entre la grille et le plan augmente, mais que le courant obtenu avec la grille 2 est toujours nettement supérieur

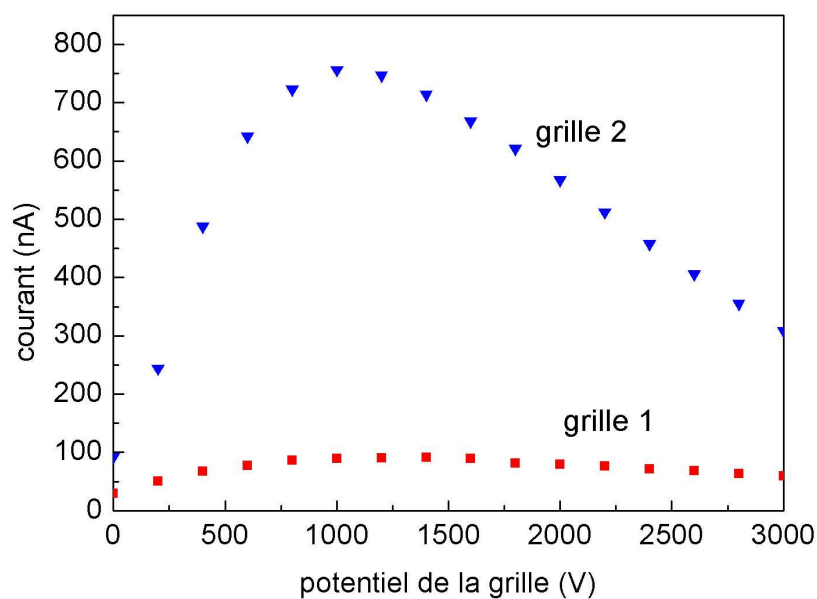


FIG. 4.29 – Evolution du courant en fonction du potentiel de la grille

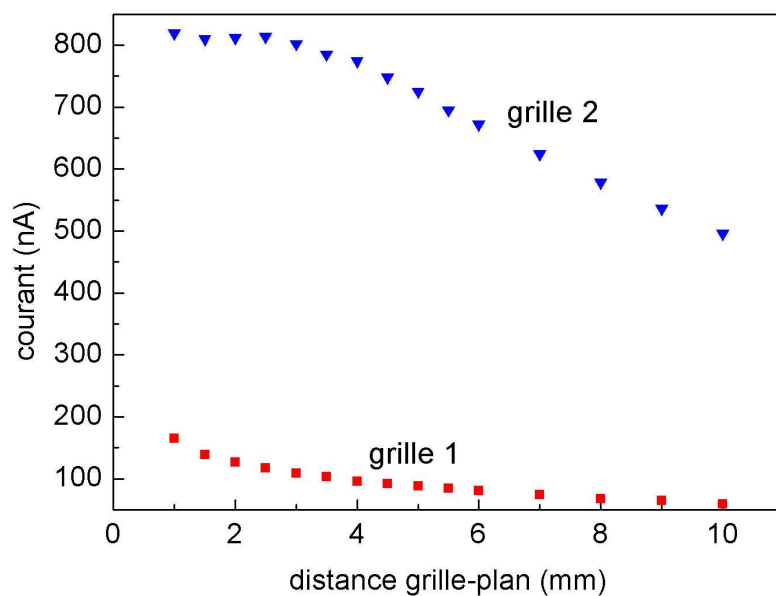


FIG. 4.30 – Evolution du courant en fonction de la distance grille-plan

au courant obtenu avec la grille 1.

Les meilleurs résultats sont donc obtenus avec la grille possédant la meilleure transparence. Ceci semble logique : plus la grille est transparente, moins le flux de particules chargées issues de la pointe sera stoppé par celle-ci. Par la suite, les études présentées auront été réalisées avec la grille la plus transparente.

Choix des paramètres de fonctionnement du dispositif triode

Afin de connaître les paramètres optimaux de fonctionnement du dispositif triode, nous avons fait varier ces paramètres en mesurant les courants. Toutes ces mesures ont été réalisées avec la grille 2 dont la transparence et donc l'efficacité sont supérieures à la grille 1.

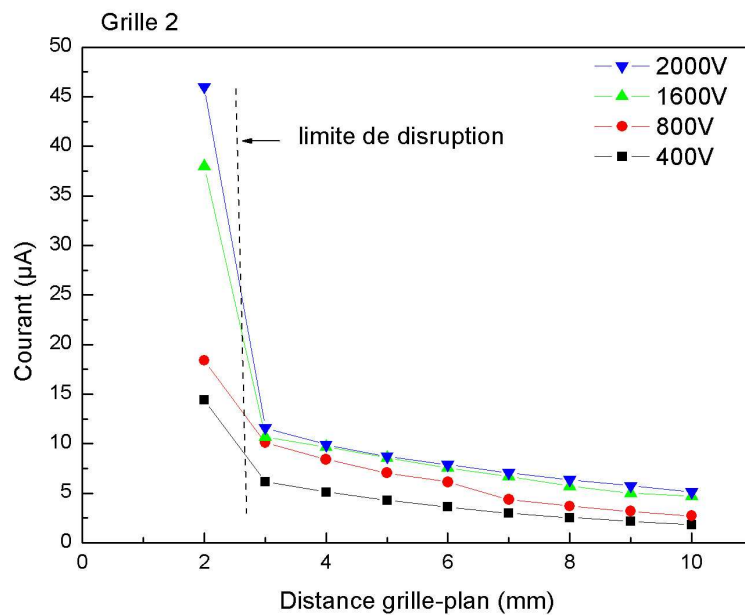


FIG. 4.31 – Evolution du courant en fonction de la distance grille-plan pour plusieurs potentiels de grille

La figure 4.31 représente l'évolution du courant en fonction de la distance grille-plan pour plusieurs potentiels de grilles, les autres paramètres étant 12 kV pour le potentiel à la pointe, et une distance pointe grille de 2 cm. En dessous de 3 mm, le courant varie brutalement à cause du phénomène de disruption de l'air (formation d'un arc électrique). Pour des distances supérieures, la variation de courant reste faible, on choisira donc une distance de 5 mm pour éviter les claquages électriques.

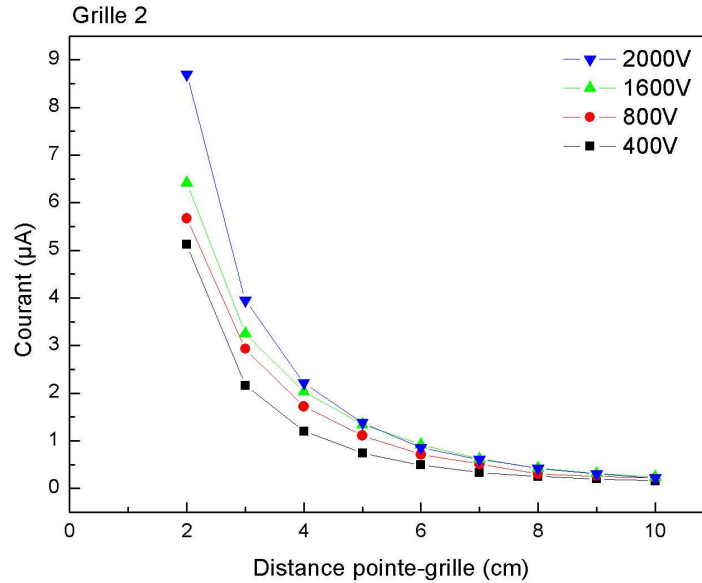


FIG. 4.32 – Evolution du courant en fonction de la distance pointe-grille pour plusieurs potentiels de grille

La figure 4.32 représente l'évolution du courant en fonction de la distance pointe-grille pour plusieurs potentiels de grille, les autres paramètres étant 12 kV pour le potentiel à la pointe, et une distance plan-grille de 0.5 cm . On observe sur ces courbes une diminution du courant lorsque la distance pointe-grille augmente, liée à la diminution du flux d'ions arrivant sur la cathode. Les mesures en dessous de 2 cm n'ont pas été effectuées afin d'éviter le phénomène de disruption. Le paramètre retenu pour la distance grille-plan a été 3 cm , afin de se placer loin de la zone de disruption.

La figure 4.33 représente l'évolution du courant en fonction du potentiel appliqué à la grille pour plusieurs potentiels de pointes, les autres paramètres étant 3 cm pour la distance pointe-grille, et une distance plan-grille de 0.5 cm . Les courbes montrent que, dans un premier temps, le courant augmente lorsque le potentiel de grille augmente. En effet, cette augmentation du potentiel de grille va permettre d'accélérer les ions sous la grille et ainsi, un grand nombre de charges se dépose sur la cathode. Lorsque le potentiel de la grille devient trop important, il a tendance à repousser les ions issues de la pointe. C'est ce phénomène qui est observé sur les courbes lorsque le courant diminue alors que le potentiel de la grille augmente. Nous pouvons aussi remarquer sur ces courbes que les potentiels de grille pour lesquels nous obtenons le maximum de courant augmentent avec le potentiel de pointe. Les paramètres retenus comme pouvant permettre une orientation maximale des échantillons sont 12 kV pour la tension de

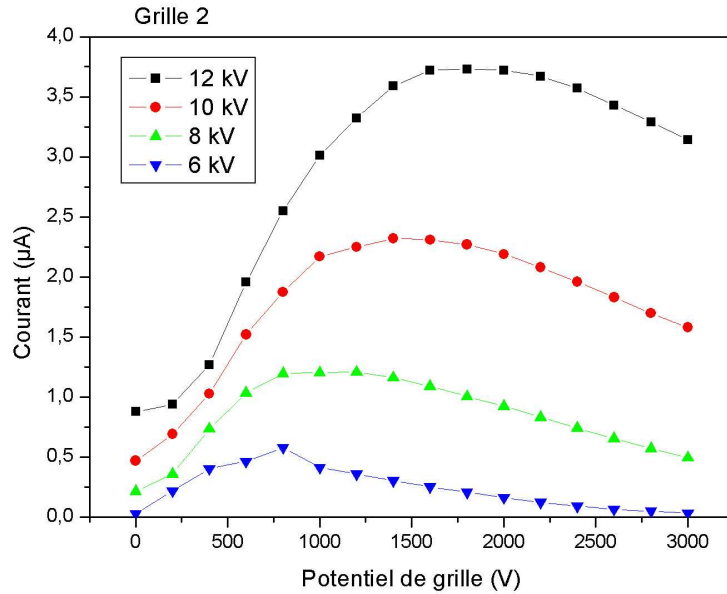


FIG. 4.33 – Evolution du courant en fonction du potentiel appliqué sur la grille pour plusieurs potentiels de pointe

pointe, et 2 kV pour le potentiel appliqué à la grille.

4.4.9 Evolution de l'orientation d'un échantillon polé grâce au dispositif triode en fonction du potentiel de grille et de la distance pointe-grille

Après avoir déterminé des paramètres susceptibles de permettre une orientation optimale des échantillons grâce à des mesures de courant réalisées sur le système triode "à vide", nous avons ajusté ces paramètres en mesurant l'intensité de génération de seconde harmonique obtenue sur des échantillons polés sur ce dispositif.

La figure 4.34 représente la variation de l'intensité de seconde harmonique mesurée pour différents potentiels de grille. La tension à la pointe est fixée à 12 kV, la distance pointe-grille à 3 cm et la distance grille-plan 0.5 cm. L'amplitude de l'intensité de seconde harmonique augmente lorsque le potentiel de grille augmente, mais cette augmentation semble se stabiliser au-delà de 1.5 kV. Nous avons donc gardé 2 kV comme étant le potentiel de grille permettant la meilleure orientation des chromophores à l'intérieur de la couche mince de polymère.

