

UNIVERSITÉ DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE L'INFORMATION ET DES MATÉRIAUX

Année : 2007

N° attribué par la bibliothèque

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

Mise en œuvre et étude des techniques
d'intégration de matériaux organiques en
vue de la réalisation d'un modulateur
électro-optique

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Physique
Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Sylvain LE TACON

Le 30 Novembre 2007 à l'Université de Nantes

Membres du jury

<i>Rapporteurs :</i>	Didier DECOSTER	Professeur, IEMN, Université de Lille 1
	André MOLITON	Professeur, XLIM, Université de Limoges
<i>Examineurs :</i>	Christian BERGAUD	Chargé de Recherche CNRS - HDR, LAAS, Université de Toulouse 3
	Dominique BOSC	Ingénieur de Recherche - HDR, CCLO, Université de Rennes 1
<i>Directeur de Thèse :</i>	Hartmut GUNDEL	Professeur, IREENA, Université de Nantes
<i>Co-Directeur :</i>	Fabrice ODOBEL	Directeur de Recherche CNRS, LSO, Université de Nantes

Institut de Recherche en Électrotechnique et Électronique de Nantes Atlantique (IREENA EA 1770)

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut de Recherche en Électrotechnique et Électronique de Nantes Atlantique, au sein de l'équipe Matériaux Fonctionnels. Je souhaiterais d'abord remercier le Professeur Serge Toutain, directeur du laboratoire, pour m'y avoir accueilli, ainsi que le Professeur Hartmut Gundel pour m'avoir confié ce sujet de thèse et pour le soutien qu'il m'a témoigné durant ces années. Mes remerciements s'adressent également au Directeur de Recherche Fabrice Odobel, co-directeur de cette thèse, pour avoir assuré la mise à disposition du polymère d'étude, ainsi qu'à la Région des Pays de la Loire qui a financé ce travail.

Je tiens aussi à associer à ces remerciements tous les acteurs du projet « Photonique Micro-ondes » qui ont contribué à ce travail. Tout particulièrement, pour leur disponibilité, les Maîtres de Conférences : Dominique Averty, Raynald Séveno, Cyril Lupi et Dominique Leduc, ainsi que les doctorants et jeunes docteurs avec qui j'ai partagé joies et frustrations : Julien, Thomas, Gildas, Arnaud, Marjorie, Virginie, Annabelle et Mohammed. Je voudrais de surcroît remercier le responsable du CCLO, l'Ingénieur de Recherche Dominique Bosc, ainsi que son équipe : Frédéric, Azar et Khalida, sans qui une part de ce travail n'aurait pu être réalisée. J'aimerais également exprimer ma reconnaissance au Professeur Vincent Rodriguez pour m'avoir permis de réaliser, fin-juillet, les dernières mesures de SHG.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes parents, Paul et Valérie, qui par leurs soutiens durant les 28 dernières années ont rendu possible ce travail. Une pensée pour David, Christine et Antoine qui finiront bien par se rapprocher de la Bretagne. Une pensée également pour les amis, qui ont toujours su me faire relativiser les problèmes du quotidien : Anthony, Stéphanie, Mathieu, Romain, Julien, Erwan, Rozen, Aurélien, Amélie, Laurent, Geoffroy, Anne.

Enfin, une pensée toute particulière pour Valérie, qui par sa bonne humeur et sa compréhension a rendu cette période de rédaction plus douce.

Table des matières

Introduction	1
1 Optique non linéaire et optique intégrée pour la modulation électro-optique	3
1.1 Optique non linéaire	4
1.1.1 Origine des phénomènes non linéaires	4
1.1.2 Effets optiques non linéaires	5
1.1.3 Applications	9
1.2 Optique intégrée	11
1.2.1 Guides d'onde	11
1.2.2 Guide plan	14
1.2.3 Guide canal	16
1.2.4 Propagation dans un milieu anisotrope	19
1.3 Modulateur électro-optique intégré	21
1.3.1 Effet électro-optique	21
1.3.2 Modulateur de phase	24
1.3.3 Modulateur d'amplitude	26
1.4 Bilan	27
2 Matériaux organiques pour l'optique non linéaire quadratique et caractérisations associées	28
2.1 Intérêt des matériaux organiques	29
2.2 Structure et formulation des polymères électro-optiques	30

2.2.1	Chromophores à forte réponse optique non linéaire	31
2.2.2	Activité optique non linéaire macroscopique	35
2.2.3	Techniques d'assemblage de chromophores	36
2.2.4	Systèmes chromophores/matrice	36
2.2.5	Stabilité de l'orientation	38
2.3	Mise en forme des polymères électro-optiques	39
2.3.1	Dépôt en couches minces	39
2.3.2	Orientation des chromophores	41
2.4	Caractérisations optiques	44
2.4.1	Génération de Seconde Harmonique	44
2.4.2	Spectroscopie M-lines	46
2.4.3	Simple réflexion de type Teng et Man	48
2.5	Bilan	50
3	Mise en forme et caractérisations du polymère d'étude	51
3.1	Description du polymère électro-optique d'étude	52
3.2	Étude des paramètres de dépôt en couches minces	55
3.2.1	Dépôts par trempage	56
3.2.2	Dépôts par centrifugation	59
3.3	Étude de l'activité optique non linéaire quadratique	61
3.3.1	Description du dispositif de <i>poling</i>	62
3.3.2	Orientation des chromophores	63
3.3.3	Réticulation du matériau	65
3.3.4	Vieillessement du matériau	67
3.4	Étude des propriétés optiques et électro-optiques	68
3.4.1	Mesures des indices de réfraction	69
3.4.2	Mesures des coefficients électro-optiques	72
3.5	Réalisation d'une antenne électro-optique	74
3.6	Bilan	79

4	Intégration par photolithogravure du polymère d'étude et caractérisations de ses propriétés de guidage	80
4.1	Design d'un guide d'onde canal monomode	81
4.1.1	Choix des matériaux de gaines	82
4.1.2	Dimensionnement de la section du guide	83
4.2	Réalisation de structures guidantes par photolithogravure	87
4.2.1	Mise en forme de la gaine inférieure	88
4.2.2	Segmentation du milieu guidant par gravure sèche	91
4.2.3	Enterrement des motifs de guides	97
4.3	Caractérisations optiques de guides d'onde	99
4.3.1	Mesure de diamètre de mode en champ proche	99
4.3.2	Mesure d'indice effectif par réflectométrie optique à faible cohérence	102
4.3.3	Mesure de pertes optiques	107
4.4	Bilan	114
5	Intégration par impression du polymère d'étude	115
5.1	Lithographie par impression	116
5.2	Conception et développement de dispositifs expérimentaux	119
5.3	Réalisation de guides d'onde par emboutissage à chaud	121
5.4	Réalisation de guides d'onde par réplique par moulage	125
5.5	Orientation des chromophores in situ	130
5.6	Bilan	135
	Conclusion	137
	Annexes	140
	Bibliographie	144

Introduction

Depuis une dizaine d'années, les télécommunications optiques connaissent un essor sans précédent. Cet essor est principalement le fruit de plusieurs décennies de recherche fondamentale et appliquée dans les domaines des technologies de l'information et de la communication et des sciences des matériaux. Ces travaux de recherche ont notamment permis la mise au point de diodes lasers et de fibres optiques permettant respectivement de générer et de transporter une onde lumineuse avec des pertes restreintes en dessous de 0,2 dB/km. Aujourd'hui les infrastructures à base de fibre optique sont en passe de se démocratiser, comme par exemple la FTTH (*Fibre To The Home*) qui consiste à installer la fibre jusqu'à l'abonné. Cependant, le coût de déploiement de ce type de réseau entièrement fibré reste élevé. Leur installation n'est commercialement viable que dans des zones à forte densité de population.

Dans le même temps, les applications hauts débits nomades sont de plus en plus nombreuses, comme en témoigne le développement des terminaux utilisant des ondes radio, de type Wifi (*Wireless - Fidelity*) par exemple. Pour répondre à la fois à la demande en débit et mobilité des réseaux, une solution consiste à développer des réseaux hybrides fibre/radio (opto/micro-ondes), offrant les avantages des réseaux fibres optiques en terme de capacité de transmission et les avantages des transmissions par onde hyperfréquence en terme de mobilité. Ces réseaux de communications hybrides, comme les réseaux optiques de manière générale, ne cessent d'accroître les besoins en dispositifs optoélectroniques à large bande passante, pour moduler et commuter les importantes quantités d'informations en transit sur leurs infrastructures. Ces besoins ont conduit, entre autre, au développement de méthodes de synthèse de matériaux organiques fonctionnels pour l'optique non linéaire, qui ouvrent la porte à une génération prometteuse de composants actifs pour les réseaux tout optique et hybrides.

Ce travail de thèse, financé par la Région des Pays de la Loire, dans le cadre du Contrat État - Région n°18007 « Photonique Micro-ondes pour les Télécommunications à Haut Débit », vise à soutenir la recherche ligérienne dans le domaine des composants opto/micro-ondes à base de matériaux organiques. Le Contrat État

Région, initié en 2000 par le Pr. Serge Toutain et le Pr. Christian Boisrobert, et coordonné par le Pr. Hartmut Gundel depuis 2005, fut le fruit d'une collaboration entre trois laboratoires de la région. Le LSO¹ de l'Université de Nantes et l'UCO2M² de l'Université du Maine, qui conçoivent et synthétisent des chromophores et des polymères électro-optiques. Les équipes de l'IREENA³ de l'Université de Nantes assurent la mise en forme de ces matériaux, ainsi que leurs caractérisations électro-optiques et micro-ondes. Le projet a également bénéficié de l'aide précieuse du Dr. Dominique Bosc, directeur du CCLO⁴ de l'Université de Rennes 1, notamment concernant la segmentation de ces matériaux sous la forme de structures guidantes. L'objectif final de ces travaux de recherche est l'intégration des matériaux organiques dans des dispositifs de modulation de la lumière par effet Pockels, destinés à convertir une information portée par une onde hyperfréquence se propageant en espace libre vers une onde guidée par fibre optique.

Dans le cadre de ce projet pluridisciplinaire, l'objectif de mon travail de thèse était la mise en œuvre, l'étude et l'intégration de matériaux organiques à propriétés non linéaires du second ordre, développés par le LSO, en vue de la réalisation de modulateurs électro-optiques. Le premier chapitre de ce manuscrit est dédié au rappel des notions de l'optique non linéaire et de l'optique intégrée à la base des composants destinés à moduler ou commuter une information véhiculée par une onde lumineuse. Le second chapitre traite des matériaux organiques pour l'optique non linéaire quadratique, ainsi que des procédés de mise en forme et de caractérisations optiques qui leurs sont associés. Dans le troisième chapitre sont présentées l'étude des paramètres de dépôt en couches minces du polymère électro-optique fournit par le LSO, ainsi que l'étude de la stabilité de sa réponse non linéaire du second ordre, la mesure de ses indices de réfraction et de ses coefficients électro-optiques. A l'issue de ses caractérisations optiques, nous présenterons une architecture d'antenne électro-optique planaire à base de ce polymère destinée à démontrer sa capacité de modulation dans le domaine micro-onde. Le quatrième chapitre concerne l'intégration du polymère d'étude dans une structure de guide d'onde canal monomode à l'aide d'un procédé de structuration par gravure sèche, ainsi que de l'étude de ses propriétés de guidages. Dans le cinquième chapitre, la mise en œuvre de procédés d'intégration de polymère électro-optique par impression, en alternative à la photolithographie, est étudiée. Une discussion finale complètera le manuscrit.