La figure 4.35 représente la variation de l'intensité de seconde harmonique mesurée en fonction de la distance pointe-grille. La tension à la pointe est fixée à 12 kV, le potentiel de

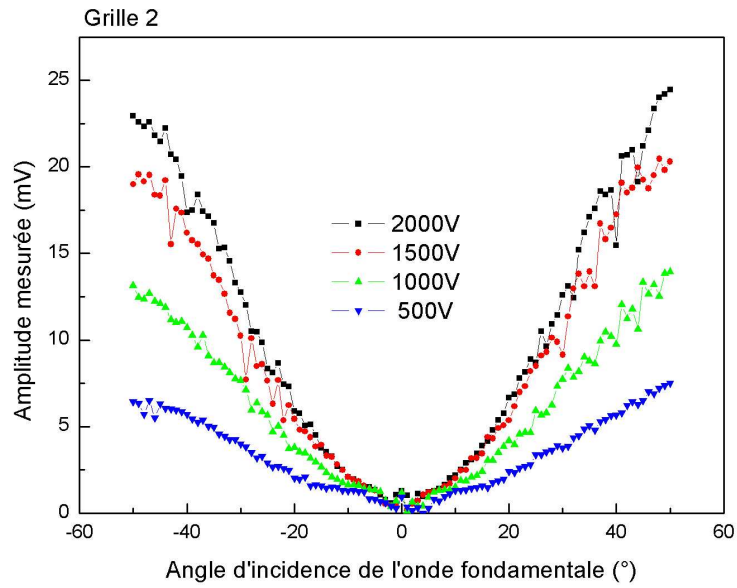


FIG. 4.34 – Evolution de l'amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée pour différents potentiels de grille

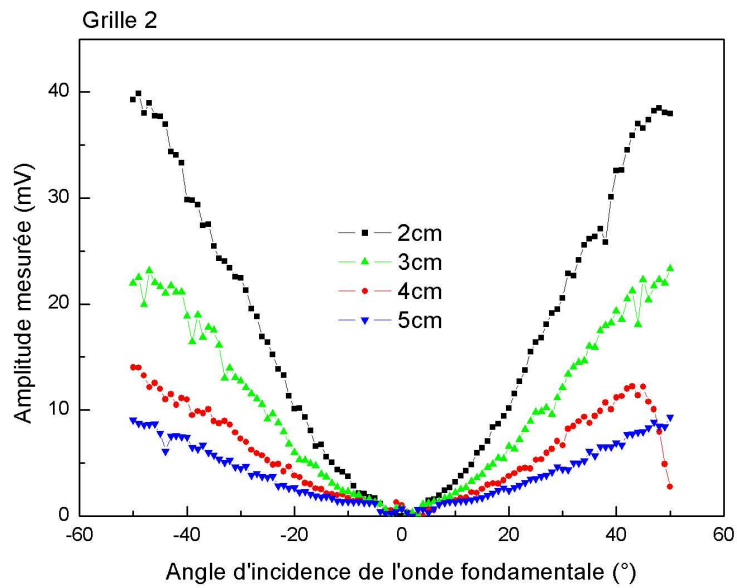


FIG. 4.35 – Evolution de l'amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée en fonction de la distance pointe-grille

grille à 2 kV et la distance grille-plan 0.5 cm. L'intensité mesurée augmente fortement lorsque la distance pointe-grille diminue. L'intensité maximale est obtenue pour une distance pointe-grille de 2 cm, ce qui confirme les observations réalisées sur les variations du courant en fonction de la distance pointe-grille (figure 4.32).

Au vu des résultats obtenus sur l'intensité de seconde harmonique, confirmant les résultats obtenus en observant les variations de courant, nous avons pu déterminer les paramètres donnant une orientation maximale des échantillons de polymère PIII. Ces paramètres sont :

- une tension de 12 kV à la pointe ;
- un potentiel de 2 kV sur la grille ;
- une distance grille-plan de 0.5 cm
- une distance pointe-grille de 2 cm

4.4.10 Comparaison de l'orientation effectuée au moyen du dispositif pointe-plan et du dispositif triode

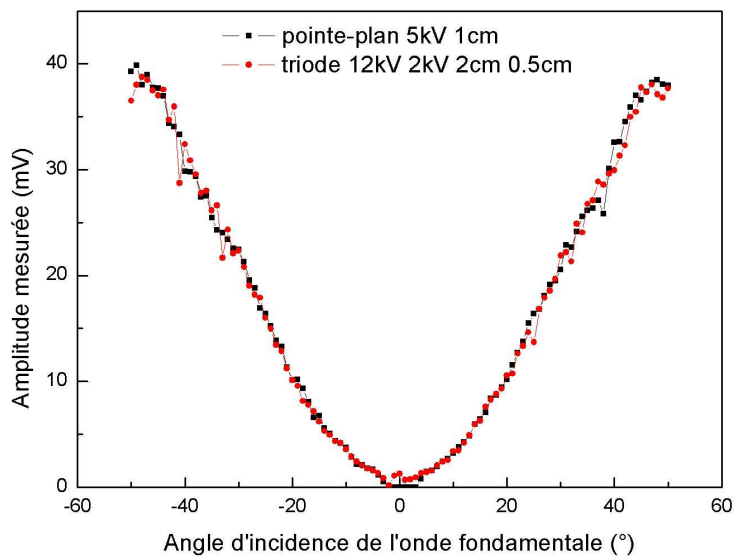


FIG. 4.36 – Comparaison entre les amplitudes des intensités mesurées sur des échantillons orientés au moyen du dispositif triode et au moyen du dispositif pointe-plan

Une fois les paramètres de fonctionnement du dispositif définis, l'orientation des couches minces au moyen du dispositif triode a ensuite été comparée à l'orientation de films similaires,

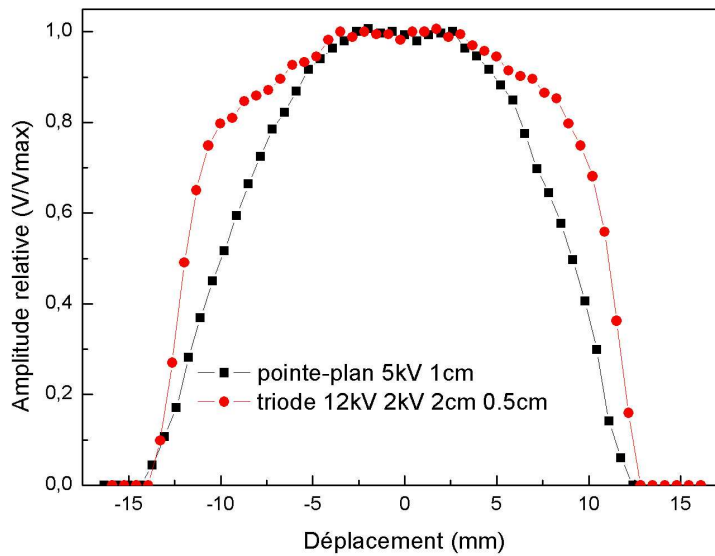


FIG. 4.37 – Comparaison des homogénéités des orientations obtenues avec une orientation au moyen du dispositif triode et au moyen du dispositif pointe-plan

mais au moyen du dispositif pointe-plan. La figure 4.36 représente les amplitudes des intensités de seconde harmonique mesurées sur deux échantillons, l'un polé au moyen du dispositif triode avec un potentiel de pointe de 12 kV, un potentiel de grille de 2 kV, une distance pointe-grille de 2 cm et une distance grille-plan de 0.5 cm. L'autre échantillon a été polé au moyen du dispositif pointe-plan avec un potentiel de pointe de 5 kV et une distance pointe plan de 1 cm. On peut remarquer que les orientations obtenues pour ces deux couches minces sont les mêmes. Il n'y a donc pas de différences d'efficacité de l'orientation entre les deux dispositifs.

Cependant, l'avantage du dispositif triode par rapport au dispositif pointe-plan est d'augmenter l'homogénéité du poling sur la surface de l'échantillon. La figure 4.37 présente les mesures d'homogénéité obtenues sur les deux échantillons polés au moyen des deux systèmes différents. Ces caractéristiques sont tracées en amplitude relative, pour un angle d'incidence de l'onde fondamentale sur l'échantillon de 40° . Le diamètre du faisceau étant de 3 mm et la largeur de l'échantillon étant de 25 mm, les informations ne peuvent être prises en compte que sur une distance de 21 mm de largeur. Au-delà de cette zone, une partie du rayon incident n'entre pas en interaction avec l'échantillon, entraînant une chute du signal observé. Le tableau 4.4.10 récapitule les distances sur lesquelles l'amplitude relative est supérieure à 80%, 85%... Les taux d'homogénéité présentés sont les pourcentages de l'amplitude relative minimales pour considérer que l'échantillon est homogène à ce taux. Un taux d'homogénéité est obtenu sur une distance

plus grande en utilisant le dispositif de poling triode par rapport au pointe-plan. La mise au point du système pointe-grille-plan permet donc d'améliorer l'homogénéité du poling sur la surface des échantillons.

taux d'homogénéité	distance sur laquelle le taux d'homogénéité est obtenu	
	pointe-plan(mm)	pointe-grille-plan(mm)
80%	13.2	18.8
85%	12	16.8
90%	10.3	13.1
95%	8	9.4

TAB. 4.2 – Comparaison des distances sur lesquelles le taux d'homogénéité est obtenu pour les deux systèmes de poling

4.4.11 Stabilité dans le temps de l'orientation d'un échantillon de polymère polé-réticulé

L'un des enjeux les plus importants de l'orientation de nos couches minces de polymère est la stabilité dans le temps de celles-ci. C'est pourquoi, afin de tester le bon fonctionnement de la réaction de réticulation, supposée figer l'orientation des couches minces, des tests ont été effectués sur trois échantillons de polymère. Deux de ces échantillons étaient polés puis réticulés, le troisième échantillon étant seulement orienté. L'échantillon non-réticulé et l'un des échantillons réticulés étaient vieillis en étuve à 353 K tandis que le deuxième échantillon réticulé était laissé à température ambiante. L'amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée sur ces échantillons était régulièrement mesurée.

La figure 4.38 représente l'amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée sur ces échantillons avec un angle de 40° en fonction du temps. Après une première période d'environ 200 heures pendant laquelle une désorientation partielle est observée, les deux échantillons polés et réticulés gardent une activité optique non-linéaire du second ordre stable, tandis que l'échantillon non-réticulé perd, pendant cette période de relaxation de l'orientation, la totalité de ses propriétés optiques non-linéaires.

Cette observation est confirmée par la figure 4.39, figure présentant deux mesures d'amplitude de l'intensité de seconde harmonique réalisées sur le même échantillon, mais à un an d'intervalle. Cet échantillon avait été polé et réticulé fin-avril 2005. Lors de la mesure réalisée le 16 mai 2005, la désorientation partielle observée sur la figure 4.38 avait déjà eu lieu. Les deux courbes montrent que l'orientation s'est stabilisée et qu'elle est toujours identique un an après.

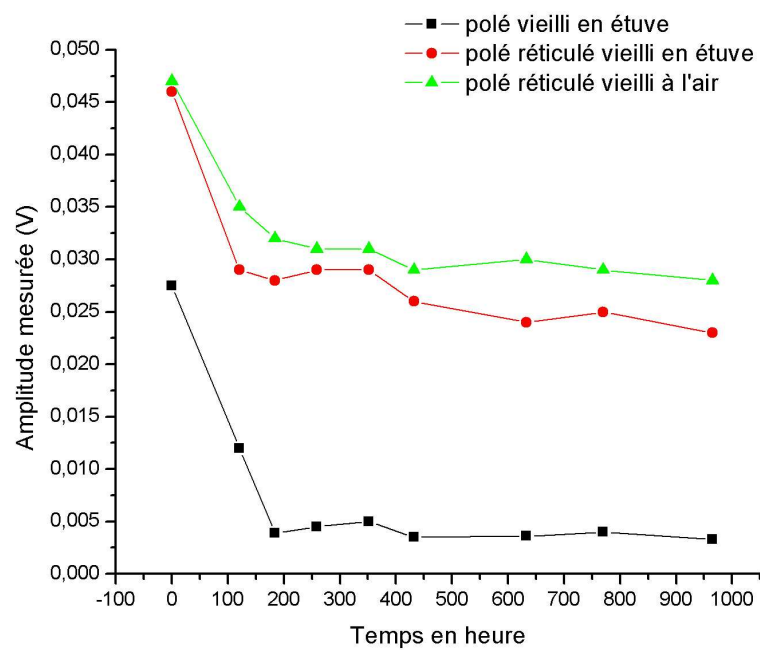


FIG. 4.38 – Evolution de l'amplitude de l'intensité de seconde harmonique mesurée en fonction du temps

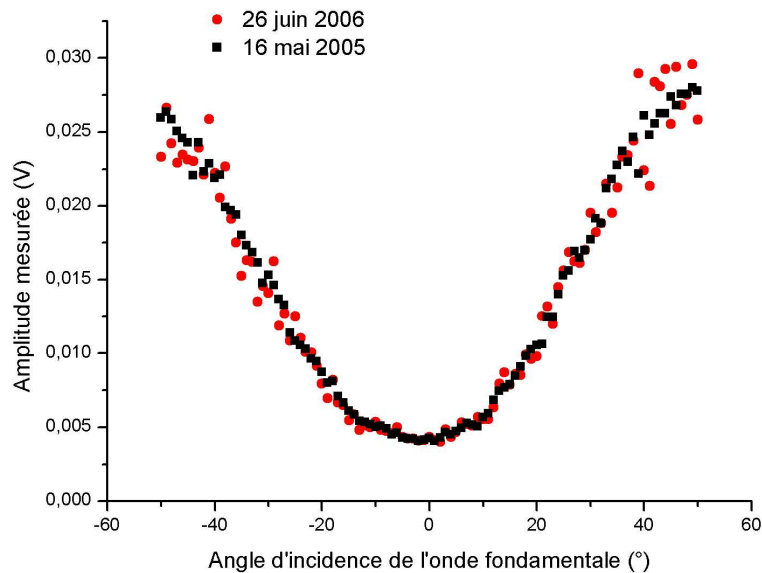


FIG. 4.39 – Comparaison entre deux mesures d'amplitudes de l'intensité de seconde harmonique réalisées avec un an d'écart

La réticulation permet donc de figer l'orientation des chromophores dans les couches minces de PIII.

4.5 Conclusion

Les expériences menées sur les échantillons de polymères ont montré que, au moyen d'un dispositif de poling par effet couronne, les chromophores pouvaient être orientés dans les couches minces soumises au traitement. Après optimisation des paramètres du dispositif pointe-plan, nous avons réalisé des mesures d'homogénéité de l'orientation sur la surface des échantillons. Ces mesures montraient que l'homogénéité obtenue lors de l'utilisation de ce dispositif était faible. C'est pourquoi nous avons développé un nouveau système en configuration triode (pointe-grille-plan). Après optimisation des paramètres de ce nouveau dispositif, les résultats obtenus sur l'orientation ont montré que le dispositif de poling triode permettait d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus avec le poling en configuration pointe-plan, mais avec une meilleure homogénéité.

Des expériences ont ensuite été réalisées afin de mesurer la stabilité dans le temps de l'orientation des couches minces polées et réticulées. Des tests de vieillissement en étuve ont

été réalisés et ont montré que l'orientation des chromophores dans le temps était stable dans le cas d'un échantillon réticulé. Ce facteur est un facteur essentiel pour la poursuite de l'étude de ce polymère vers la réalisation de composants.

Conclusion

Cette étude est inscrite dans un projet orienté vers des applications mettant en jeu des interactions Photonique-Microondes (Contrat Etat-Région 18007). L'objectif essentiel de ce projet est de concevoir et réaliser des composants actifs (modulateur électro-optique Mach-Zehnder) à base de matériaux polymères moins coûteux que les cristaux inorganiques et présentant des propriétés électro-optiques intéressantes. Le laboratoire IREENA s'est donc associé à une équipe de chimistes du LSO spécialistes des matériaux polymères qui ont conçu et proposé des molécules de polymère en solution. Le polymère est ensuite déposé et traité en couches minces sur substrat de verre.

Afin de pouvoir mesurer le coefficient non-linéaire d'ordre deux des échantillons de polymère étudiés et de le comparer à celui de matériaux considérés comme références, un banc optique de génération de seconde harmonique a été développé au laboratoire. Le principe repose sur la théorie des "franges de Makers". Les premiers échantillons traités furent des lames de Niobate de Lithium ($LiNbO_3$). A partir des résultats obtenus au cours de ces expériences, nous avons observé des oscillations haute-fréquences dues aux réflexions multiples de l'onde pompe à la fréquence fondamentale et de l'onde de seconde harmonique créée à l'intérieur de la lame. Un modèle théorique prenant en compte ces réflexions multiples a donc été développé. A partir des résultats théoriques obtenus, nous pouvons étalonner notre banc de mesure pour mesurer les coefficients du tenseur non-linéaire du second ordre des couches minces de polymère.

Les polymères électro-optiquement actifs sont constitués de matrices de polymère inerte et de chromophores possédant un fort coefficient d'hyper-polarisabilité. Pour pouvoir obtenir un effet non-linéaire du second ordre macroscopique, ces chromophores doivent être orientés en étant soumis à un fort champ électrique. Un dispositif d'orientation par décharge couronne de type pointe-plan a donc été conçu. Grâce aux mesures d'amplitudes de l'intensité de seconde harmonique réalisé, ce dispositif s'est avéré efficace pour orienter des échantillons de polymère. Les paramètres du dispositif ont été optimisés au moyen de mesures systématiques sur des couches minces.

Dans le but d'améliorer l'homogénéité de l'orientation des chromophores à l'intérieur de la couche mince de polymère sur la surface des échantillons, un nouveau dispositif de "poling"

par effet couronne a été développé au laboratoire. Il s'agit d'un dispositif en configuration triode (pointe-grille-plan). Après optimisation de ses paramètres, les échantillons polés au moyen de ce nouveau dispositif ont montré une orientation similaire à ceux orientés au moyen du dispositif pointe-plan, mais avec une plus grande homogénéité.

L'un des enjeux majeur pour l'utilisation industrielle du polymère étudié (PIII) est la stabilité dans le temps de l'orientation des couches minces orientées. Pour cette raison, ce polymère possède une fonction de réticulation qui permet de figer les chromophores dans leur orientation une fois celle-ci effectuée. Une part des travaux a été consacrée à l'étude de la stabilité de l'orientation dans les échantillons une fois ceux-ci réticulés. Les résultats obtenus sont encourageants pour la poursuite des études sur le polymère PIII.

Dans le but de calculer les coefficients r_{31} et r_{33} au moyen des mesures d'amplitudes de l'intensité de seconde harmonique réalisées sur les échantillons, nous avons pris contact avec le Laboratory of Optics, Photonics and Quantum Electronics, Suède, afin de pouvoir mesurer les indices des couches de polymères et nous allons effectuer des mesures du coefficient d'absorption linéaire de nos échantillons. La connaissance de ces paramètres va nous permettre de remonter aux coefficients du tenseur électro-optique du polymère PIII.

Au cours de ce travail de thèse nous avons mis en place les bancs expérimentaux nécessaires à l'étude des propriétés optiques de couches minces de polymère pour des applications en optique non-linéaire du second-ordre. Ces dispositifs ont permis l'étude des caractéristiques du polymère appelé PIII dans le cadre d'un contrat Etat-Région. Les études réalisées et leurs résultats ont conduit à l'élaboration d'un nouveau projet appelé MATTADOR (MATériaux, Technologies, Traitements et Architectures pour les systèmes et Dispositifs Optiques et Radiofréquences utilisés en communications) et regroupant des équipes universitaires de sept laboratoires de Nantes et du Mans. Dans un futur très proche, les couches minces d'un nouveau polymère seront soumises à cet ensemble de caractérisations. Ce polymère est en cours de synthèse au LSO et contient un chromophore porphyrinique à hyper-polarisabilité très élevée laissant augurer des propriétés non-linéaires macroscopiques d'ordre deux importantes.

Bibliographie

- [1] Jean-Claude Montagné. *Histoire des Moyens de Télécommunication*. Montagné, 1995.
- [2] Claude Nowakowski and Alain Roux. *Histoire des systèmes de télécommunication*. Lavoisier, 1994.
- [3] Jean-Claude Chaimowicz. *Introduction à l'Optoélectronique*. Dunod, 1992.
- [4] Z.Toffano. *Optoélectronique - Composants photoniques et fibres optiques*. Ellipses, 2001.
- [5] Emmanuel Rosenberg and Borge Vinter. *Optoélectronique*. Masson, 1998.
- [6] I.Joindot, M.Joindot, and 12 co auteurs. *Les télécommunications par fibres optiques*. Dunod, 1996.
- [7] J.Wilson and J.F.B.Hawkes. *Optoelectronics, An introduction*. Prentice Hall, 1989.
- [8] Marie May and Anne-Marie Cazabat. *Optique*. Dunod, 1996.
- [9] José-Philippe Pérez. *Optique*. Dunod, 2000.
- [10] François Sanchez. *Optique non-linéaire*. Ellipses, 1999.
- [11] Amnon Yariv and Pochi Yeh. *Optical waves in crystals*. Wiley-Interscience, 1984.
- [12] A.Cozzanet, J.Fleuret, H.Maitre, and M.Rousseau. *Optique et Telecommunications*. Eyrolles, 1983.
- [13] Y.Suematsu and K.I.Iga. *Transmissions sur fibres optiques*. Masson, 1984.
- [14] J.M.Senior. *Optical Fiber Communications*. Prentice Hall, 1992.
- [15] T.H.Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187 :493, 1960.
- [16] R.J.Collins, D.F.Nelson, A.L.Schawlow, W.Bond, C.G.B.Garrett, and W.Kaiser. Coherence, narrowing, directionality, and relaxation oscillations in the light emission from ruby. *Physical Review Letters*, 5(7) :303, 1960.
- [17] A.L.Schawlow and C.H.Townes. Infrared and optical masers. *Physical Review*, 112(6) :1940, 1958.
- [18] J.P.Gordon, H.J.Zeiger, and C.H.Townes. The maser-new type of microwave amplifier, frequency standard, and spectrometer. *Physical Review*, 99(4) :1264, 1955.