¹Laboratoire de Synthèse Organique, UMR CNRS 6513.

²Unité de Chimie Organique Moléculaire et Macromoléculaire, UMR CNRS 6011.

³Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique, EA 1770.

⁴Centre Commun Lannionais d'Optique, UMR CNRS 6082 FOTON.

Chapitre 1

Optique non linéaire et optique intégrée pour la modulation électro-optique

Sommaire

1.1	Optique non linéaire	4
1.1.1	Origine des phénomènes non linéaires	4
1.1.2	Effets optiques non linéaires	5
1.1.3	Applications	9
1.2	Optique intégrée	11
1.2.1	Guides d'onde	11
1.2.2	Guide plan	14
1.2.3	Guide canal	16
1.2.4	Propagation dans un milieu anisotrope	19
1.3	Modulateur électro-optique intégré	21
1.3.1	Effet électro-optique	21
1.3.2	Modulateur de phase	24
1.3.3	Modulateur d'amplitude	26
1.4	Bilan	27

Dans ce chapitre, organisé en trois parties, nous présenterons d'abord le domaine de l'optique non linéaire au travers d'une description des effets et des applications qui y sont associés. Puis, dans une seconde partie, nous décrirons le domaine de l'optique intégrée en proposant une description théorique de la propagation lumineuse dans les guides d'onde. La troisième partie traitera enfin des composants optoélectroniques destinés aux applications de modulation de la lumière à partir d'une étude théorique des modulateurs à effet Pockels.

1.1 Optique non linéaire

L'optique non linéaire (ONL) concerne les phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique soumis à une onde électromagnétique de forte intensité. Ces phénomènes proviennent de la modification de la distribution des charges à l'équilibre dans le milieu considéré, ceci sous l'effet du champ électrique associé à une onde électromagnétique. Le développement de l'optique non linéaire est lié à celui des lasers. Les effets non linéaires majeurs ont en effet été découverts dans les années qui suivirent la découverte de l'effet laser par Mainan et Collins en 1960 [1, 2]. La génération de seconde harmonique fut la première à être rapportée en 1961 par Franken [3]. Ensuite, en 1962 c'est la génération de troisième harmonique [4] qui fut observée. Enfin, en 1963 les premières expériences sur la modulation d'indice de réfraction par effet électro-optique furent réalisées [5, 6].

1.1.1 Origine des phénomènes non linéaires

Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu, le champ électrique oscillant $\vec{E}$ qui lui est associé modifie la distribution des charges des atomes ou des molécules et fait apparaître des dipôles induits. Suivant l'échelle, la modification de distribution des charges ne porte pas le même nom. A l'échelle microscopique, on parle de déformation du nuage électronique d'une molécule ou d'un atome soumis à un champ électrique et il en résulte l'apparition d'un moment dipolaire induit μ , comme le décrit l'équation suivante.

$$\mu = \varepsilon_0 \left(\alpha E + \beta E.E + \gamma E.E.E + \dots \right) \quad (1.1)$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide, E est le champ local, α est le tenseur de polarisabilité linéaire, β et γ sont les tenseurs d'hyperpolarisabilités

quadratique et cubique. Ces tenseurs sont liés à la nature des liaisons entre les atomes ou les molécules du milieu, comme nous le verrons dans le chapitre II.

A l'échelle macroscopique, c'est le champ extérieur E et la somme des moments dipolaires induits que l'on considère, appelé polarisation induite P , qui s'écrit par analogie :

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E \cdot E + \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E + \dots \right) \quad (1.2)$$

où $\chi^{(1)}$ est le tenseur de susceptibilité linéaire, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sont les tenseurs de susceptibilité quadratique et cubique.

Dans le cas d'une onde lumineuse de faible intensité, seul le tenseur linéaire est significatif et rend compte des phénomènes d'optique linéaire (indice de réfraction linéaire, absorption linéaire). Par contre, dans le cas d'une onde lumineuse intense (faisceau laser), l'approximation linéaire n'est plus vérifiée car l'énergie appliquée par unité de surface est de l'ordre de grandeur des forces de cohésion des charges du milieu ($\sim 10^{11} \text{ V/m}$). Les tenseurs d'hyperpolarisabilité et de susceptibilité (quadratique et cubique) qui expriment le lien entre le champ électrique et la polarisation non linéaire du matériau ne sont alors plus négligeables. Ces tenseurs sont caractérisés par des composantes liées à la symétrie du milieu. En tenant compte de la nature vectorielle d'un champ électrique, l'expression de la polarisation induite fait apparaître des produits tensoriels entre composantes, la i^{e} composante de P s'exprime alors sous la forme suivante [7] :

$$P_i = \varepsilon_0 \left(\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j \cdot E_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j \cdot E_k \cdot E_l + \dots \right) \quad (1.3)$$

où E_j, E_k, E_l sont les différentes composantes du champ. Notons que dans un milieu centrosymétrique seule la contribution du troisième ordre existe. Les champs E_j et E_k sont en effet égaux à leurs opposés dans un milieu admettant un centre d'inversion, ce qui induit une susceptibilité quadratique nulle.

1.1.2 Effets optiques non linéaires

La description des phénomènes optiques non linéaires peut se faire de manières différentes suivant qu'on s'intéresse à la génération d'harmoniques ou à la modification de l'indice de réfraction du milieu.

Génération d'harmoniques

Lorsqu'un faisceau laser traverse un matériau non centrosymétrique, l'expression de sa polarisation P induite est liée à la fréquence de l'onde incidente et à son champ électrique. Dans le cas de la propagation d'une onde électromagnétique monochromatique plane $E(t)$ de pulsation w de la forme :

$$E(t) = E_0 \sin(wt - kz) \quad (1.4)$$

l'expression de sa polarisation P induite s'écrit :

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E_0 \sin(wt - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \sin^2(wt - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \sin^3(wt - kz) + \dots \right) \quad (1.5)$$

En utilisant les identités trigonométriques appropriées de $\sin^2(wt)$ et $\sin^3(wt)$ l'équation (1.5) devient :

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E_0 \sin(wt - kz) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \sin(2wt - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \sin(wt - kz) + \frac{1}{4} \sin(3wt - 3kz) \right] + \dots \right) \quad (1.6)$$

L'équation (1.6) montre l'apparition de nouvelles composantes fréquentielles dues à la polarisation non linéaire. Le terme du second ordre fait apparaître une contribution à une fréquence double de celle du champ optique incident ($2w$), ainsi qu'une contribution à la polarisation statique par rapport au champ E_0 . En conséquence, lorsqu'un faisceau laser traverse un milieu actif en ONL du second ordre, une onde électromagnétique de fréquence double de celle du faisceau incident est créée ainsi qu'un champ électrique statique. Pour le premier processus on parle de génération de seconde harmonique et pour le second on parle de rectification optique. Le terme du troisième ordre quand à lui engendre une réponse de la polarisation à la fréquence du champ optique incident (w), ainsi qu'une réponse à trois fois la fréquence l'onde incidente ($3w$). Pour cette dernière on parle de génération de troisième harmonique.

Modification de l'indice de réfraction

Suivant une autre approche, on peut considérer les effets non linéaires précédemment décrits comme résultant de la modulation de l'indice de réfraction du milieu, induite par le champ extérieur. Ce qui peut être démontré en soumettant le milieu à la fois à un champ électrique quasi statique par rapport aux fréquences des ondes optiques que l'on désigne par $E(0)$, et à un champ optique $E(w)$. Le champ subit par le milieu devient alors :

$$E = E(0) + E(w) = E(0) + E_0 \sin(wt - kz) \quad (1.7)$$

En substituant cette équation dans l'équation (1.6) on obtient :

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} [E(0) + E_0 \sin(wt - kz)] + \chi^{(2)} [E(0) + E_0 \sin(wt - kz)]^2 + \chi^{(3)} [E(0) + E_0 \sin(wt - kz)]^3 + \dots \right) \quad (1.8)$$

Après développement et en se limitant aux termes du premier ordre en w pour décrire la polarisation à la fréquence w (puisque nous nous intéressons aux contributions de la polarisation à cette fréquence sur l'indice de réfraction) on obtient :

$$P(w) = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} E_0 \sin(wt - kz) + 2 \chi^{(2)} E(0) E_0 \sin(wt - kz) + 3 \chi^{(3)} E^2(0) E_0 \sin(wt - kz) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \right) \quad (1.9)$$

En introduisant une susceptibilité effective χ_{eff} définie de la manière suivante :

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 2 \chi^{(2)} E(0) + 3 \chi^{(3)} E^2(0) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \quad (1.10)$$

on obtient :

$$P(w) = \varepsilon_0 \left(\chi_{eff} E_0 \sin(wt - kz) \right) \quad (1.11)$$

En optique linéaire l'indice de réfraction n_0 d'un milieu est relié à sa susceptibilité linéaire par la relation [8, 9] :

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \quad (1.12)$$

Par analogie on peut exprimer un indice de réfraction non linéaire n_{NL} :

$$n_{NL}^2 = 1 + \chi_{eff} = 1 + \left[\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)}E(0) + 3\chi^{(3)}E^2(0) + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E_0^2 \right] \quad (1.13)$$

En introduisant n_0 dans cette équation on obtient :

$$n_{NL}^2 = n_0^2 + 2\chi^{(2)}E(0) + 3\chi^{(3)}E^2(0) + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E_0^2 \quad (1.14)$$

Ce qui conduit, après un développement limité au premier ordre du type $(\sqrt{1+x})$, à l'équation suivante :

$$n_{NL} = n_0 + \frac{1}{n_0}\chi^{(2)}E(0) + \frac{3}{2n_0}\chi^{(3)}E^2(0) + \frac{3}{8n_0}\chi^{(3)}E_0^2 \quad (1.15)$$

Une intensité lumineuse $I(w)$ peut être définie en unité SI de la manière suivante [8–10] :

$$I(w) = \frac{cn_0}{2}E_0^2 \quad (1.16)$$

où c la vitesse de la lumière dans le vide. En introduisant cette relation dans l'équation (1.15) on obtient :

$$n_{NL} = n_0 + \frac{1}{n_0}\chi^{(2)}E(0) + \frac{3}{2n_0}\chi^{(3)}E^2(0) + \frac{3}{2cn_0^2}\chi^{(3)}I \quad (1.17)$$

L'indice de réfraction non linéaire qui dépend de la fréquence w peut alors être écrit sous la forme suivante :

$$n_{NL}(w) = n_0(w) + n_1E(0) + n_2(0)E^2(0) + n_2(w)I(w) \quad (1.18)$$

où les termes n_1 , $n_2(0)$ et $n_2(w)$ correspondent respectivement à l'effet électro-optique linéaire (effet Pockels), l'effet électro-optique quadratique (effet Kerr) et à l'effet Kerr optique. A partir de cette équation, on constate que les effets Pockels et Kerr permettent respectivement de moduler la lumière en variant le champ statique appliqué sur le milieu non linéaire, alors que l'effet Kerr optique permet de moduler la lumière en fonction de la puissance de l'onde incidente.