- [19] J.P.Gordon, H.J.Zeiger, and C.H.Townes. Molecular microwave oscillator and new hyperfine structure in the microwave spectrum of nh_3 . *Physical Review*, 95(1) :282, 1954.
- [20] Nicolaas Bloembergen. Nonlinear optics and spectroscopy. *Reviews of Modern Physics*, 54(3) :685, 1982.
- [21] P.A.Franken, A.E.Hill, C.W.Peters, and G.Weinreich. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4) :118, 1961.
- [22] M.Bass, P.A.Franken, A.E.Hill, C.W.Peters, and G.Weinreich. Optical mixing. *Physical Review Letters*, 8(1) :18, 1962.
- [23] R.W.Terhune, P.D.Maker, and C.M.Savage. Optical harmonic generation in calcite. *Physical Review Letters*, 8(10) :404, 1962.
- [24] Norman M.Kroll. Parametric amplification in spatially extended media and application to the design of tuneable oscillators at optical frequencies. *Physical Review*, 127(4) :1207, 1962.
- [25] J.E.Geusic, S.K.Kurtz, T.J.Nelson, and S.H.Wemple. Nonlinear dielectric properties of ktao_3 near its curie point. *Applied Physics Letters*, 2(10) :185, 1963.
- [26] J.E.Geusic, S.K.Kurtz, L.G.Van Uitert, and S.H.Wemple. Electro-optic properties of some abo_3 perovskites in the paraelectric phase. *Applied Physics Letters*, 24(8) :141, 1964.
- [27] Y.R.Shen and N.Bloembergen. Theory of stimulated brillouin and raman scattering. *Physical Review*, 137(6A) :1787, 1965.
- [28] F.S.Chen, J.T.LaMacchia, and D.B.Fraser. Holographic storage in lithium niobate. *Applied Physics Letters*, 13(7) :223, 1968.
- [29] J.O.White and A.Yariv. Real-time image processing via four-wave mixing in a photorefractive medium. *Applied Physics Letters*, 13(1) :5, 1980.
- [30] P.W.Smith, J.P.Hermann, W.J.Tomlinson, and P.J.Maloney. Optical bistability at a nonlinear interface. *Applied Physics Letters*, 35(11) :846, 1979.
- [31] D.AN, Z.Shi, L.Sun, J.M.Taboada, Q.Zhou, X.Lu, S.Tang, H.Zhang, W.H.Steier, A.Ren, and L.R.Dalton. Polymeric electro-optic modulator based on 1×2 y-fed dirctional coupler. *Applied Physics Letters*, 76(15) :3335, 2000.
- [32] D.Chen, H.R.Fetterman, A.Chen, W.H.Steier, L.R.Dalton, W.Wang, and Y.Shi. Demonstration of 110ghz electro-optic polymer modulators. *Applied Physics Letters*, 70(25) :3337, 1997.
- [33] R.M.de Ridder, A.Driessen, E.Rikkers, P.V.Lambeck, and M.B.J.Diemer. Design and fabrication of electro-optic polymer modulators and switches. *Optical Materials*, 12 :205, 1999.

-
- [34] W.H.Steier, A.Chen, S.S.Lee, S.Garner, H.Zhang, V.Chuyanov, L.R.Dalton, F.Wang, A.S.Ren, C.Zhang, G.Todorova, A.Harper, H.R.Fetterman, D.Chen, A.Udupa, D.Bhattacharya, and B.Tsap. Polymer electro-optic devices for integrated optics. *Chemical Physics*, 245 :487, 1999.
- [35] P.Labb, A.Donval, R.Hierle, E.Toussaere, and J.Zyss. Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators. *Applied Physics Letters*, 65 :1733, 1994.
- [36] T.Goodson, S.S.Gong, and C.H.Wang. nonlinear optical susceptibility of a model guest-host polymeric system as investigated by electrooptics and second-harmonic generation. *Macromolecules*, 27 :4278, 1994.
- [37] J.T.Gallo, T.Kimura, T.Suhara, and H.Nishihara. Method for characterizing poled-polymer waveguides for electro-optic integrated-optical-circuit applications. *Optics Letters*, 18(5) :349, 1992.
- [38] P.Röhl, B.Andress, and J.Nordmann. Electro-optic determination of second and third-order susceptibilities in poled polymer films. *Applied Physics Letters*, 59(22) :2793, 1991.
- [39] J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing, and P.S.Pershan. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Physical Review*, 127(6) :1918, 1962.
- [40] U.Fano. Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques. *Reviews of Modern Physics*, 29(1) :74, 1957.
- [41] N.Bloembergen. *Non-linear Optics*. W.A.Benjamin, 1965.
- [42] S.K.Kurtz and F.N.Robinson. A physical model of the electro-optic effect. *Applied Physics Letters*, 10(2) :62, 1967.
- [43] A.Yariv. *optical Electronics*. Saunders College Publishing, 1991.
- [44] D.A.Kleinman. Laser and two-photon processes. *Physical Review*, 125(1) :87, 1962.
- [45] D.A.Kleinman. Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126(6) :1977, 1962.
- [46] J.R.Lalanne, A.Ducasse, and S.Kielich. *Interaction Laser Molecule*. Polytechnica, 1994.
- [47] P.A.Franken and J.F.Ward. Optical harmonics and nonlinear phenomena. *Reviews of Modern Physics*, 35 :1, 1963.
- [48] P.D.Maker, R.W.Terhune, M.Nisenoff, and C.M.Savage. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 8(1) :21, 1962.
- [49] J.Jerphagnon and S.K.Kurtz. Maker fringes : A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals. *Journal of Applied Physics*, 41(4) :1667, 1970.

- [50] D.N.Nikogosyan. *Properties of Optical and Laser Related Materials ; A Handbook*. J.Wiley, 1997.
- [51] G.D.Boyd, R.C.Miller, K.Nassau, W.L.Bond, and A.Savage. *linbo₃ : an efficient phase matchable nonlinear optical material*. *Applied Physics Letters*, 5 :234, 1964.
- [52] N.Bloembergen and P.S.Pershan. *Light waves at the boundary of a nonlinear media*. *Physical Review*, 128(2) :606, 1962.
- [53] M.G.Kuzyk, K.D.Singer, H.E.Zahn, and L.A.King. *Second-order nonlinear-optical tensor properties of poled films under stress*. *Journal of the Optical society of America B*, 6 :742, 1989.
- [54] N.Okamoto, Y.Hirano, and O.Sugihara. *Precise estimation of nonlinear-optical coefficients faor anisotropic nonlinear films with $c_{\infty v}$ symmetry*. *Journal of the Optical society of America B*, 9 :2083, 1992.
- [55] R.Morita, T.Kondo, Y.Kaneda, A.Sugihashi, N.Ogasawara, S.Umegaki, and R.Ito. *Multiple-reflection effects in optical second harmonic generation*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 :L1134, 1988.
- [56] Y.Hase, K.Kumata, S.S.Kano, M.Ohashi, T.Kondo, R.Ito, and Y.Shiraki. *New method for determining the nonlinear optical coefficients of thin films*. *Applied Physics Letters*, 61 :145, 1992.
- [57] W.N.Herman and L.M.Hayden. *Maker fringes revisited : Second harmonic generation from birefringent or absorbing materials*. *Journal of the Optical society of America B*, 12 :416, 1995.
- [58] D.Neher, A.Wolf, C.Bubeck, and G.Wegner. *Third-harmonic generation in polyphenylacetylene : exact determination of nonlinear optical susceptibilities in ultrathin films*. *Chemical Physics Letters*, 163 :116, 1989.
- [59] F.Krausz and E.Wintner. *Optical third-harmonic generation in polycetylene*. *Physical Review B*, 39 :3701, 1989.
- [60] D.S.Bethune. *Optical harmonic generation and mixing in multilayered media : analysis using optical transfer matrix techniques*. *Journal of the Optical society of America B*, 6 :910, 1989.
- [61] L.Liu, Gongming Wang, X.Lu, J.Zheng, and W.Wang. *Angular dependance of second-harmonic generation in a langmuir-blodgett monolayer under a full 360° rotation*. *Journal of the Optical society of America B*, 14 :382, 1997.
- [62] R.C.Miller and P.M.Bridenbaugh. *Dependence of second harmonic generation coefficients of linbo₃ on melt composition*. *Journal of Applied Physics*, 42 :4145, 1971.
- [63] I.Shoji, T.Kondo, A.Kitamoto, M.Shirane, and R.Ito. *Absolute scale of second order nonlinear coefficients*. *Journal of Optical Society of America B*, 14 :2268, 1997.

-
- [64] A.Nahata, J.Shan, J.T.Yardley, and C.Wu. Electro-optic determination of the non-linear-optical properties of a covalently functionalized disperse red 1 copolymer. *Journal of Optical Society of America B*, 10 :1553, 1993.
- [65] L.M.Hayden, G.F.Sauter, F.R.Ore, and P.L.Pasillas. Second-order nonlinear optical measurements in guest-host and side-chain polymers. *Journal of Applied Physics*, 88 :456, 1990.
- [66] Geoffrey A. Lindsay. *Polymers for second order non-linear optics*. ACS Symposium Series, 1995.
- [67] T.K.Lim, M-Y.Jeong, C.Song, and D.C.Kim. Absorption effect in the calculation of a second-order nonlinear coefficient from the data of a Maker fringe experiment. *Applied Optics*, 37 :2723, 2003.
- [68] A.Ashkin, G.D.Boyd, J.M.Dziedzic, R.G.Smith, A.A.Ballman, J.J.Levinstein, and K.Nassau. Optically induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Applied Physics Letters*, 9 :72, 1966.
- [69] S.J.Lalama and A.F.Garito. Origin of the nonlinear second-order optical susceptibilities of organic systems. *Physical Review A*, 20 :1179, 1979.
- [70] B.F.Levine and C.G.Bethea. Charge transfer complexes and hyperpolarizabilities. *Journal of Chemical Physics*, 66 :1070, 1977.
- [71] B.F.Levine. Donor acceptor charge transfer contributions to the second order hyperpolarizability. *Chemical Physics Letters*, 37 :516, 1979.
- [72] L.R.Dalton, B.H.Robinson, A.K.Y.Jen, W.H.Steier, and R.Nielsen. Systematic development of high bandwidth, low drive voltage organic electro-optic devices and their applications. *Optical Materials*, 21 :19, 2003.
- [73] C.H.Cox and E.I.Ackerman. High electro-optic sensitivity (r_{33}) polymers : They are not just for low voltage modulators any more. *Journal of Physical Chemistry B*, 108 :8540, 2004.
- [74] L.R.Dalton. Realization of sub 1 V polymeric EO modulators through systematic definition of material structure/function relationships. *synthetic Metals*, 124 :3, 2001.
- [75] H.Ma, A.K.Y.Jen, and L.R.Dalton. Polymer-based optical waveguides : Materials, processing, and devices. *Advanced Materials*, 14 :1339, 2002.
- [76] H.J.Scheel. Historical aspects of crystal growth technology. *Journal of Crystal Growth*, 211 :1, 2000.
- [77] J.J.Gilman. *The art and science of growing crystals*. Wiley, 1963.
- [78] J.Zyss. Nonlinear organic materials for integrated optics : a review. *Journal of Molecular Electronics*, 1 :25, 1985.

- [79] G.Odian. *La polymerisation, principes et applications*. Polytechnica, 1994.
- [80] M.Alger. *Polymer Science Dictionnary*. Chapman and Hall, 1996.
- [81] T.Dai, K.D.Singer, R.J.Twieg, and T.C.Kowalczyk. Anomalous dispersion phase matched second harmonic generation in polymer waveguides : chromophores for increased efficiency and ultraviolet stability. *Journal of Optical Society of America B*, 17 :412, 2000.
- [82] A.Skumanich, M.Jurich, and J.D.Swalen. Absorption and scattering in nonlinear optical polymeric systems. *Applied Physics Letters*, 62 :446, 1993.
- [83] K.D.Singer, J.E.Sohn, and S.J.Lalama. Second harmonic generation in poled polymer films. *Applied Physics Letters*, 49 :249, 1986.
- [84] M.A.Mortazavi, A.Knoesens, S.T.Kowel, B.G.Higgins, and A.Dienes. Second harmonic generation and absorption studies of polymer dye films oriented by corona onset poling at elevated temperatures. *Journal of Optival society of America B*, 6 :733, 1989.
- [85] A.Galvan-Gonzalez, M.Canva, G.I.Stegeman, R.Twieg, K.P.Chan, T.C.Kowalczyk, X.Q.Zhang, S.Lackritz, S.Marder, and S.Thayumanavan. Systematic behavior of electro-optic chromophore photostability. *Optics Letters*, 25 :332, 2000.
- [86] J.L.Oudar and J.Zyss. Structural dependence of nonlinear-optical properties of methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate crystals. *Physical review A*, 26 :2016, 1982.
- [87] P.Labb, A.Donval, R.Hierle, E.Toussaere, and J.Zyss. Electro-optic polymer based devices and technology for optical telecommunication. *Compte rendus Physiques*, 3 :543, 2002.
- [88] B.A.Smith, S.Herminghaus, and J.D.Swalen. Electro-optic coefficients in electric-field poled-polymer waveguides. *proceedings of SPIE*, 1560 :400, 1991.
- [89] H.L.Hampsch, J.Yang, G.K.Wong, and J.M.Torkelson. Orientation and second-harmonic generation in doped polystyrene and poly(methyl methacrylate) films. *Macromolecules*, 21 :526, 1988.
- [90] T. Goodson and C.H.Wang. Dipolar orientational relaxation in guest host amorphous polymer probed by second harmonic generation. *Macromolecules*, 26 :1837, 1993.
- [91] C.Xu, B.Wu, L.R.Dalton, P.M.Ranon, Y.Shi, and W.H.Steier. New random main-chain, second-order nonlinear optical polymers. *Macromolecules*, 25 :6716, 1992.
- [92] G.A.Lindsay, J.D.Stenger-Smith, R.A.Henry, J.M.Hoover, R.A.Nissan, and K.J.Wynne. Main-chain accordion polymers for nonlinear optics. *Macromolecules*, 25 :6075, 1992.
- [93] Q.Feng, Y.Miyai, H.Kanoh, and K.Ooi. Lithium(1+) and magnesium(2+) extraction and lithium(1+) insertion reactions with lithium magnesium manganese oxide (limg_{0.5}mn_{1.5}o₄) spinel in the aqueous phase. *Chemistry of Materials*, 5 :311, 1995.

-
- [94] C.T.Imrie, F.E.Karasz, and G.S.Attard. Side-chain liquid-crystalline copolymers.2.polystyrene-based side-chain polymers containing nitroazobenzene. *Macromolecules*, 27 :1578, 1994.
- [95] P.A.Ribeiro, D.T.Balogh, J.L.C.Fonseca, and J.A.Giacometti. Chromophore relaxation in a side-chain methacrylate copolymer functionalized with 4-[n-ethyl-n-(2-hydroxyethyl)]amino-2'-chloro-4'-nitroazobenzene. *Macromolecules*, 37 :2618, 2004.
- [96] D.M. Burland, R.D.Miller, and C.A.Walsh. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems. *Chemical Review*, 94 :31, 1994.
- [97] E.G.Ubbelmans, T.Verbiest, M.V.Beylen, A.Persoons, and C.Samyn. Chromophore functionalized with high poling stabilities of the nonlinear optical effect at elevated temperature. *Polymer*, 43 :1581, 2002.
- [98] M.H.Davey, V.Y.Lee, L.M.Wu, C.R.Moylan, W.Volksen, A.Knoesen, R.D.Miller, and T.J.Marks. Ultrahigh temperature polymers for second order nonlinear optics. synthesis and properties of robust, processable, chromophore embedded polyimides. *Chemical Materials*, 12 :1679, 2000.
- [99] S.F.Hubbard, K.D.Singer, F.Li, Z.D.Cheng, and F.W.Harris. Nonlinear optical studies of a fluorinated poled polyimide guest host system. *Applied Physics Letters*, 65 :265, 1994.
- [100] J.Lu, J.Yin, X.Deng, Q.Shen, and Z.Cao. Device quality second order nonlinear optical poly(ester-imide) for electro-optic applications. *Optical Materials*, 25 :17, 2003.
- [101] M.Eich, B.Reck, D.Y.Yoon, C.G.Willson, and G.C.Bjorklund. Novel second-order nonlinear optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field. *Journal of applied Physics*, 66 :3241, 1989.
- [102] D.Jungbauer, B.Reck, R.Twieg, D.Y.Yoon, C.G.Willson, and J.D.Swalen. Highly efficient and stable nonlinear optical polymers via chemical cross-linking under electric field. *Applied Physics Letters*, 56 :2610, 1990.
- [103] M.A.Hubbard, T.J.Marks, J.Yang, and G.K.Wong. Poled polymeric nonlinear optical materials. enhanced second harmonic generation stability of crosslinkable matrix-chromophore ensembles. *Chemistry of Materials*, 1 :167, 1989.
- [104] M.A.Hubbard, T.J.Marks, W.Lin, and G.K.Wong. Poled polymeric nonlinear optical materials. enhanced second harmonic generation temporal stability of epoxy-based matrixes containing a difunctional chromophoric comonomer. *Chemistry of Materials*, 4 :965, 1992.
- [105] D.Bosc, F.Foll, B.Boutevin, and A.Rousseau. Synthesis of a novel difunctional nlo azo-dye chromophore and characterizations of crosslinkable copolymers with stable electrooptic properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 :974, 1999.

- [106] J.Liang, R.Levenson, C.Rossier, E.Toussaere, J.Zyss, A.Rousseau, B.Boutevin, F.Foll, and D.Bosc. Thermally stable cross-linked polymers for electro-optic applications. *Journal de Physique III*, 4 :2441, 1994.
- [107] F.Foll, J.Liang, B.Boutevin, J.Rousseau, and D.Bosc. Thermally stable cross-linked polymers for electro-optic applications. *Eur. Pat. Appl.*, EP 641808(France Telecom), 1995.
- [108] C.Monnerneau. *Synthèse de nouveaux matériaux organiques et organo-métalliques pour l'optique non-linéaire du deuxième-ordre*. PhD thesis, Université de Nantes, 2005.
- [109] K.D.Singer, M.G.Kuzyk, and J.E.Sohn. Second order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials : relationship between molecular and macroscopic properties. *Journal of Optical Society of America B*, 4 :968, 1987.
- [110] K.D.Singer and A.F.Garito. Measurements of molecular second order optical susceptibilities using dc induced second harmonic generation. *Journal of Chemical Physics*, 75 :3572, 1981.
- [111] F.Ghebremichael, M.G.Kuzyk, K.D.Singer, and J.H.Andrews. Relationship between the second order microscopic and macroscopic nonlinear optical susceptibilities of poled dye-doped polymers. *Journal of Optical Society of America B*, 15 :2294, 1998.
- [112] W.Shi, C.Fang, Q.pan, Q.Gu, D.Xu, H.Hu, H.Wei, and J.Yu. Poling optimization and optical loss measurements of the polyetherktone polymer films. *Solid State Communications*, 116 :67, 2000.
- [113] X.Jing, C.Yang, H.Wang, and F.Wang. Synthesis and characterisation of crosslinked second order nonlinear polymer. *Synthetic Metals*, 71 :1727, 1995.
- [114] I.Muzikante, E.Fonavs, A.Tokmakov, B.Stiller, L.Brehmer, O.Neilands, and K.Balodis. Studies of relaxation processes in poled dipolar dye-doped polymeric films. *Material Science and Engineering*, 22 :2213, 2002.
- [115] J.A.Giacometti and O.N.Oliveira Jr. Corona charging of polymers. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 27 :924, 1992.
- [116] H.Taunamang, H.Herman, M.O.Tjia, and M.Samoc. Electric field induced second harmonic generation in vacuum evaporated disperse red 1 films. *Optical Materials*, 22 :289, 2003.
- [117] Y.Zebboudj, R.Ikene, and G.Hartmann. Linear-geometry electric-field probe for dc corona measurements and application to field distribution in wire-to-plane geometry. *The european Physical Journal Applied Physics*, 6 :195, 1999.
- [118] A.Otomo, G.I.Stegeman, W.H.G.Horsthuis, and G.R.Mohlmann. Strong, in-plane poling for nonlinear optical devices in highly nonlinear side chain polymers. *Applied Physics Letters*, 65 :2389, 1994.

-
- [119] M.Stahelin, C.A.Walsh, D.M.Burland, R.D.Miller, R.J.Twieg, and W.Volksen. Orientational decay in poled second-order nonlinear optical guest-host polymers : Temperature dependence and effects of poling geometry. *Journal of applied physics*, 12 :8471, 1993.
- [120] Z.Xu, L.Liu, Z.Hou, P.Yang, X.Liu, L.Xu, W.Wang, M.Affatigato, and S.Feller. Influence of different poling methods on the second-order nonlinearity in fused glasses. *Optics communications*, 174 :475, 2000.
- [121] M.Dumont, G.Froc, and S.Hosotte. Aligement and orientation of chromophores by optical pumping. *Nonlinear Optics*, 9 :327, 1995.
- [122] S.Brasselet and J.Zyss. Multipolar molecules and multipolar fields : probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media. *Journal of the optical Society of America B*, 15 :257, 1998.
- [123] A.Donval, E.Toussaere, S.Brasselet, and J.Zyss. Comparative assessment of electrical, photoassisted and all optical in-plane poling of polymer based electrooptic modulators. *Optical Materials*, 12 :215, 1999.
- [124] E.Koscien, J.Sanetra, E.Gondek, B.Jarosz, I.V.Kityk, J.Ebothe, and A.V.Kityk. Optical poling effect and optical absorption of cyan, ethylcarboxyl and tert-buthyl derivatives of 1h-pyrazolo(3,4-b)quinoline : experiment and quantum-chemical simulations. *Spectrochimica, Act A :part A*, 2004.
- [125] R.Le NY. *Evolution des électrodes sous l'effet de la décharge couronne*. PhD thesis, Université de Nantes, 1981.
- [126] J.A.Giacometti and M.M.Costa. Corona charging of polymers : Recent advances on constant current charging. *Brazilian Journal of Physics*, 29 :269, 1999.
- [127] J.A.Giacometti. Radial current-density distributions and sample charge uniformity in a corona triode. *Journal of Applied Physics D*, 20 :675, 1987.
- [128] J.A.Giacometti. Constant corona triode with grid voltage control. application to polymer foil charging. *Review Science Instruments*, 61 :1143, 1989.
- [129] P.A.Ribeiro, D.T.Balogh, and J.A.Giacometti. Corona poling and electroactivity in a side chain methacrylate copolymer. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 7 :572, 2000.