En conclusion, les phénomènes optiques non linéaires peuvent être résumés et visualisés comme un processus de mélange d'ondes, où les ondes échangent leurs énergies entre elles à travers le milieu non linéaire [11]. De manière générale, à la différence des démonstrations succinctes faites précédemment, les phénomènes non linéaires du second ordre peuvent être totalement décrits par l'étude de l'interaction

de deux ondes de fréquences différentes w_1 et w_2 , qui génère une troisième onde de fréquence w_3 . De même, les phénomènes non linéaires du troisième ordre peuvent être totalement décrits par l'étude de l'interaction de trois ondes de fréquence w_1 , w_2 et w_3 générant une onde à la fréquence w_4 . Dans ces conditions, l'expression générale de la polarisation non linéaire P^{NL} dans un milieu non centrosymétrique actif en ONL s'exprime de la manière suivante :

$$P_i^{NL} = \varepsilon_0 \left(\sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(w_1; w_2; w_3) E_j(w_1) E_k(w_2) + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(w_1; w_2; w_3; w_4) E_j(w_1) E_k(w_2) E_l(w_3) + \dots \right) \quad (1.19)$$

où $1 \leq i, j, k, l \leq 3$.

1.1.3 Applications

De nombreuses applications découlent des effets issus de l'optique non linéaire, les plus utilisées sont présentées dans le tableau (1.1). La génération de seconde harmonique peut être utilisée pour le doublage de fréquence, qui permet par exemple de réaliser des lasers bleus ($\lambda = 0,42 \mu m$) à partir d'une source à base de semi-conducteurs III-V émettant dans le proche infrarouge. La génération de seconde harmonique peut également être utilisée pour la caractérisation optique des matériaux [12–15], comme nous le verrons dans le chapitre II. Plus généralement, le développement des télécommunications optiques est intimement lié à celui de l'optique non linéaire, puisque beaucoup de composants utilisent des effets non linéaires, comme par exemple les modulateurs électro-optiques utilisant l'effet Pockels [16–19], les commutateurs optiques utilisant l'effet Kerr optique [20, 21]. Cette thèse ayant pour objectif la mise en œuvre et l'étude de modulateurs à effet Pockels, une description détaillée de ces composants est présentée dans la troisième partie de ce chapitre.

TAB. 1.1 – Principales applications liées à l’optique non linéaire [22]

Ordre	Notation	Effet physique	Applications
2	$\chi_{ijk}^{(2)}(2w; w; w)$	Génération de seconde harmonique	Doubleur de fréquence
	$\chi_{ijk}^{(2)}(w; w; 0)$	Effet Pockels	Modulateur et commutateur électro-optique
	$\chi_{ijk}^{(2)}(0; w; -w)$	Rectification optique	Lecture, écriture hyperfréquence
	$\chi_{ijk}^{(2)}(w_1; -w_2; w_3)$	Générateur paramétrique	Oscillateur paramétrique optique
	$\chi_{ijk}^{(2)}(w_3; w_1; \pm w_2)$	Transposition de fréquence	Amplificateur paramétrique
3	$\chi_{ijkl}^{(3)}(3w; w; w; w)$	Génération de troisième harmonique	Tripleur de fréquence
	$\chi_{ijkl}^{(3)}(w; w; 0; 0)$	Effet Kerr	Commutateur électro-optique
	$\chi_{ijkl}^{(3)}(w; w; -w; w)$	Effet Kerr Optique	Conjugaison de phase, bistabilité optique
	$\chi_{ijkl}^{(3)}(w_4; w_1; \pm w_2; \pm w_3)$	Mélangeur à 4 ondes	Mélangeur optique

1.2 Optique intégrée

Le concept d'optique intégrée a été introduit pour la première fois par S.E. Miller [23] dans les années 60. L'approche proposée par Miller consistait à réaliser sur un même substrat des composants passifs et actifs pour la génération et le traitement d'un signal optique. L'avènement de la fibre optique et des diodes lasers ont ensuite permis la miniaturisation des systèmes photoniques et l'étude des éléments de base de l'optique intégrée que sont les guides d'onde.

1.2.1 Guides d'onde

Les guides d'onde sont des structures à trois milieux (ou couches) d'indices de réfraction différents, qui permettent le confinement et la propagation de la lumière dans une direction bien déterminée, à l'intérieur du milieu central, appelé couche guidante ou cœur. Suivant la géométrie de la couche guidante, on parle de guide d'onde plan ou canal (figure 1.1). De plus, ces structures sont dites enterrées lorsque le cœur du guide est recouvert d'un matériau. On distingue également les guides d'onde à gradient d'indice de ceux à saut d'indice, suivant que les interfaces entre le cœur et les couches qui l'entourent sont diffuses ou non. Dans la suite nous ne traiterons que des guides d'onde enterrés à saut d'indice.

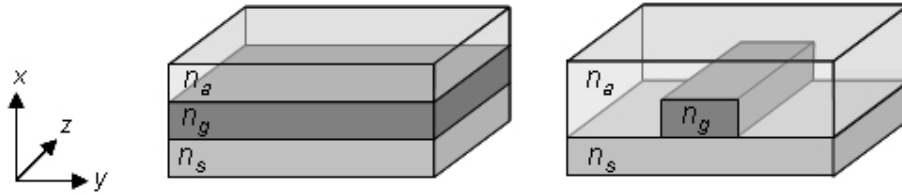


FIG. 1.1 – Les différentes géométries de guides d'onde enterrés à saut d'indice, guide plan à gauche et guide canal à droite

La propagation de la lumière dans la couche guidante d'indice de réfraction n_g est basée sur le principe de la réflexion totale aux interfaces entre les milieux et impose que les couches qui l'entourent soit moins réfringentes. Ces couches sont classiquement appelées substrat et superstrat, leurs indices de réfraction sont respectivement notés n_s et n_a . Cependant, on préfère généralement parler de gaines inférieure et supérieure afin d'éviter les confusions avec le support (généralement à base de silicium) sur lequel ses structures sont intégrées.

L'étude de la propagation de la lumière dans un guide d'onde consiste à chercher les solutions des équations de Maxwell qui satisfont les conditions aux limites du problème [24, 25] comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants.

Équation d'onde

Les ondes électromagnétiques qui se propagent dans un guide d'onde vérifient, comme dans tout milieu, les équations de Maxwell [26]. A partir de ces équations il est ainsi possible de définir l'équation d'onde du milieu caractérisant les ondes qui peuvent s'y propager. Dans le cas idéal d'un guide droit constitué d'un matériau homogène et isotrope, les équations de Maxwell s'expriment sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{D} &= 0 & \text{avec } \vec{D} &= \varepsilon \vec{E} \\ \operatorname{div} \vec{H} &= 0 & \text{avec } \vec{H} &= \frac{\vec{B}}{\mu} \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \vec{J} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} & \text{avec } \vec{J} &= \sigma \vec{E} \end{aligned} \quad (1.20)$$

où $\vec{E}$ représente le champ électrique, $\vec{D}$ l'induction électrique, $\vec{H}$ le champ magnétique, $\vec{B}$ l'induction magnétique et $\vec{J}$ la densité de courant de charges libres. ε et μ représentent respectivement la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du milieu, et σ la conductivité électrique du milieu. Pour un guide diélectrique ($\sigma=0$), non magnétique ($\mu=\mu_0$) et ne possédant pas de charges libres, les équations de Maxwell conduisent à une équation d'onde du milieu de la forme suivante [27] :

$$\nabla^2 \vec{F} - \mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{F}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.21)$$

dans laquelle, $\vec{F}$ représente le champ électrique $\vec{E}$ ou le champ magnétique $\vec{H}$ de l'onde électromagnétique suivant le champ considéré. Dans le cas de la propagation d'une onde plane monochromatique de pulsation w , l'équation (1.21) devient :

$$\nabla^2 \vec{F} + w^2 \mu_0 \varepsilon \vec{F} = 0 \quad (1.22)$$

L'équation d'onde du milieu peut également s'exprimer en fonction de la norme du vecteur d'onde dans le vide $k_0 = \frac{w}{c}$ et de l'indice de réfraction du milieu $n = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}$:

$$\nabla^2 \vec{F} + k_0^2 n^2 \vec{F} = 0 \quad (1.23)$$

Les champs électriques $\vec{E}$ et magnétiques $\vec{H}$, solutions de l'équation (1.23), sont alors de la forme suivante :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{(x,y,z,t)} &= \vec{E}_{(x,y)} e^{j(\omega t - \beta z)} \\ \vec{H}_{(x,y,z,t)} &= \vec{H}_{(x,y)} e^{j(\omega t - \beta z)} \end{aligned} \quad (1.24)$$

où β est la constante de propagation et correspond à la projection du vecteur d'onde dans la direction Oz de la propagation. En plaçant cette solution dans l'équation (1.23), on obtient l'équation de Helmholtz :

$$\frac{\partial^2 F_{(x,y)}}{\partial(x,y)^2} + (k_0^2 n^2 - \beta) F_{(x,y)} = 0 \quad (1.25)$$

où $F_{(x,y)}$ sont les composantes des champs électrique ou magnétique.

Modes TE et TM

Les champs d'une onde électromagnétique en propagation dans un guide d'onde peuvent se décomposer sous la forme d'une somme de deux champs orthogonaux, décrits par les ondes transverses électriques (TE) et les ondes transverses magnétiques (TM) [25]. Ces ondes ne possèdent pas de composantes suivant la direction de propagation Oz et s'écrivent sous la forme suivante :

$$\mathbf{TE} : \vec{E} \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{H} \begin{pmatrix} H_x \\ 0 \\ H_z \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

$$\mathbf{TM} : \vec{E} \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} \quad \vec{H} \begin{pmatrix} 0 \\ H_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

Les solutions des modes transverses électriques font intervenir la composante E_y du champ électrique, ainsi que les composantes H_x et H_z du champ magnétique. Les solutions des modes transverses magnétiques font intervenir, quant à elle, les composantes H_y , E_x , E_z . Dans ces conditions il est possible d'étudier séparément les modes TE et TM, sachant qu'ensuite toute onde pourra être obtenue par une combinaison linéaire de ces deux modes.

1.2.2 Guide plan

La géométrie la plus simple d'un guide d'onde est celle d'un guide plan, assurant un confinement de l'onde suivant une seule direction de l'espace. Considérons par exemple un guide plan constitué d'un film diélectrique d'épaisseur d avec une propagation suivant la direction Oz , comme illustré sur la figure (1.2), la structure étant prise comme infinie suivant l'axe y . Dans cette configuration, l'onde n'est confinée que suivant la direction Ox et les champs peuvent être considérés comme invariants suivant Oy et Oz .