Annexe : *Développement du modèle théorique dans le cas d'une onde incidente fondamentale polarisée s et d'une onde de seconde harmonique transmise s*

Calcul de l'intensité de seconde harmonique transmise dans le cas d'une onde incidente fondamentale polarisée s et d'une onde de seconde harmonique transmise s

Description des directions de polarisations des ondes dans les 3 milieux

Dans le cas d'un système de polarisation $s-s$, les champs se propageant dans les 3 milieux s'écrivent de la manière suivante :

Milieu 1 (air) :

L'onde incidente fondamentale à la pulsation ω et l'onde incidente réfléchie à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) :

$$\vec{E}_{1a} = E_{1i} e^{i(\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} \hat{e}_{1a} + E_{1i}^r e^{i(\vec{q}_1^r \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} \hat{e}_{1a}^r \quad (4.36)$$

avec les directions de polarisations suivantes :

$$\hat{e}_{1a} = (0, 1, 0) \quad (4.37)$$

et :

$$\hat{e}_{1a}^r = (0, 1, 0) \quad (4.38)$$

Il y a aussi l'onde réfléchie de seconde harmonique issue du milieu non-linéaire :

$$\vec{E}_{2a} = R e^{i(\vec{q}_2^r \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} \hat{e}_{2a}^r \quad (4.39)$$

avec la direction de polarisation suivante :

$$\hat{e}_{1a}^r = (0, 1, 0) \quad (4.40)$$

Les champs magnétiques correspondants s'écrivent, pour l'onde à la pulsation ω :

$$\begin{aligned} \vec{B}_{1a} = \frac{E_{1i}}{c} e^{i(\vec{q}_1 \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} (-\cos(\theta), 0, \sin(\theta)) \\ + \frac{E_{1i}^r}{c} e^{i(\vec{q}_1^r \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} (\cos(\theta), 0, \sin(\theta)) \end{aligned} \quad (4.41)$$

et pour le champ magnétique à la pulsation 2ω :

$$\vec{B}_{2a} = \frac{R}{c} e^{i(\vec{q}_2^r \cdot (\vec{r} + \frac{L}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} (\cos(\theta), 0, \sin(\theta)) \quad (4.42)$$

Milieu 2 (milieu non-linéaire) :

L'onde à la pulsation ω se propageant dans le milieu non-linéaire s'écrit :

$$\vec{E}_1 = E_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1 + E_1^r e^{i(\vec{k}_1^r \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1^r \quad (4.43)$$

avec les directions de polarisations suivantes :

$$\hat{e}_1 = (0, 1, 0) \quad (4.44)$$

et :

$$\hat{e}_1^r = (0, 1, 0) \quad (4.45)$$

De même, l'onde à la pulsation 2ω se propageant dans le milieu non-linéaire s'écrit :

$$\vec{E}_2 = \vec{e}_b + E_2 \hat{e}_2 e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + E_2^r \hat{e}_2^r e^{i(\vec{k}_2^r \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (4.46)$$

avec les directions de polarisation suivantes :

$$\hat{e}_2 = (0, 1, 0) \quad (4.47)$$

et :

$$\hat{e}_2^r = (0, 1, 0) \quad (4.48)$$

Les ondes étant polarisées suivant la polarisation s , polarisation perpendiculaire au plan d'incidence du rayon incident sur l'échantillon, leur polarisation est donc indépendante de l'angle d'incidence θ . De plus, celles-ci étant situées sur un axe propre du matériau, il n'y a pas d'angle de déviation de $\vec{E}$ par rapport à $\vec{D}$. Et donc :

$$n_i(\theta_i) = n_{iy} \quad , \quad i = 1, 2 \quad (4.49)$$

On peut aussi écrire les champs magnétiques correspondant à l'onde se propageant à la pulsation ω :

$$\begin{aligned} \vec{B}_1 = n_{1y} \left(\frac{E_1}{c} e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} (-\cos(\theta_1), 0, \sin(\theta_1)) \right. \\ \left. + \frac{E_1^r}{c} e^{i(\vec{k}_1^r \cdot \vec{r} - \omega t)} (\cos(\theta_1), 0, \sin(\theta_1)) \right) \end{aligned} \quad (4.50)$$

et à la pulsation 2ω :

$$\begin{aligned} \vec{B}_2 = \vec{b}_b + n_{2y} \left(\frac{E_2}{c} e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - 2\omega t)} (-\cos(\theta_2), 0, \sin(\theta_2)) \right. \\ \left. + \frac{E_2^r}{c} e^{i(\vec{k}_2^r \cdot \vec{r} - 2\omega t)} (\cos(\theta_2), 0, \sin(\theta_2)) \right) \end{aligned} \quad (4.51)$$

Milieu 3 (milieu de sortie) :

Dans ce milieu se propage l'onde transmise fondamentale à la pulsation ω :

$$\vec{E}_{1t} = E_{1t} e^{i(\vec{k}_{1s} \cdot (\vec{r} - \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} e_{1s} \quad (4.52)$$

avec la direction de polarisation suivante :

$$e_{1s} = (0, 1, 0) \quad (4.53)$$

Il y a aussi l'onde transmise de seconde harmonique issue du milieu non-linéaire :

$$\vec{E}_{2s} = T e^{i(\vec{k}_{2s} \cdot (\vec{r} - \frac{L}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} e_{2s} \quad (4.54)$$

avec la direction de polarisation suivante :

$$e_{2s} = (0, 1, 0) \quad (4.55)$$

Les champs magnétiques correspondant aux deux pulsations, ω et 2ω s'écrivent :

$$\vec{B}_{1t} = n_{1s} \frac{E_{1t}}{c} e^{i(\vec{k}_{1s} \cdot (\vec{r} - \frac{L}{2} \vec{z}) - \omega t)} (-\cos(\theta_{1s}), 0, \sin(\theta_{1s})) \quad (4.56)$$

et :

$$\vec{B}_{2s} = n_{2s} \frac{T}{c} e^{i(\vec{k}_{2s} \cdot (\vec{r} - \frac{L}{2} \vec{z}) - 2\omega t)} (-\cos(\theta_{2s}), 0, \sin(\theta_{2s})) \quad (4.57)$$

Expression de l'amplitude du champ de seconde harmonique transmis en fonction de l'amplitude de l'onde liée

Pour résoudre les équations aux interfaces (air)-(matériau non-linéaire) et (matériau non-linéaire)-(matériau de sortie), on se place tout d'abord en $z = -\frac{L}{2}$, c'est-à-dire à l'interface (air)-(matériau non-linéaire). En projetant les champs électriques de seconde harmonique selon l'axe $\vec{y}$, on obtient l'équation suivante :

$$R = e(-\frac{L}{2})_{by} + E_2 e^{-i\phi_2} + E_2^r e^{i\phi_2} \quad (4.58)$$

avec, de même que dans le cas $p - p$:

$$\phi_2 = \vec{k}_2 \cdot \frac{L}{2} \hat{z} = \frac{2\pi L}{\lambda} n_{2y} \cos(\theta_2) = -\vec{k}_2^r \cdot \frac{L}{2} \hat{z} \quad (4.59)$$

En projetant les champs magnétiques à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) selon $\vec{x}$, on obtient l'équation complémentaire :

$$\cos(\theta) R = cb(-\frac{L}{2})_{bx} + n_{2y} \cos(\theta_2) (-E_2 e^{-i\phi_2} + E_2^r e^{i\phi_2}) \quad (4.60)$$

De même, en se plaçant à l'interface (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie), c'est-à-dire en $z = \frac{L}{2}$, et en projetant les champs électriques sur l'axe $\vec{y}$, on obtient :

$$T = e\left(\frac{L}{2}\right)_{by} + E_2 e^{i\phi_2} + E_2^r e^{-i\phi_2} \quad (4.61)$$

La projection des champs magnétiques correspondant sur l'axe $\vec{x}$ donne :

$$-n_{2s} \cos(\theta_{2s}) T = cb\left(\frac{L}{2}\right)_{bx} + n_{2y} \cos(\theta_2) (-E_2 e^{i\phi_2} + E_2^r e^{-i\phi_2}) \quad (4.62)$$

La résolution de ce système d'équations donne les amplitudes suivantes pour E_2 et E_2^r :

$$E_2 = \frac{1}{\Delta} (u_s^+ \alpha^- e^{-i\phi_2} + u_a^- \alpha^+ e^{i\phi_2}) \quad (4.63)$$

et :

$$E_2^r = \frac{1}{\Delta} (u_s^- \alpha^- e^{i\phi_2} + u_a^+ \alpha^+ e^{-i\phi_2}) \quad (4.64)$$

avec les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta &= u_s^- u_a^- e^{2i\phi_2} - u_a^+ u_s^+ e^{-2i\phi_2} \\ u_a^\pm &= n_{2y} \cos(\theta_2) \pm \cos(\theta) \\ u_s^\pm &= n_{2y} \cos(\theta_2) \pm n_{2s} \cos(\theta_{2s}) \\ \alpha^+ &= n_{2s} \cos(\theta_{2s}) e\left(\frac{L}{2}\right)_{bx} + cb\left(\frac{L}{2}\right)_{by} \\ \alpha^- &= \cos(\theta) e\left(-\frac{L}{2}\right)_{bx} - cb\left(-\frac{L}{2}\right)_{by} \end{aligned} \quad (4.65)$$

Nous pouvons donc en déduire l'expression de l'amplitude du champ de seconde harmonique transmis au milieu de sortie en fonction de l'amplitude de l'onde liée :

$$T = \frac{1}{\Delta} [u_a^- v^+ e^{2i\phi_2} - u_a^+ v^- e^{-2i\phi_2} + 2n_{2y} \cos(\theta_2) (\cos(\theta) e\left(-\frac{L}{2}\right)_{by} - cb\left(-\frac{L}{2}\right)_{bx})] \quad (4.66)$$

avec :

$$v^\pm = n_{2y} \cos(\theta_2) e\left(\frac{L}{2}\right)_{by} \pm cb\left(\frac{L}{2}\right)_{bx} \quad (4.67)$$

Calcul des amplitudes des ondes se propageant dans le matériau non-linéaire à la pulsation ω en fonction de l'amplitude de l'onde incidente fondamentale

Pour résoudre les équations aux interfaces (air)-(matériau non-linéaire) et (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie), on se place tout d'abord en $z = -\frac{L}{2}$, c'est-à-dire à l'interface (air)-(matériau non-linéaire). En projetant les champs électriques se propageant à la pulsation ω selon l'axe $\vec{y}$, on obtient l'équation suivante :

$$E_{1i} + E_{1i}^r = E_1 e^{-i\phi_1} + E_1^r e^{i\phi_1} \quad (4.68)$$

Avec, de même que dans le cas $p - p$:

$$\phi_1 = \vec{k}_1 \cdot \frac{L}{2} \hat{z} = \frac{\pi L}{\lambda} n_{1y} \cos(\theta_1) = -\vec{k}_1^r \cdot \frac{L}{2} \hat{z} \quad (4.69)$$

La projection des champs magnétiques à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) selon $\vec{x}$ donne une équation complémentaire :

$$\cos(\theta)(-E_{1i} + E_{1i}^r) = n_{1y} \cos(\theta_1)(-E_1 e^{-i\phi_1} + E_1^r e^{i\phi_1}) \quad (4.70)$$

De même en se plaçant à l'interface (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie), c'est-à-dire en $z = \frac{L}{2}$ et en projetant les champs électriques sur l'axe $\vec{y}$, on obtient :

$$E_{1t} = E_1 e^{i\phi_1} + E_1^r e^{-i\phi_1} \quad (4.71)$$

En projetant les champs magnétiques correspondants sur l'axe $\vec{x}$, on obtient :

$$-n_{1s} \cos(\theta_{1s}) E_{1t} = n_{1y} \cos(\theta_1)(-E_1 e^{i\phi_1} + E_1^r e^{-i\phi_1}) \quad (4.72)$$

La résolution fournit les mêmes expressions que dans le cas $p - p$, avec, pour E_1 :

$$E_1 = \frac{2\cos(\theta)}{u_{a1}^+} \left(\frac{e^{-i\phi_1}}{e^{-2i\phi_1} - \frac{u_{a1}^- u_{s1}^-}{u_{a1}^+ u_{s1}^+} e^{2i\phi_1}} \right) E_{1i} \quad (4.73)$$

et pour E_1^r :

$$E_1^r = \frac{2\cos(\theta)}{u_{a1}^+} \frac{u_{s1}^-}{u_{s1}^+} \left(\frac{e^{i\phi_1}}{e^{-2i\phi_1} - \frac{u_{a1}^- u_{s1}^-}{u_{a1}^+ u_{s1}^+} e^{2i\phi_1}} \right) E_{1i} \quad (4.74)$$

mais avec les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} u_{a1}^\pm &= n_{1y} \cos(\theta_1) \pm \cos(\theta) \\ u_{s1}^\pm &= n_{1y} \cos(\theta_1) \pm n_{1s} \cos(\theta_{1s}) \end{aligned} \quad (4.75)$$

Or les coefficients de transmission et de réflexions à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) et à l'interface (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie) sont :

$$t_{af1} = \frac{2\cos(\theta)}{u_{a1}^+}, \quad r_{fa1} = \frac{u_{a1}^-}{u_{a1}^+}, \quad r_{fs1} = \frac{u_{s1}^-}{u_{s1}^+} \quad (4.76)$$

E_1 et E_1^r peuvent s'exprimer en fonction de ces coefficients et de l'amplitude de l'onde incidente fondamentale E_{1i} :

$$E_1 = t_{af1} \left(\frac{e^{-i\phi_1}}{e^{-2i\phi_1} - r_{fa1} r_{fs1} e^{2i\phi_1}} \right) E_{1i} \quad (4.77)$$

et :

$$E_1^r = t_{af1} r_{fs1} \left(\frac{e^{i\phi_1}}{e^{-2i\phi_1} - r_{fa1} r_{fs1} e^{2i\phi_1}} \right) E_{1i} \quad (4.78)$$

Nous retrouvons logiquement les mêmes valeurs que dans le cas $p - p$, mais les coefficients de transmission et de réflexion sont différents dans le cas $s - s$.

Calcul de l'onde liée

Nous avons vu, dans le chapitre 2 que la polarisation induite dans le matériau non-linéaire par une onde fondamentale $\vec{E}_1$ s'écrit :

$$\vec{P}^{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_1 \vec{E}_1 \quad (4.79)$$

Si on tient compte des réflexions du fondamental à l'intérieur du matériau, l'onde $\vec{E}_1$ se décompose en somme d'ondes fondamentales :

$$\vec{E}_1 = E_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1 + E_1^r e^{i(\vec{k}_1^r \cdot \vec{r} - \omega t)} \hat{e}_1^r \quad (4.80)$$

Donc, la polarisation non-linéaire induite dans le matériau se décompose, elle aussi, en somme :

$$\vec{P}^{NL} = \vec{P}^{NL1} e^{i2(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{P}^{NL2} e^{i2(\vec{k}_1^r \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{P}^{NL3} e^{i((\vec{k}_1^r + \vec{k}_1) \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (4.81)$$

avec :

$$\begin{aligned} \vec{P}^{NL1} &= \epsilon_0 E_1 E_1 \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \\ \vec{P}^{NL2} &= \epsilon_0 E_1^r E_1^r \chi^{(2)} \hat{e}_1^r \hat{e}_1^r \\ \vec{P}^{NL3} &= 2\epsilon_0 E_1^r E_1 \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1^r \end{aligned} \quad (4.82)$$

L'onde liée est la solution particulière de l'équation :

$$\text{rot}(\text{rot}(\vec{e}_b)) - \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{r2} \vec{e}_b = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{1}{\epsilon_0} \vec{P}^{NL} \quad (4.83)$$

Elle peut donc s'écrire :

$$\vec{e}_b = \vec{e}_{b1} e^{i(\vec{k}_{b1} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + \vec{e}_{b2} e^{i(\vec{k}_{b2} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + \vec{e}_{b3} e^{i(\vec{k}_{b3} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (4.84)$$

avec, pour $i = 1, 2, 3$:

$$\text{rot}(\text{rot}(\vec{e}_{bi} e^{i\vec{k}_{bi} \cdot \vec{r}})) - \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{r2} \vec{e}_{bi} e^{i\vec{k}_{bi} \cdot \vec{r}} = \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{1}{\epsilon_0} \vec{P}^{NLi} e^{i\vec{k}_{bi} \cdot \vec{r}} \quad (4.85)$$

Et :

$$\begin{aligned} \vec{k}_{b1} &= 2\vec{k}_1 = \frac{4\pi n_{1y}}{\lambda} (\sin(\theta_1), 0, \cos(\theta_1)) \\ \vec{k}_{b2} &= 2\vec{k}_1^r = \frac{4\pi n_{1y}}{\lambda} (\sin(\theta_1), 0, -\cos(\theta_1)) \\ \vec{k}_{b3} &= \vec{k}_1 + \vec{k}_1^r = \frac{4\pi n_{1y}}{\lambda} (\sin(\theta_1), 0, 0) \end{aligned} \quad (4.86)$$

La résolution de l'équation 4.85 pour $i = 1, 2, 3$ fournit les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} e_{b1y} &= \frac{1}{n_{1y}^2 - n_{2y}^2} \frac{P_y^{NL1}}{\epsilon_0} \\ e_{b2y} &= \frac{1}{n_{1y}^2 - n_{2y}^2} \frac{P_y^{NL2}}{\epsilon_0} \\ e_{b3y} &= \frac{1}{n_{2y}^2 \cos^2(\theta_2)} \frac{P_y^{NL3}}{\epsilon_0} \end{aligned} \quad (4.87)$$

Expression de l'amplitude de l'onde de seconde harmonique transmise au milieu de sortie en fonction de l'amplitude de l'onde fondamentale incidente

Le paragraphe précédent a montré que l'onde liée pouvait s'écrire :

$$\vec{e}_b = \vec{e}_{b1} e^{i(\vec{k}_{b1} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + \vec{e}_{b2} e^{i(\vec{k}_{b2} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} + \vec{e}_{b3} e^{i(\vec{k}_{b3} \cdot \vec{r} - 2\omega t)} \quad (4.88)$$

On peut donc écrire :

$$e\left(-\frac{L}{2}\right)_{by} = e_{b1y} e^{-2i\phi_1} + e_{b2y} e^{2i\phi_1} + e_{b3y} \quad (4.89)$$

et :

$$e\left(\frac{L}{2}\right)_{by} = e_{b1y} e^{2i\phi_1} + e_{b2y} e^{-2i\phi_1} + e_{b3y} \quad (4.90)$$

ainsi que :

$$b\left(-\frac{L}{2}\right)_{bx} = b_{b1x} e^{-2i\phi_1} + b_{b2x} e^{2i\phi_1} + b_{b3x} \quad (4.91)$$

et :

$$b\left(\frac{L}{2}\right)_{bx} = b_{b1x} e^{2i\phi_1} + b_{b2x} e^{-2i\phi_1} + b_{b3x} \quad (4.92)$$

d'où en reprenant l'équation 4.66 :

$$\begin{aligned} T = \frac{1}{\Delta} [& u_a^- v_1^+ e^{2i(\phi_1 + \phi_2)} - u_a^+ v_1^- e^{2i(\phi_1 - \phi_2)} + u_a^- v_2^+ e^{-2i(\phi_1 - \phi_2)} - u_a^+ v_2^- e^{-2i(\phi_1 + \phi_2)} \\ & + u_a^- v_1^+ e^{2i\phi_2} - u_a^+ v_1^- e^{-2i\phi_2} + 2n_{2y} \cos(\theta_2) (\cos(\theta) e_{b3y} - cb_{b3x}) \\ & + 2n_{2y} \cos(\theta_2) (\cos(\theta) e_{b1y} - cb_{b1x}) e^{-2i\phi_1} \\ & + 2n_{2y} \cos(\theta_2) (\cos(\theta) e_{b2y} - cb_{b2x}) e^{2i\phi_1}] \end{aligned} \quad (4.93)$$

avec :

$$v_i^\pm = n_{2y} \cos(\theta_2) e_{biy} \pm cb_{bix} \quad \text{pour } i = 1, 2, 3 \quad (4.94)$$

En utilisant des identités du type :

$$e^{i(2\phi_1 \pm 2\phi_2)} = 2i \sin(2\phi_1 \pm \phi_2) e^{\pm i\phi_2} + e^{-2i\phi_1} \quad (4.95)$$

nous obtenons, pour l'amplitude de l'onde de seconde harmonique transmise au milieu de sortie :

$$\begin{aligned} T = \frac{1}{\Delta} [& u_a^- v_1^+ 2i \sin(2\phi_1 + \phi_2) e^{i\phi_2} - u_a^+ v_1^- 2i \sin(2\phi_1 - \phi_2) e^{-i\phi_2} \\ & - u_a^- v_2^+ 2i \sin(2\phi_1 - \phi_2) e^{i\phi_2} + u_a^+ v_2^- 2i \sin(2\phi_1 + \phi_2) e^{-i\phi_2} \\ & + u_a^- v_3^+ 2i \sin(\phi_2) e^{i\phi_2} + u_a^+ v_3^- 2i \sin(\phi_2) e^{-i\phi_2}] \quad (4.96) \end{aligned}$$

En utilisant les équations 4.87, nous pouvons obtenir :

$$\begin{aligned} v_1^\pm &= \frac{1}{\varepsilon_0(n_{1y}^2 - n_{2y}^2)} (n_{2y} \cos(\theta_2) \mp n_{1y} \cos(\theta_1)) (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_1^{NL}) \\ v_2^\pm &= \frac{1}{\varepsilon_0(n_{1y}^2 - n_{2y}^2)} (n_{2y} \cos(\theta_2) \pm n_{1y} \cos(\theta_1)) (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_1^{NL}) \\ v_3^\pm &= \frac{1}{\varepsilon_0 2n_{2y} \cos(\theta_2)} (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_3^{NL}) \end{aligned} \quad (4.97)$$

L'amplitude de l'onde de seconde harmonique transmise peut donc s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} T = \frac{-2i}{\varepsilon_0 \Delta} \frac{1}{(n_{1y}^2 - n_{2y}^2)} [& u_a^- (n_{1y} \cos(\theta_1) - n_{2y} \cos(\theta_2)) (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_1^{NL}) \sin(2\phi_1 + \phi_2) e^{i\phi_2} \\ & + u_a^+ (n_{1y} \cos(\theta_1) + n_{2y} \cos(\theta_2)) (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_1^{NL}) \sin(2\phi_1 - \phi_2) e^{-i\phi_2} \\ & + u_a^- (n_{1y} \cos(\theta_1) + n_{2y} \cos(\theta_2)) (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_2^{NL}) \sin(2\phi_1 - \phi_2) e^{i\phi_2} \\ & + u_a^+ (n_{1y} \cos(\theta_1) - n_{2y} \cos(\theta_2)) (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_2^{NL}) \sin(2\phi_1 + \phi_2) e^{-i\phi_2} \\ & - u_a^- \frac{(n_{1y}^2 - n_{2y}^2)}{(2n_{2y} \cos(\theta_2))} (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_3^{NL}) \sin(\phi_2) e^{i\phi_2} \\ & - u_a^+ \frac{(n_{1y}^2 - n_{2y}^2)}{(2n_{2y} \cos(\theta_2))} (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_3^{NL}) \sin(\phi_2) e^{-i\phi_2}] \quad (4.98) \end{aligned}$$