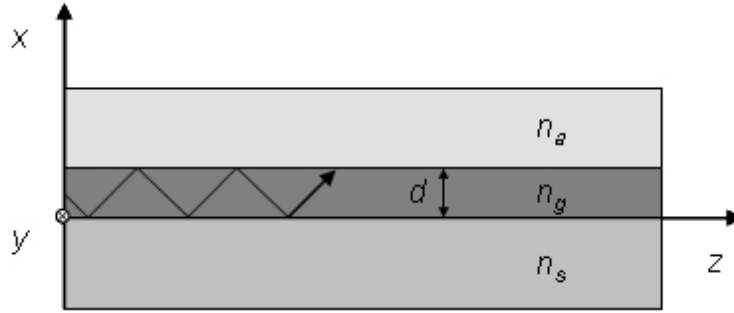


FIG. 1.2 – Guide plan à saut d'indice

Dans ces conditions, les champs électriques solutions de l'équation d'onde (1.23) s'expriment sous la forme suivante :

$$\frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} + (k_0^2 n^2 - \beta^2) F(x) = 0 \quad (1.28)$$

La résolution de cette équation doit ensuite être faite dans chacun des trois milieux d'indices n_s , n_g et n_a . La nature des solutions dépend du signe de $(k_0^2 n^2 - \beta^2)$ [28–30]. Lorsque ce terme est supérieur à zéro, les solutions sont de la forme d'une sinusoïde et sont propagatives. Dans le cas contraire, les solutions sont de la forme d'une atténuation exponentielle et décrivent un champ évanescent (figure 1.3). Un mode guidé est caractérisé par une propagation dans la couche guidante et par des champs évanescents dans le substrat et le superstrat. L'indice de réfraction du superstrat étant inférieur à celui du substrat, les conditions d'existence d'un mode guidé sont les suivantes :

$$k_0 n_g > \beta > k_0 n_s > k_0 n_a \quad (1.29)$$

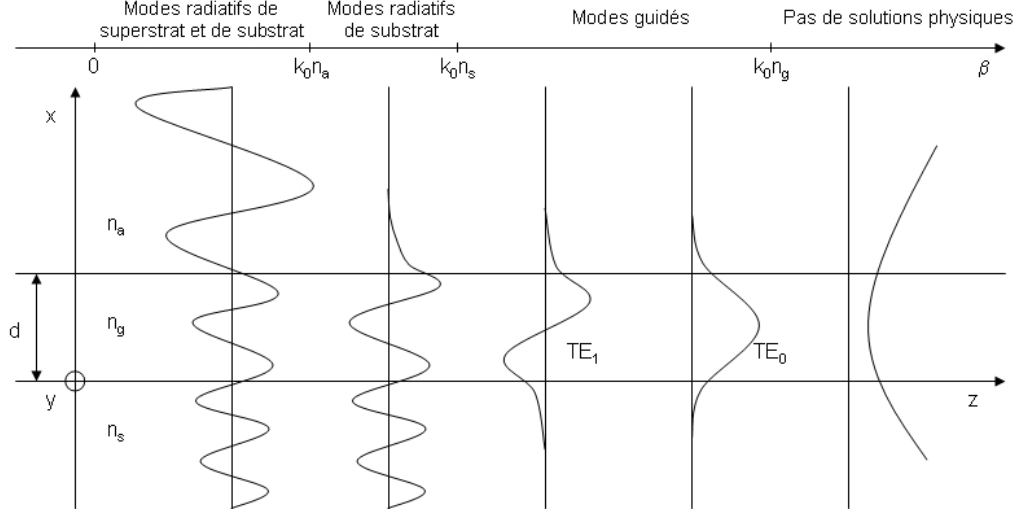


FIG. 1.3 – Champ électrique pour différentes valeurs de la constante de propagation [31]

La résolution de l'équation (1.28) se fait en tenant compte de la continuité des champs électriques et magnétiques aux interfaces. Cette résolution permet de déterminer l'expression des champs se propageant dans le guide, ainsi que leurs constantes de propagation β correspondantes. Ces solutions propagatives sont finalement exprimées, en utilisant une condition de normalisation, sous la forme des équations de dispersion caractérisant les différents modes TE et TM guidés :

Modes TE

$$m\pi = dk_0\sqrt{(n_g^2 - N_m^2)} - \arctan\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n_g^2 - N_m^2}} - \arctan\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_g^2 - N_m^2}} \quad (1.30)$$

Modes TM

$$m\pi = dk_0\sqrt{(n_g^2 - N_m^2)} - \arctan\frac{n_g^2}{n_a^2}\sqrt{\frac{N_m^2 - n_a^2}{n_g^2 - N_m^2}} - \arctan\frac{n_g^2}{n_s^2}\sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_g^2 - N_m^2}} \quad (1.31)$$

dans lesquelles m est l'ordre du mode guidé et traduit le fait qu'il n'y a qu'un nombre fini de solutions. A une valeur de m correspond une seule valeur effective de β_m et donc un seul mode guidé. Tout se passe comme si l'indice de la couche guidante vu par le mode était $N_m = \frac{\beta_m}{k_0}$, que l'on appelle indice effectif. De plus, pour chaque valeur de m , il existe une valeur minimum de d , appelée épaisseur de coupure et notée d_c^m correspondant à l'apparition du mode m . Si $d < d_c^0$ l'équation

n'a pas de solution et le guide ne permet pas de propager de la lumière. Le guide est monomode si $d_c^0 < d < d_c^1$, bimodal si $d_c^1 < d < d_c^2$, etc. Cette épaisseur de coupure est déterminée de manière théorique en imposant $N_m = n_s$ dans les équations de dispersion. Dans le cas des modes TE, on obtient :

$$d_c^m = \frac{1}{k_0 \sqrt{(n_g^2 - n_s^2)}} \left(m\pi + \arctan \sqrt{\frac{n_s^2 - n_a^2}{n_g^2 - n_s^2}} \right) \quad (1.32)$$

A noter que dans le cas d'un guide symétrique, où $n_s = n_a$, on obtient $d_c^0 = 0$. Ainsi quelle que soit son épaisseur, ce type de guide permet théoriquement la propagation d'une onde.

L'équation (1.32) permet donc de conclure que le nombre de modes guidés dépend de l'épaisseur de la couche guidante et des écarts d'indices de réfraction entre le cœur et les gaines qui l'entourent. Lorsqu'on augmente l'épaisseur du cœur, à écarts d'indices fixes entre les milieux, le nombre des modes guidés tend à augmenter. De même, une augmentation des écarts d'indices est susceptible de faire apparaître des modes guidés, pour une épaisseur fixe de couche guidante [31, 32].

Pour les applications de transmission et de modulation de la lumière, les structures monomodes sont généralement préférées aux structures multimodes, du fait de leur dispersion modale [33]. Les guides d'onde plans ont été largement étudiés pour la compréhension et la description des phénomènes de propagation d'onde lumineuse [34]. On utilise en pratique les guides d'onde canaux qui permettent un confinement bidimensionnel de la lumière.

1.2.3 Guide canal

De manière générale, la plupart des composants en optique intégrée utilisent des guides d'onde canaux enterrés. Suivant le procédé mis en œuvre pour leur réalisation, on distingue différentes géométries ; les plus courantes étant représentées sur la figure (1.4).

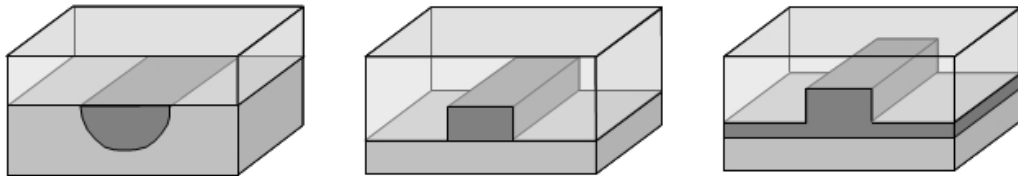


FIG. 1.4 – Les différents types de guides canaux enterrés, respectivement de gauche à droite : un guide diffusé, un guide rectangle, un guide à nervure (ou *Ridge*)

Les guides d'onde diffusés sont obtenus par des procédés de diffusion thermique d'atomes ou échange d'ions dans un cristal inorganique (cas du niobate de lithium). Les guides rectangulaires et à nervures sont généralement obtenus par des procédés de dépôt et de photolithographie ou de moulage de matériaux (organiques ou inorganiques) en couches minces. Ces procédés seront plus largement évoqués dans les chapitres 4 et 5 de ce manuscrit.

La diversité et la complexité des structures de guides canaux rendant trop complexe la résolution analytique des équations de Maxwell, on fait alors appel à des méthodes semi-analytiques ou numériques pour décrire la propagation de lumière dans ces structures. La méthode de l'indice effectif est certainement la méthode semi-analytique la plus utilisée, du fait de sa simplicité. Elle consiste à ramener le problème à deux dimensions, ceci en considérant un guide canal comme étant constitué de deux guides plans [35]. Cependant, cette méthode n'est pas adaptée à toutes les géométries de guides, comme celles des interféromètres de type Mach-Zehnder par exemple, dont nous verrons la structure dans la troisième partie de ce chapitre qui concerne les modulateurs électro-optiques. Les méthodes numériques sont beaucoup plus souples, elles permettent de résoudre numériquement des géométries complexes par discrétisation des équations de Maxwell. Les méthodes numériques permettent, comme la résolution analytique dans le cas des guides plans, de déterminer la constante de propagation des différents modes guidés et leur indice effectif respectif, et de tracer le profil des champs associés aux modes guidés. Les valeurs obtenues peuvent être légèrement différentes d'une méthode analytique suivant les approximations appliquées et le pas de discrétisation. Les méthodes numériques les plus couramment utilisées sont : la méthode des éléments finis (FEM : *Finite Element Method*) [36] et la méthode des différences finies (FDM : *Finite Difference Method*) [37]. Ces méthodes reposent toutes les deux sur une résolution directe des équations de Maxwell sous leur forme différentielle, elles diffèrent essentiellement dans leurs critères de convergence et dans leur type de maillage. Ces méthodes sont précises mais nécessitent généralement d'importantes ressources informatiques. Pour réduire les temps de résolution une solution consiste à utiliser une méthode de faisceau propagé (BPM : *Beam Propagation Method*) [38]. La méthode BPM cherche à résoudre les équations dans une tranche j de la structure du guide (soit en 2D), puis à partir du champ électromagnétique connu en j à calculer les solutions des équations dans la tranche $j + 1$ suivante. Une alternative intéressante, consiste à discrétiser les équations de Maxwell en segmentant la structure du guide en rectangle à permittivité diélectrique invariante [39], comme illustré sur la figure (1.5). Cette méthode, appelé *Wave-Matching Method* (WMM), donne des résultats très proches de ceux obtenus par des méthodes FEM, FDM et BPM, conduisant par exemple à des écarts sur l'indice effectif d'un mode guidé de l'ordre de quelques 10^{-4} [40].

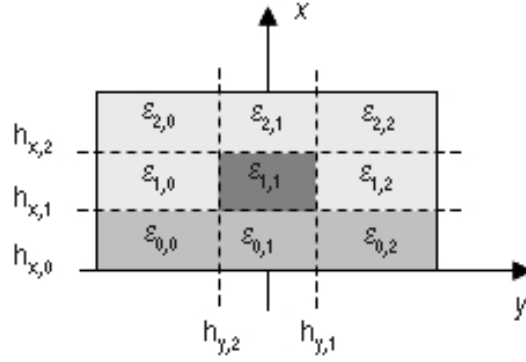


FIG. 1.5 – Segmentation par la méthode WMM d'un guide d'onde canal enterré

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé pour la simulation de nos structures guidantes un logiciel numérique appelé *WMM mode solver* basé sur une méthode WMM. Les paramètres de la discrétisation sont les indices de réfraction et les dimensions des couches de cœur et de gaines du guide. Dans ces conditions, cette simulation nous permet d'étudier l'influence des écarts d'indices et des dimensions du guide sur le nombre de modes guidés, ceci à une longueur d'onde déterminée. Dans le cas d'un guide d'onde canal symétrique, constitué d'un cœur à section carrée a^2 ayant un indice de réfraction $n=1,60$ à $1,55\text{ }\mu\text{m}$ et présentant un écart d'indice Δn avec ses gaines, on obtient les résultats présentés sur la figure (1.6).

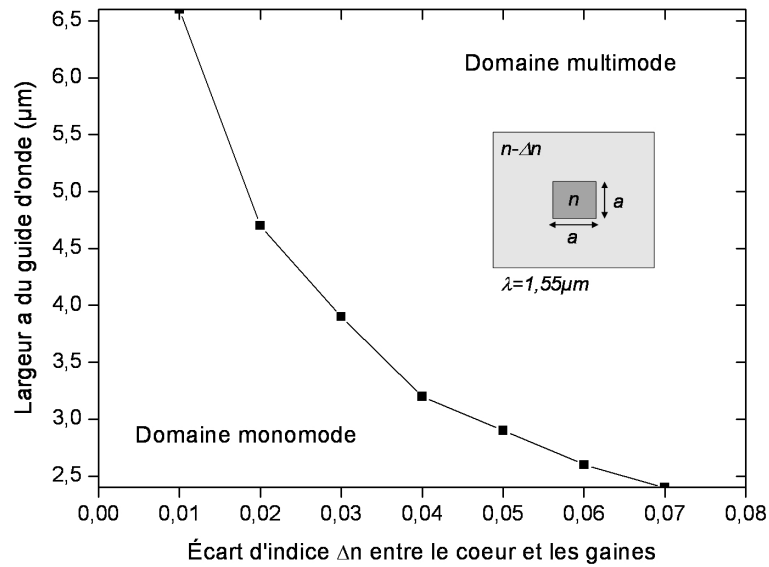


FIG. 1.6 – Domaines monomode et multimode d'un guide d'onde canal symétrique de section carrée a^2 en fonction de l'écart d'indice Δn entre le cœur et les gaines, ceci dans le cas d'un cœur d'indice de réfraction $n=1,60$ à $1,55\text{ }\mu\text{m}$

On constate, comme dans le cas des guides plans, que plus l'écart d'indice de réfraction entre le cœur et les gaines augmente, plus la structure est susceptible d'être multimode, ceci pour une couche guidante à section fixe. De même, pour un écart d'indice fixe, une augmentation de la section du guide déplace la structure vers le domaine multimode.

La simulation permet également d'illustrer l'influence de l'écart d'indice de réfraction et la section à atteindre afin d'obtenir une structure monomode dans laquelle on puisse injecter une onde issue d'une fibre optique. Dans le cas général d'une fibre optique présentant un diamètre modal de $6\ \mu\text{m}$, le guide doit avoir une section du même ordre de grandeur afin de minimiser les pertes de couplage. Dans ces conditions, la structure guidante doit présenter un écart d'indice de réfraction de l'ordre de quelques 10^{-2} à la longueur d'onde de $1,55\ \mu\text{m}$.

Cependant, le logiciel utilisé ne permet pas d'étudier la propagation lumineuse dans les milieux actifs en ONL du second ordre. Il devrait pour cela tenir compte de la nature anisotrope de ces milieux.

1.2.4 Propagation dans un milieu anisotrope

Les milieux non linéaires, comme nous l'avons vu précédemment (cf. § 1.1.1), sont susceptibles de voir leurs propriétés optiques modifiées lors d'interactions avec des ondes électromagnétiques intenses. Ces modifications sont décrites par les tenseurs de susceptibilités du matériau, et ne sont pas les mêmes dans toutes les directions. Dans ces conditions, le milieu présente une anisotropie optique, induisant l'existence d'indices de réfraction différents suivant la direction considérée.

Une anisotropie optique se caractérise par une permittivité diélectrique propre à chaque direction considérée. Ainsi, dans le cas d'un milieu anisotrope, la permittivité du milieu qui relie le champ électrique $\vec{E}$ à l'induction électrique $\vec{D}$ est un tenseur de rang 2 :

$$\vec{D}_i = \varepsilon_{ij} \vec{E}_j \quad (1.33)$$

où les indices i et j peuvent prendre les valeurs 1, 2 et 3, décrivant respectivement les axes x , y et z , de sorte que toutes les propriétés optiques du milieu sont représentées par une matrice de 3×3 éléments. Ces matrices sont diagonalisables ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), et ne possèdent donc que 6 composantes indépendantes, de telle sorte que la relation entre chaque élément de l'induction électrique et du champ électrique peut s'écrire :

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_1 E_x \\ D_y &= \varepsilon_2 E_y \\ D_z &= \varepsilon_3 E_z \end{aligned} \tag{1.34}$$

où ε_1 , ε_2 et ε_3 représentent la permittivité du milieu suivant ses axes principaux. Dans ces conditions, on peut définir les indices de réfractions principaux du matériau :

$$\begin{aligned} n_x &= \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0}} \\ n_y &= \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_0}} \\ n_z &= \sqrt{\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_0}} \end{aligned} \tag{1.35}$$

Suivant le matériau anisotrope considéré, deux de ces indices peuvent être égaux ou tous peuvent être différents. Dans le cas d'un matériau qui présente un axe de symétrie, deux des indices sont identiques, on parle alors de matériau uniaxe ou biréfringent. Les indices égaux sont appelés indice ordinaire (n_o), l'indice indépendant est appelé indice extraordinaire (n_e) et correspond à l'axe optique du matériau. Dans le cas où les indices sont tous différents on parle d'un matériau biaxe.

Dans ces conditions, l'indice vu par une onde lumineuse se propageant dans un milieu anisotrope dépend de la direction de propagation considérée et de l'état de polarisation de l'onde. Cette dépendance est généralement représentée à l'aide de l'ellipsoïde des indices, qui dans le cas d'un système d'axes x , y , z parallèles aux axes principaux du milieu et correspondant aux directions des indices principaux du matériau, s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \tag{1.36}$$

Dans le cas d'un milieu uniaxe avec un axe optique suivant z , on obtient :

$$\frac{x^2 + y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1 \tag{1.37}$$

Dans le cas particulier d'une onde se propageant suivant l'axe optique du matériau et polarisée suivant l'axe x ou y , le matériau se comporte comme un milieu isotrope d'indice n_o .

1.3 Modulateur électro-optique intégré

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux non linéaires présentent des propriétés optiques particulières lorsqu'ils sont traversés par des ondes lumineuses de forte intensité, telles que la génération d'harmoniques et la modification de l'indice de réfraction. Ces propriétés peuvent être modulées par l'application d'une contrainte extérieure, qui peut être thermique (effet thermo-optique), mécanique (effet acousto-optique), ou provenir d'un champ électrique (effet électro-optique). L'optique intégrée utilise couramment ces effets pour moduler une information lumineuse. Dans cette partie, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux modulateurs électro-optiques (de phase et d'amplitude) intégrés qui permettent de moduler la lumière à partir de la variation d'indice de réfraction d'un guide d'onde sous l'effet d'un champ électrique extérieur.

1.3.1 Effet électro-optique

Lors de l'application d'un champ électrique extérieur sur un matériau non linéaire, l'anisotropie optique est modifiée ainsi que, par voie de conséquence, les indices de réfractons du milieu. On parle plus généralement d'une déformation de l'ellipsoïde des indices du milieu, qui s'écrit dans le système d'axes x, y, z principaux des matériaux anisotropes de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{n_x^2} + \left(\frac{1}{n^2} \right)_1 \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2} + \left(\frac{1}{n^2} \right)_2 \right) y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2} + \left(\frac{1}{n^2} \right)_3 \right) z^2 \\ + 2 \left(\frac{1}{n^2} \right)_4 yz + 2 \left(\frac{1}{n^2} \right)_5 xz + 2 \left(\frac{1}{n^2} \right)_6 xy = 1 \end{aligned} \quad (1.38)$$

Conformément à ce que nous avons vu en début de chapitre, lorsque cette perturbation est proportionnelle au champ électrique appliqué, on parle d'effet électro-optique linéaire ou d'effet Pockels, alors que si la perturbation est proportionnelle au carré du champ électrique, on parle d'effet électro-optique quadratique ou d'effet Kerr. A la différence de l'effet Pockels, qui n'existe que dans des milieux non centrosymétriques, l'effet Kerr existe quelle que soit la symétrie du milieu. Pour un champ électrique $\vec{E}$ appliqué à un matériau non linéaire, la perturbation liée au champ extérieur peut être décomposée suivant une série de Taylor [41] :

$$\Delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_i = \sum_j r_{ij} E_j + \sum_{jk} s_{ijk} E_j E_k + \dots \quad (1.39)$$

avec $i=1, \dots, 6$; $j=1, 2, 3$ et $k=1, 2, 3$ sont associés aux axes x, y, z du matériau.

r_{ij} et s_{ijk} sont respectivement les tenseurs électro-optiques linéaire et quadratique qui caractérisent le matériau non linéaire. Cette thèse concerne les modulateurs électro-optiques à effets Pockels, dans la suite, nous ne tiendrons ainsi compte que des coefficients électro-optiques linéaires. La perturbation liée au champ électrique appliqué pourra ainsi s'écrire :

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (1.40)$$

Dans ces conditions, l'équation (1.38) de l'ellipsoïde des indices devient :

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{n_x^2} + \sum_k r_{1k}E_k\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2} + \sum_k r_{2k}E_k\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2} + \sum_k r_{3k}E_k\right)z^2 \\ + 2zy \sum_k r_{4k}E_k + 2xz \sum_k r_{5k}E_k + xy \sum_k r_{6k}E_k = 1 \end{aligned} \quad (1.41)$$

avec $k=1, 2, 3$.

Suivant les symétries présentes au sein du matériau, le nombre des composantes indépendantes non nulles du tenseur électro-optique peut être considérablement réduit. A titre d'exemple, le tenseur électro-optique linéaire du cristal de niobate de lithium (LiNbO_3), l'un des matériaux inorganiques couramment utilisés pour les applications commerciales, qui appartient au système de symétrie trigonale de classe 3m [42] est présenté ci-dessous. Celui des matériaux organiques à réponse non linéaire, qui appartiennent au système de symétrie orthorhombique de classe mm2 [43], est également présenté.

$$\begin{aligned} \bar{\bar{r}}_{LiNbO_3} = \begin{bmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \bar{\bar{r}}_{Polymère} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{13} & 0 \\ r_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Les coefficients électro-optiques linéaires s'expriment en picomètre par volt (pm/V). Pour ces matériaux, les termes les plus importants sont le r_{13} et le r_{33} , qui valent respectivement 9,6 et 30,9 pm/V [42] pour le niobate de lithium. Pour les matériaux polymères, les valeurs sont du même ordre de grandeur, mais elles dépendent de la composition chimique (ou formulation) du matériau, comme nous le verrons dans le chapitre II.