Les coefficients de transmission et de réflexion à l'interface (air)-(matériau non-linéaire) et à l'interface (matériau non-linéaire)-(milieu de sortie) sont :

$$r_{fa2} = \frac{u_a^-}{u_a^+}, \quad r_{fs2} = \frac{u_s^-}{u_s^+}, \quad t_{fs2} = \frac{2n_{2y} \cos(\theta_2)}{u_s^+} \quad (4.99)$$

L'expression de Δ en fonction de ces coefficients devient :

$$\Delta = -u_a^+ u_s^+ (e^{-2i\phi_2} - r_{fa2} r_{fs2} e^{2i\phi_2}) \quad (4.100)$$

De plus, les lois de Snell imposent :

$$n_{1y}^2 - n_{2y}^2 = (n_{1y}\cos(\theta_1) - n_{2y}\cos(\theta_2))(n_{1y}\cos(\theta_1) + n_{2y}\cos(\theta_2)) \quad (4.101)$$

Donc, l'équation 4.98 peut s'écrire :

$$\begin{aligned} T = & \frac{i}{\varepsilon_0 n_{2y} \cos(\theta_2)} \frac{t_{fs2}}{(e^{-2i\phi_2} - r_{fa2} r_{fs2} e^{2i\phi_2})} \frac{2\pi L}{\lambda} \\ & \times [(\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_1^{NL}) \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} e^{-i\phi_2} + r_{fa2} (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_1^{NL}) \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} e^{i\phi_2} \\ & + r_{fa2} (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_2^{NL}) \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} e^{i\phi_2} + (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_2^{NL}) \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} e^{-i\phi_2} \\ & - r_{fa2} \frac{1}{2} (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_3^{NL}) \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} e^{i\phi_2} - \frac{1}{2} (\hat{e}_2 \cdot \vec{P}_3^{NL}) \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} e^{-i\phi_2}] \quad (4.102) \end{aligned}$$

avec :

$$\Psi = 2\phi_1 - \phi_2 = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_{1y}\cos(\theta_1) - n_{2y}\cos(\theta_2)) \quad (4.103)$$

$$\Phi = 2\phi_1 + \phi_2 = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_{1y}\cos(\theta_1) + n_{2y}\cos(\theta_2))$$

Expression de l'intensité de seconde harmonique transmise en fonction de l'intensité de l'onde fondamentale I_ω et de son angle d'incidence θ sur l'échantillon

Nous avons noté dans un paragraphe précédent que :

$$\begin{aligned} \vec{P}^{NL1} &= \varepsilon_0 E_1 E_1 \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \\ \vec{P}^{NL2} &= \varepsilon_0 E_1^r E_1^r \chi^{(2)} \hat{e}_1^r \hat{e}_1^r \\ \vec{P}^{NL3} &= 2\varepsilon_0 E_1^r E_1 \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1^r \end{aligned} \quad (4.104)$$

Or, nous pouvons démontrer, à partir des équations 4.77 et 4.78 que :

$$E_1 E_1 = \frac{t_{af1}^2 e^{-2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \quad (4.105)$$

et :

$$E_1^r E_1^r = \frac{(t_{af1} r_{fs1})^2 e^{2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \quad (4.106)$$

ainsi que :

$$E_1^r E_1 = \frac{t_{af1}^2 r_{fs1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \quad (4.107)$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\begin{aligned}
 \hat{e}_2 \cdot \overrightarrow{P^{NL1}} &= \varepsilon_0 \frac{t_{af1}^2 e^{-2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \chi_{eff1}^{(2)} \\
 \hat{e}_2 \cdot \overrightarrow{P^{NL2}} &= \varepsilon_0 \frac{(t_{af1} r_{fs1})^2 e^{2i\phi_1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \chi_{eff2}^{(2)} \\
 \hat{e}_2 \cdot \overrightarrow{P^{NL3}} &= 2\varepsilon_0 \frac{t_{af1} r_{fs1}}{e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1}} |E_{1i}|^2 \chi_{eff3}^{(2)}
 \end{aligned} \tag{4.108}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \chi_{eff1}^{(2)} &= \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \\
 \chi_{eff2}^{(2)} &= \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1 \\
 \chi_{eff3}^{(2)} &= \hat{e}_2 \cdot \chi^{(2)} \hat{e}_1 \hat{e}_1
 \end{aligned} \tag{4.109}$$

De plus, en notant I_ω l'intensité de l'onde pompe :

$$I_\omega = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |E_{1i}|^2 \tag{4.110}$$

L'amplitude du champ de seconde harmonique transmis au milieu de sortie en fonction de l'intensité de l'onde fondamentale est donc :

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{2i}{c \varepsilon_0 n_{2y} \cos(\theta_2)} \frac{I_\omega t_{af1}^2}{(e^{-4i\phi_1} + (r_{fa1} r_{fs1})^2 e^{4i\phi_1} - 2r_{fa1} r_{fs1})} \frac{t_{fs2}}{(e^{-2i\phi_2} - r_{fa2} r_{fs2} e^{2i\phi_2})} \frac{2\pi L}{\lambda} \\
 &\quad \times [\chi_{eff1}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} e^{-i(2\phi_1 + \phi_2)} + r_{fa2} \chi_{eff1}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} e^{-i(2\phi_1 - \phi_2)} \\
 &\quad + r_{fa2} (r_{fs1})^2 \chi_{eff2}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} e^{i(2\phi_1 + \phi_2)} + (r_{fs1})^2 \chi_{eff2}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} e^{i(2\phi_1 - \phi_2)} \\
 &\quad - r_{fa2} r_{fs1} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} e^{i\phi_2} - r_{fs1} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} e^{-i\phi_2}] \tag{4.111}
 \end{aligned}$$

En posant $I_{2\omega}$ l'intensité de l'onde de seconde harmonique transmise à l'air en sortie du matériau non-linéaire, celle-ci s'écrit :

$$I_{2\omega} = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 |T|^2 \tag{4.112}$$

Finalement, l'intensité de seconde harmonique transmise à l'air en fonction de l'intensité

de l'onde fondamentale et de son angle d'incidence sur l'échantillon s'écrit :

$$\begin{aligned}
 I_{2\omega} = & \frac{2I_{\omega}^2}{c\epsilon_0(n_{2y}\cos(\theta_2))^2} \frac{t_{fs2}^2}{(1 + (r_{fa2}r_{fs2})^2 - 2r_{fa2}r_{fs2}\cos(4\phi_2))} \left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right)^2 \\
 & \times \frac{t_{af1}^4}{(1 + 4(r_{fa1}r_{fs1})^2 + (r_{fa1}r_{fs1})^4 - 4\cos(4\phi_1)(r_{fa1}r_{fs1} + (r_{fa1}r_{fs1})^3) + 2(r_{fa1}r_{fs1})^2\cos(8\phi_1))} \\
 & \times [a(\theta)^2 + b(\theta)^2 + c(\theta)^2 + d(\theta)^2 + e(\theta)^2 + f(\theta)^2 + 2\cos(4\phi_1)(a(\theta)d(\theta) + b(\theta)c(\theta)) \\
 & - 2\cos(2(\phi_1 + \phi_2))(a(\theta)e(\theta) + c(\theta)f(\theta)) - 2\cos(2(\phi_1 - \phi_2))(b(\theta)f(\theta) + d(\theta)e(\theta)) \\
 & - 2\cos(2\phi_1)(a(\theta)f(\theta) + b(\theta)e(\theta) + c(\theta)e(\theta) + d(\theta)f(\theta)) \\
 & + 2\cos(2\phi_2)(a(\theta)b(\theta) + c(\theta)d(\theta) + e(\theta)f(\theta)) \\
 & + 2a(\theta)c(\theta)\cos(2\Phi) + 2b(\theta)d(\theta)\cos(2\Psi)] \quad (4.113)
 \end{aligned}$$

avec les coefficients suivants :

$$\begin{aligned}
 a(\theta) &= \chi_{eff1}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} \\
 b(\theta) &= r_{fa2} \chi_{eff1}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} \\
 c(\theta) &= r_{fa2}(r_{fs1})^2 \chi_{eff2}^{(2)} \frac{\sin(\Psi)}{\Psi} \\
 d(\theta) &= (r_{fs1})^2 \chi_{eff2}^{(2)} \frac{\sin(\Phi)}{\Phi} \\
 e(\theta) &= r_{fa2}r_{fs1} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2} \\
 f(\theta) &= r_{fs1} \chi_{eff3}^{(2)} \frac{\sin(\phi_2)}{\phi_2}
 \end{aligned} \quad (4.114)$$

Contribution à l'étude des propriétés électro-optiques de matériaux polymères : Orientation des molécules et caractérisation par génération de seconde harmonique

Résumé : Ce travail porte sur l'étude et l'orientation de couches minces de matériaux polymères pour des applications en optique guidée. Ceux-ci pourraient être des concurrents des cristaux inorganiques utilisés jusqu'à aujourd'hui, pour la réalisation de modulateurs électro-optiques. Un dispositif de génération de seconde harmonique en configuration "franges de Makers" a été développé afin de mesurer les coefficients non-linéaires du second ordre de ces matériaux polymères. L'étalonnage de ce dispositif au moyen d'échantillons étalons a nécessité la mise en place d'un modèle théorique. Le polymère étudié (PIII) contient des chromophores de type "push-pull" dérivés du DR1 et une fonction de réticulation permettant de "figer" ces chromophores après orientation. L'orientation de ces chromophores a été obtenue au moyen d'un dispositif de "poling" par effet couronne. Les expériences menées sur ce polymère PIII ont montré, après orientation, l'existence d'un signal de seconde harmonique, et que l'homogénéité de cette orientation pouvait être améliorée en utilisant un système pointe-grille-plan. Les résultats observés ont montré que cette orientation, après réticulation, était stable dans le temps, paramètre essentiel pour l'utilisation de ce type de matériau dans la réalisation de composants.

Mots clés : polymères, génération de seconde harmonique, poling, réticulation, coefficient électro-optique

A contribution to the studies of electro-optic properties of poled polymers : Molecules orientation and second harmonic generation characterisation

Summary : This work is devoted to the optical characteristics of poled polymer thin films for applications in guided optics. Some polymers, once poled, are suitable for the realisation of electro-optic waveguides modulators. A second harmonic generation setup in the "Makers fringes" configuration has been developed and operated in our laboratory, in order to measure the second order non-linear coefficients of our polymer thin films. The calibration of the system on standard samples has led to the development of a theoretical model. The polymer (PIII) we work on contains "push-pull" chromophores derived from the DR1 and a cross-linking process, "freezing" the orientation of the chromophores after poling. The poling of the thin films was obtained using a corona poling setup. Experiments performed on the PIII polymer once poled proved the existence of a second harmonic signal and the homogeneity improvement of the poling using a corona triode setup. The results showed after cross-linking the orientation was stable in time, which is a key factor for the use of this material in the realization of components.

Key words : polymers, second harmonic generation, poling, cross-linking, electro-optic coefficients

Discipline : Physique

N° :