Dans le cas du niobate de lithium, à partir des composantes non nulles du tenseur et pour un champ électrique extérieure appliqué suivant la direction Oz correspondant à l'axe optique du cristal, l'équation (1.41) devient :

$$\left(\frac{1}{n_x^2} + r_{13}E_z\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2} + r_{13}E_z\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2} + r_{33}E_z\right)z^2 = 1 \quad (1.42)$$

Dans cette configuration, la déformation de l'ellipsoïde des indices ne fait intervenir que les termes singuliers en x, y, z des coefficients r_{13} et r_{33} . Dans ces conditions, les axes principaux restent les mêmes, seuls les indices de réfraction changent (notés $n_{x'}$, $n_{y'}$ et $n_{z'}$) et s'expriment :

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_{x'}^2} &= \frac{1}{n_x^2} + r_{13}E_z = \frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z \\ \frac{1}{n_{y'}^2} &= \frac{1}{n_y^2} + r_{13}E_z = \frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z \\ \frac{1}{n_{z'}^2} &= \frac{1}{n_z^2} + r_{33}E_z = \frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_z \end{aligned} \quad (1.43)$$

Les variations d'indice étant faibles, on peut approximer les nouveaux indices par un développement limité du premier ordre :

$$\begin{aligned} n_{x'} &= n_o - \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_z \\ n_{y'} &= n_o - \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_z \\ n_{z'} &= n_e - \frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E_z \end{aligned} \quad (1.44)$$

La direction de propagation de l'onde lumineuse et son état de polarisation (TE ou TM) vont déterminer l'indice vu par l'onde ainsi que sa variation. Dans le cas d'une propagation suivant la direction Ox , avec une onde polarisée TE, c'est à dire une onde dont le champ électrique est perpendiculaire à l'axe optique et au champ extérieur E_z , l'onde est exposée à la variation de l'indice ordinaire du cristal de niobate de lithium :

$$\Delta n_o = \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_z \quad (1.45)$$

Dans le cas d'une polarisation TM, le champ électrique est suivant Oz (parallèle à l'axe optique et au champ extérieur). L'onde est alors exposée à la variation de l'indice extraordinaire :

$$\Delta n_e = \frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E_z \quad (1.46)$$

C'est dans cette dernière configuration que la variation d'indice du niobate de lithium est maximale. L'effet Pockels est utilisé en optique intégrée pour moduler un signal optique à partir d'un signal électrique. Plus précisément, l'information portée par le signal électrique est transférée sur une onde lumineuse par la variation de l'indice de réfraction du guide sous l'effet du champ électrique extérieur. Cette variation de l'indice du guide d'onde, à la fréquence du champ électrique, permet suivant la structure du guide d'inscrire l'information sur l'onde optique sous la forme d'une modulation de phase ou d'amplitude.

1.3.2 Modulateur de phase

La structure d'un modulateur de phase est celle d'un guide d'onde canal enterré, dont le cœur est un guide rectiligne constitué d'un matériau électro-optique, entouré de gaines et pourvu d'électrodes de commande, comme illustré sur la figure (1.7).

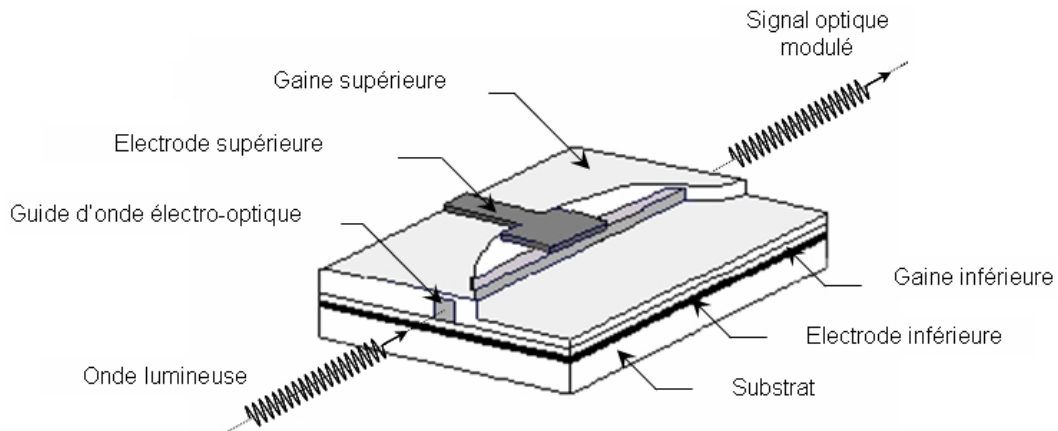


FIG. 1.7 – Modulateur de phase intégrée basé sur l'effet Pockels

Les gaines inférieure et supérieure assurent le confinement de l'onde dans le cœur actif du guide d'onde. L'application d'une tension V sur cette structure, par l'intermédiaire des électrodes, modifie l'indice de réfraction du cœur du guide de la manière suivante :

$$\Delta n_{eff} = \frac{1}{2} n_{eff}^3 r_{ij} \frac{V}{d} \Gamma \quad (1.47)$$

avec n_{eff} qui correspond à l'indice effectif vu par le mode considéré, et Γ une intégrale de recouvrement entre les champs électrique et optique [44]. La variation d'indice induit un retard de phase sur le mode guidé de la forme suivante :

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta n_{eff} L \quad (1.48)$$

où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide et L la longueur physique du guide. Le retard de phase peut également s'écrire :

$$\Delta\phi = \pi \frac{V}{V_\pi} \quad avec \quad V_\pi = \frac{\lambda_0}{n_{eff}^3 r_{ij} \Gamma} \frac{d}{L} \quad (1.49)$$

V_π est appelé la tension demi-onde et correspond à une variation de π de la phase de l'onde. Cette tension particulière permet de produire des phénomènes d'interférences destructives, comme nous le verrons par la suite. Suivant les matériaux, la structure du guide et la configuration des électrodes, cette tension peut être de quelques Volts à quelques centaines de Volts. On observe que la tension V_π dépend notamment du rapport de d/L , que l'on cherchera à minimiser afin d'obtenir une tension de commande la plus faible possible. De plus, on observe que le retard de phase varie linéairement avec la tension appliquée. Il est ainsi possible de moduler la phase de l'onde par une modulation de tension. Dans le cas d'une tension $V(t)$ et d'une onde lumineuse $E(t)$ sinusoïdales de type :

$$\begin{aligned} V(t) &= V_e \sin w_e t \\ E(t) &= E_o \cos w_o t \end{aligned} \quad (1.50)$$

on obtient en sortie de guide une onde dont la phase dépend de la fréquence et de l'amplitude de la tension de commande de la forme :

$$E(t) = E_o \cos(w_o t - \phi) = E_o \cos\left(w_o t - \left(\phi_0 - \pi \frac{V_e}{V_\pi} \sin w_e t\right)\right) \quad (1.51)$$

où ϕ_0 est la phase statique de l'onde.

1.3.3 Modulateur d'amplitude

L'insertion d'un modulateur de phase dans l'un des bras d'un guide d'onde à deux bras permet de réaliser un interféromètre de type Mach-Zehnder (MZI), comme illustré sur la figure (1.8). Cet interféromètre permet d'obtenir une modulation d'amplitude à partir de la tension de commande.

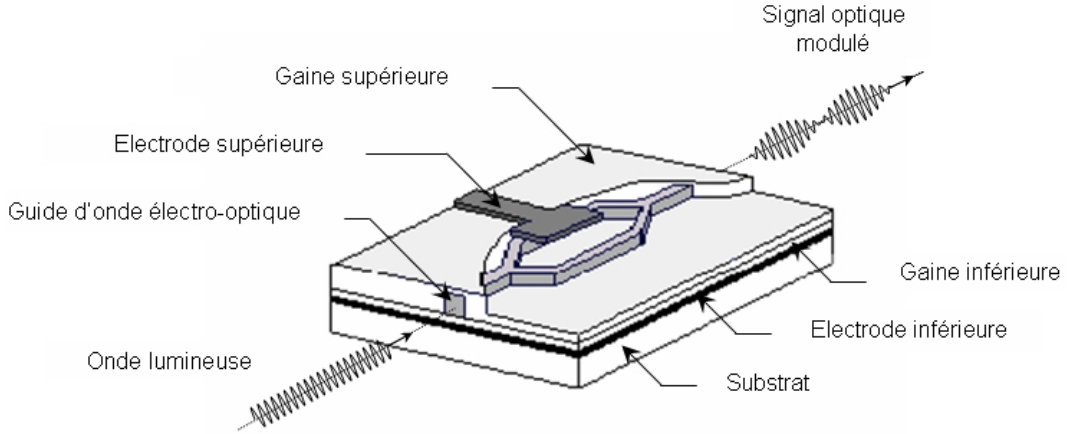


FIG. 1.8 – Modulateur électro-optique d'amplitude basé sur l'interféromètre de Mach-Zehnder

Lors de la propagation d'un faisceau lumineux dans une structure MZI, l'onde se divise en deux ondes d'égale intensité au passage de la jonction Y d'entrée. L'onde qui se propage dans le bras soumis au champ électrique subit alors un déphasage, comme décrit précédemment, qui est à l'origine d'interférences (constructives ou destructives) lors de la recombinaison des ondes au niveau de la seconde jonction Y du guide. On obtient en sortie du modulateur un faisceau lumineux dont l'intensité est modulée en fonction du déphasage introduit [45] :

$$I_s = I_i \cos^2\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad \text{avec} \quad \phi = \phi_0 - \Delta\phi \quad (1.52)$$

Ainsi, pour une tension de commande sinusoïdale $V(t)$, on obtient un signal optique dont l'intensité dépend de la fréquence et de l'amplitude du signal électrique :

$$I_s = I_i \cos^2\left(\frac{\phi_0}{2} - \frac{\pi}{2} \frac{V_e}{V_\pi} \sin w_e t\right) \quad (1.53)$$

On déduit de cette dernière expression qu'à partir de la tension de commande, on peut réaliser une extinction du faisceau lumineux. Dans ces conditions, le modulateur

d'amplitude devient un interrupteur optique. Pour minimiser la tension demi-onde qui permet de réaliser une extinction, on peut réaliser un modulateur d'amplitude avec des électrodes en géométrie *push-pull*. Dans ce cas, des électrodes sont placées sur chacun des bras du modulateur. Pendant le fonctionnement, une tension positive est appliquée sur l'un des bras, alors que sur l'autre on applique une tension négative. Il en résulte un V_π divisé par deux par rapport à la configuration à une seule électrode de commande.

Les caractéristiques essentielles d'un modulateur (de phase ou d'amplitude) sont ses pertes optiques, sa tension demi-onde V_π et sa bande passante. Dans le cas d'une tension de commande radiofréquence, ces modulateurs deviennent des convertisseurs opto/microondes, permettant de convertir une information portée par une onde hyperfréquence vers une onde optique transportée par fibre optique.

1.4 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons vu les interactions qui peuvent exister entre des ondes électromagnétiques au sein d'un milieu non linéaire, comme par exemple l'effet électro-optique qui permet de faire varier l'indice de réfraction du milieu sous l'effet du champ électrique de l'onde considérée. Nous avons ensuite étudié la propagation d'onde lumineuse dans les guides d'onde. L'étude des conditions de propagation dans les guides plans nous a permis de définir les équations de dispersions des modes (TE et TM) afin d'introduire les notions de modes guidés, de constantes de propagation et d'indices effectifs. Nous avons également présenté une méthode de résolution numérique permettant d'étudier la propagation d'onde lumineuse dans les guides canaux. Cette méthode nous a permis d'illustrer l'influence des dimensions de la couche guidante et des écarts d'indice entre le cœur et les gaines sur le nombre de modes guidés. Nous avons enfin présenté des composants optoélectroniques intégrés, à base de guides d'onde, utilisant l'effet Pockels et permettant de moduler et commuter de l'information lumineuse à partir d'une information électrique.

Chapitre 2

Matériaux organiques pour l'optique non linéaire quadratique et caractérisations associées

Sommaire

2.1	Intérêt des matériaux organiques	29
2.2	Structure et formulation des polymères électro-optiques	30
2.2.1	Chromophores à forte réponse optique non linéaire	31
2.2.2	Activité optique non linéaire macroscopique	35
2.2.3	Techniques d'assemblage de chromophores	36
2.2.4	Systèmes chromophores/matrice	36
2.2.5	Stabilité de l'orientation	38
2.3	Mise en forme des polymères électro-optiques	39
2.3.1	Dépôt en couches minces	39
2.3.2	Orientation des chromophores	41
2.4	Caractérisations optiques	44
2.4.1	Génération de Seconde Harmonique	44
2.4.2	Spectroscopie M-lines	46
2.4.3	Simple réflexion de type Teng et Man	48
2.5	Bilan	50

Dans ce chapitre nous aborderons les domaines de l'ingénierie moléculaire, ainsi que ceux concernant la mise en forme et la caractérisation des matériaux organiques, actifs en ONL du second ordre, destinés aux applications de modulation de la lumière par effet Pockels. Nous rappellerons tout d'abord brièvement les avantages que peuvent présenter ces matériaux par rapport aux matériaux inorganiques. Puis, nous décrirons la structure et la formulation des matériaux polymères électro-optiques de type chromophores/matrice. Nous présenterons ensuite les différents procédés de mise en forme et d'orientation de ces matériaux. Enfin, nous nous intéresserons aux méthodes de caractérisation optique de ces matériaux, permettant notamment de déterminer leurs tenseurs de susceptibilité quadratique et leurs coefficients électro-optiques.

2.1 Intérêt des matériaux organiques

Les progrès déterminants réalisés, lors de ces dernières décennies en ingénierie moléculaire permettent aujourd'hui d'adapter la formulation des matériaux organiques afin d'obtenir des propriétés optiques non linéaires supérieures à celles du niobate de lithium (tableau 2.1).

TAB. 2.1 – Comparatif des caractéristiques du niobate de lithium et des matériaux polymères pour l'optique non linéaire du second ordre, à la longueur d'onde de $1,3\ \mu\text{m}$ [24, 46–48]

	Indice de réfraction (n)	Biréfringence ($n_{TE} - n_{TM}$)	Coefficients électro-optique (pm/V)	Permittivité diélectrique	Fréquence de modulation (GHz)
Polymères ONL	1,5 à 1,7	10^{-6} à 10^{-2}	$10 < r_{33} < 130$	2 à 6	> 100
Niobate de Lithium	2,2	10^{-2} à 10^{-1}	$r_{33} = 30,9$	28	40

Les différentes voies de synthèse développées par les chimistes permettent d'obtenir des polymères qui présentent une forte biréfringence (de l'ordre de 10^{-2}) et des coefficient électro-optique linéaire élevés (pouvant dépasser 100 pm/V [46]). Cependant, l'adaptabilité des propriétés optiques non linéaires des matériaux organiques n'est pas leur seul avantage.

Leur permittivité diélectrique est du même ordre de grandeur que leur indice de réfraction, ce qui implique qu’on peut y faire se propager à la même vitesse des ondes hautes (optique) et basses fréquences (radio, micro ou millimétrique) et ainsi faire interagir leurs champs électromagnétiques respectifs sur de longues distances. Ceci confère aux matériaux organiques une bande passante supérieure à 100 GHz [49, 50]. Le niobate de lithium, au contraire, voit sa bande passante limitée à 40 GHz du fait d’un désaccord de phase plus important. De plus, la faible température de mise en œuvre des polymères laisse envisager une réduction du coût de revient des composants [48, 51].

En conclusion, la grande souplesse d’utilisation des matériaux organiques fait d’eux des candidats prometteurs pour la réalisation de composants optoélectroniques et opto-hyperfréquences actifs tels que des commutateurs, des filtres et d’autres modulateurs électro-optiques [47, 52, 53].

Cependant, si les atouts des matériaux organiques sont nombreux, ils doivent encore prouver leur stabilité dans le temps. En effet, la principale faiblesse des matériaux organiques se situe dans la mauvaise stabilité au cours du temps de leurs propriétés optiques non linéaires, due à la relaxation ou à la désorientation des molécules actives. Afin de pouvoir les insérer dans des dispositifs commerciaux, les matériaux organiques doivent présenter des coefficients électro-optiques élevés et stables à la température d’utilisation des dispositifs (jusqu’à 80°C) et sous le flux lumineux intense d’un faisceau laser (de l’ordre de quelques dizaines de milliwatts). De plus, ils doivent être transparents dans le domaine optique et hyperfréquence d’utilisation. Mais avant tout, ils doivent présenter une bonne filmabilité et être compatibles avec les différentes étapes constitutives du procédé de fabrication des composants, faisant éventuellement intervenir des températures élevées (jusqu’à 200°C) et des milieux corrosifs, susceptibles de les dégrader [54, 55].

2.2 Structure et formulation des polymères électro-optiques

Les matériaux organiques pour l’optique non linéaire sont constitués de molécules actives appelées chromophores, qui confèrent au polymère ses propriétés non linéaires à l’échelle macroscopique (susceptibilité non linéaire, biréfringence et coefficient électro-optique).

2.2.1 Chromophores à forte réponse optique non linéaire

Les chromophores sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire, composées de groupements moléculaires donneur et accepteur d'électrons reliés par un système π conjugué, illustré figure (2.1). Ces molécules pouvant être purement organiques ou organométalliques, nous nous limiterons ici à la description des chromophores de type organique, qui font l'objet d'étude de cette thèse. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les propriétés non linéaires macroscopiques du matériau dépendent au niveau moléculaire de la capacité de polarisation propre à chaque chromophore. Dans le cas de l'ONL du second ordre, cette capacité est liée au tenseur d'hyperpolarisabilité quadratique β_{ijk} .

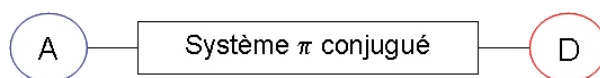


FIG. 2.1 – Représentation schématique d'un chromophore, constitué d'un Accepteur et d'un Donneur d'électrons reliés par un système π conjugué

L'hyperpolarisabilité résulte en première approximation de l'aptitude des substituants à capter ou céder des électrons, ainsi que celle du système π conjugué à transmettre les électrons du donneur (D) vers l'accepteur (A). Cette aptitude dépend de la nature des liaisons, faisant intervenir des effets inducteurs et mésomères, et du caractère aromatique des unités qui composent le système π conjugué [56]. L'effet inducteur, qui généralement contrôle le pouvoir accepteur des substituants sur l'unité (A), résulte d'une attraction d'électrons par un ou plusieurs atomes liés entre eux suivant l'échelle d'électronégativité. L'effet mésomère est, quant à lui rencontré lorsque des doubles liaisons π se succèdent de manière alternée et à travers lesquelles les électrons sont délocalisables sur de longues distances. Du fait de la localisation des charges entre D et A, la molécule adopte un moment dipolaire intrinsèque.

En tenant compte de ces effets, on comprend aisément qu'une succession de liaisons simples (σ) et doubles (π) dans une molécule est très favorable à la délocalisation des charges. C'est le cas par exemple des molécules aromatiques et azoïques ($N=N$) qui sont largement utilisées dans la formulation des systèmes conjugués π . Les substituants sont eux le plus souvent composés de molécules azotées [45]. Les groupements attracteurs d'électrons les plus utilisées sont par exemple les fonctions nitro (NO_2), cyano (CN) et les groupements donneurs d'électrons sont le plus souvent des fonctions amines (NR_2).

La description des propriétés ONL d'une molécule peut s'appréhender sur la base des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires de l'état fondamental et de l'état excité [57, 58]. Le modèle simplifié proposé par Oudar et Chemla [59], permet de relier l'hyperpolarisabilité quadratique à quelques propriétés moléculaires du chromophore que sont les moments dipolaires, l'énergie de transition de transfert de charge et le module du moment de transition dipolaire de cette dernière. Ce modèle à deux niveaux ne prend en compte que la composante axiale du transfert de charge et ne considère que la transition électronique de l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante (transition HO/BV), comme illustré sur la figure suivante :

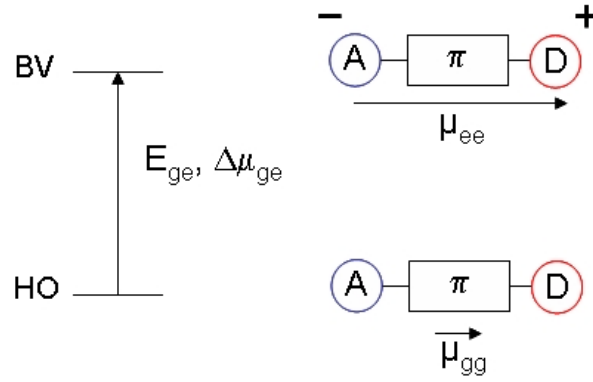


FIG. 2.2 – Illustration du modèle à deux niveaux d'Oudar et Chemla

Dans ce modèle, l'hyperpolarisabilité quadratique s'exprime de la manière suivante :

$$\beta \propto \frac{(\mu_{gg} - \mu_{ee})\Delta\mu_{ge}^2}{E_{ge}^2} \quad (2.1)$$

où μ_{gg} et μ_{ee} correspondent respectivement aux moments dipolaires de l'état fondamental et de l'état excité. Leur différence correspond au moment dipolaire induit et caractérise la variation de distribution électronique entre l'état fondamental et l'état excité. $\Delta\mu_{ge}$ représente, quant à lui, la probabilité de transition d'un état à l'autre et est lié aux fonctions d'ondes associées aux états. En effet, plus le recouvrement entre ces deux fonctions est important, plus la molécule va facilement passer d'un état à l'autre. Enfin, E_{ge} représente la différence d'énergie entre les deux états et dépend principalement de la force de l'accepteur et du donneur d'électrons.

Ainsi, un chromophore est d'autant plus performant qu'il est constitué de groupements donneurs et accepteurs d'électrons aux caractères forts, liés par un système fortement conjugué. Dans ces conditions, les molécules sont fortement asymétriques et possèdent un moment dipolaire permanent. Ainsi, lors de l'application d'un champ électrique sur ces molécules, le transfert de charge, et donc le moment dipolaire induit, n'est pas le même suivant l'orientation du champ. Dans le cas d'un champ électrique intense, oscillant à une pulsation w (cas d'un laser), on observe alors une oscillation également dissymétrique du moment dipolaire induit en fonction du temps, comme illustré sur la figure (2.3). On parle alors d'une molécule à réponse non linéaire. Une telle molécule est susceptible de faire apparaître les effets non linéaires que nous avons décrits au chapitre I (cf. § 1.1.3).

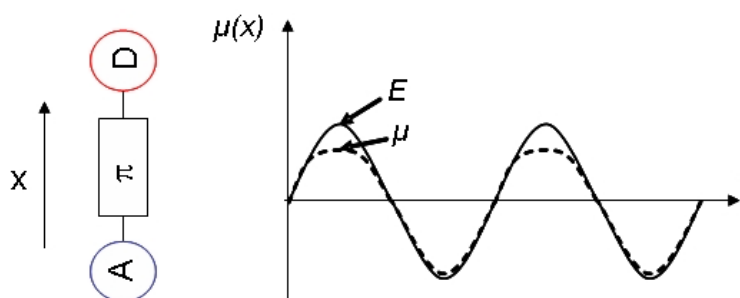


FIG. 2.3 – Réponse non linéaire de la polarisation d'un chromophore dans la direction x en fonction du temps pour un champ électrique de fréquence w

Les chromophores commerciaux les plus courants sont de type azoïque. Parmi ceux-ci, le *Disperse Red One* (DR1) est probablement celui qui a été le plus étudié pour la réalisation de dispositifs de modulation [60–62], du fait de sa grande disponibilité. Durant la dernière décennie, les progrès réalisés dans le domaine de la synthèse organique ont permis de développer de nombreux chromophores présentant une forte hyperpolarisabilité quadratique [58, 63, 64]. Cependant, du fait des contraintes liées aux procédés de fabrication des composants optoélectroniques, seul un certain nombre d'entre eux a pu être intégré au sein de dispositifs. Actuellement, les modulateurs électro-optiques intégrés à base de matériaux organiques les plus performants, présentant des coefficients électro-optiques r_{33} jusqu'à 70 pm/V à 1550 nm [65], sont généralement obtenus à partir de chromophores de type thiophène (FTC) [66–68] et isophorone (CLD) [48, 69, 70]. La structure chimique et l'hyperpolarisabilité quadratique de ces chromophores ainsi que celle du DR1 sont présentées dans le tableau (2.2).

TAB. 2.2 – Structure chimique et hyperpolarisabilité quadratique du chromophore commercial DR1 et des chromophores de laboratoire FTC et CLD

Nom	Structure	$\mu\beta(10^{-48}\text{esu})^*$	Référence
DR1		3590	[55]
FTC		18000	[68]
CLD		30000	[71]

* Mesures effectuées à $1,9\mu\text{m}$, μ est le moment dipolaire permanent et β l'hyperpolarisabilité quadratique

2.2.2 Activité optique non linéaire macroscopique

Comme nous venons de le voir, l'activité non linéaire du second ordre d'un chromophore est caractérisée par son hyperpolarisabilité quadratique β_{ijk} . Mais au niveau macroscopique du matériau, c'est la somme des moments dipolaires que l'on considère, caractérisée par la susceptibilité quadratique $\chi_{ijk}^{(2)}$; cette dernière étant nulle lorsque les chromophores ont une orientation aléatoire dans le matériau organique. La dépendance de l'activité non linéaire quadratique du matériau s'exprime en fonction de l'orientation des chromophores par rapport au champ électrique de la manière suivante [72] :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \beta_{ijk} f(w) \cos^3 \theta \quad (2.2)$$

où θ représente l'angle moyen des chromophores autour de l'axe du champ appliqué, N est la densité de chromophores par unité de volume et $f(w)$ le facteur de champ local. Ce dernier tient compte des fluctuations locales du champ autour des molécules (liées à la permittivité diélectrique du milieu). A partir de l'expression (2.2), on observe que la susceptibilité quadratique, et donc l'effet électro-optique du milieu, est maximum lorsque les molécules sont orientées dans le sens du champ électrique, et qu'elle augmente linéairement avec la densité de chromophore. Ce dernier point n'est vrai que pour de faibles concentrations en chromophores où les interactions électrostatiques intermoléculaires n'interviennent pas. En effet, lorsqu'on augmente la densité de chromophores par unité de volume, les interactions électrostatiques intramoléculaires rendent la proximité de deux dipôles de même signe très défavorable d'un point de vue énergétique [73–75]. Dans ces conditions, N et $\cos^3 \theta$ ne sont plus indépendants. C'est donc le produit $N \cos^3 \theta$ qu'il faut chercher à optimiser pour un chromophore donné.

L'effet Pockels est relié, comme nous l'avons vu précédemment (cf. § 1.3.1), au coefficient électro-optique (r_{ij}). De manière plus générale, cette effet peut s'exprimer dans le système d'axes principaux du matériau à partir de la susceptibilité quadratique [33] :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{1}{2} n_i^4 r_{ij} \quad (2.3)$$

et dépend donc de la condition de non centrosymétrie du matériau. Cette anisotropie peut être obtenue de différentes manières suivant le mode d'assemblage des chromophores.

2.2.3 Techniques d’assemblage de chromophores

Pour obtenir un matériau anisotrope à base de chromophores, une solution consiste à utiliser une technique d’assemblage séquentiel, en réalisant un empilement de monocouches de chromophores orientés. On utilise pour cela des films de Langmuir-Blodgett basés sur l’utilisation de molécules amphiphiles ou un procédé de dépôt par épitaxie [76]. Cette technique permet d’obtenir des couches très anisotropes mais dont les résistances thermique et mécanique sont très faibles. Une autre solution consiste à utiliser des techniques d’autoassemblages profitant des paramètres d’organisation supramoléculaire, comme par exemple la présence de liaisons hydrogènes intermoléculaires, pour aboutir à des structures cristallines non centrosymétriques [77]. Cette technique permet d’obtenir des caractéristiques non linéaires importantes et stables du fait de la nature cristalline du matériau. Néanmoins, il reste actuellement très difficile de prédire la structure cristalline et donc l’orientation qu’adoptera une molécule donnée. Une troisième possibilité consiste à insérer les chromophores dans une matrice de polymère amorphe, de manière à former un matériau à système chromophores/matrice. L’anisotropie est obtenue en appliquant un champ électrique sur le matériau, on parle alors d’une orientation des chromophores par *poling*. Cette solution, relativement simple de mise en œuvre, est celle qui a été retenue dans le cadre du projet « Photonique Micro-ondes » dans lequel cette thèse s’inscrit. Dans les paragraphes suivants, nous allons détailler l’approche des matériaux organiques à système chromophores/matrice.

2.2.4 Systèmes chromophores/matrice

Suivant la manière dont les chromophores sont insérés dans la matrice, on distingue différents systèmes chromophores/matrice. La nature de ces systèmes conditionne la concentration en chromophore que l’on peut atteindre, et donc les performances du polymère électro-optique.

Les polymères dopés (*guest-host*)

Les chromophores sont ici simplement dispersés au sein de la matrice, comme illustré sur la figure (2.4a). Cette méthode est simple de mise en œuvre mais présente de nombreux inconvénients. En effet, la capacité d’écrantage de ce système vis à vis des interactions intermoléculaires des chromophores est assez faible, si bien qu’on observe des phénomènes de ségrégation de phase (démixtion) pour des concentrations en chromophore dépassant un certain seuil, de l’ordre de 10% dans le cas du polyméthacrylate de méthyle dopé par du disperse red one (PMMA/DR1). Ces

agrégats causent des « claquages » du matériau lors de l'étape d'orientation des chromophores sous champ [78]. De plus, ces systèmes manquent de stabilité, l'agitation thermique empêchant la conservation de l'orientation des chromophores. Ces derniers finissent par revenir après quelques heures vers leur état d'équilibre avec une orientation aléatoire et le matériau perd alors ses propriétés non linéaires du second ordre.

Les polymères à chaîne principale (*main-chain*)

Il s'agit d'un système où les chromophores sont liés de manière covalente à la matrice (figure 2.4b), ce qui permet de limiter les interactions entre chromophores et donc d'obtenir des concentrations plus importantes par rapport aux systèmes dopés. De plus, la rigidité des polymères à chaînes principales est un avantage qui permet de limiter la relaxation des chromophores. Cependant, cette rigidité rend l'orientation des chromophores plus difficile, notamment dans le cas de longues chaînes, ce qui limite l'utilisation de ce système à des polymères de faible poids moléculaire (faible viscosité).

Les polymères à chaînes latérales pendantes ou greffées (*side-chain*)

C'est le système de polymères électro-optiques le plus répandue. Les chromophores sont greffés (par une extrémité) de manière covalente à la matrice (figure 2.4c). On profite ainsi des avantages d'une liaison covalente, qui permet d'atteindre des concentrations élevées en chromophores, de l'ordre de 30% [64], la stabilité thermique étant également renforcée grâce à une mobilité limitée des chromophores.

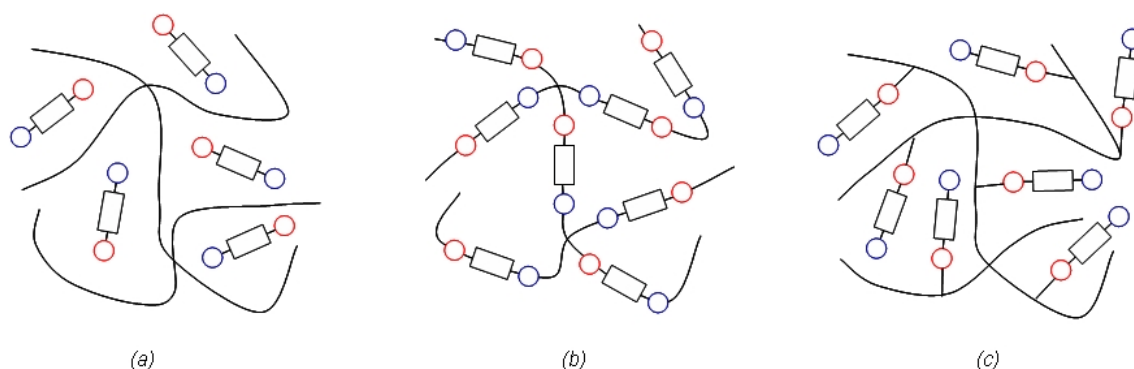


FIG. 2.4 – Différents systèmes de polymère électro-optique : dopé (a), à chaîne principale (b), greffé (c)

Comme nous venons de le voir, la matrice constitue la structure principale d'un système chromophores/matrice. Elle va donc conférer au polymère électro-optique ses caractéristiques physico-chimiques (solubilité, viscosité, modules d'élasticité, adhésion, température de transition vitreuse, indice de réfraction linéaire, absorption, etc.) de sorte qu'elle a pour rôle d'apporter une tenue mécanique, chimique, thermique et optique au matériau. Les matrices les plus couramment utilisées sont à base de polyméthacrylate [79], de polyimide [80], de polyamide [81], de polyuréthane [82] ou de polycarbonate [83].

2.2.5 Stabilité de l'orientation

S'il est important d'avoir des chromophores à forte réponse non linéaire, il est encore plus important d'avoir des composants stables dans le temps pour une application commerciale. La stabilité thermique constitue la faiblesse des systèmes définis précédemment. Elle est de l'ordre de quelques jours pour les polymères greffés [84]. Ainsi, l'une des préoccupations des chimistes, outre de développer des chromophores à forte réponse non linéaire, est la mise au point de polymères électro-optiques thermostables [85]. Les deux stratégies couramment utilisées pour empêcher la relaxation des chromophores consistent, soit à utiliser des matrices à hautes températures de transition vitreuse [86–91], soit à utiliser des polymères réticulables [92–97].

Les matrices à haute température de transition vitreuse

Ces matrices présentent généralement des températures de transition vitreuse (T_g) de l'ordre de 150 - 250°C. Le matériau est alors peu fluide dans le domaine thermique de fonctionnement du composant. Pour obtenir des matrices à haute T_g , on peut utiliser un polymère qui présente naturellement une haute T_g , c'est le cas des polyamides, des polycarbonates et des polyimides. On peut également utiliser une matrice fonctionnalisée par des groupes pendants rigides et encombrants de façon à augmenter leur T_g , par exemple des groupements adamantyle [98]. Cependant, l'orientation des chromophores doit se faire à une température supérieure à la T_g . Ceci limite cette stratégie aux chromophores qui présentent une haute stabilité thermique, ne risquant pas d'être dégradés lors de leur orientation. Le DR1 se dégrade, par exemple, à partir d'une température de l'ordre de 200°C [99].

Les polymères réticulables

Un autre moyen de stabiliser l’orientation, sans pour autant augmenter la température d’orientation des chromophores, consiste à ne limiter la mobilité des chromophores qu’après la phase d’orientation en induisant à ce moment des liaisons supplémentaires avec la matrice. Ceci peut être réalisé par des réactions chimiques de pontage entre les chromophores et la matrice, de sorte à obtenir un matériau réticulé. Ce type de mécanisme requiert la fonctionnalisation du chromophore et de la matrice par des groupements pouvant réagir chimiquement par activation thermique ou photochimique. Cette stratégie a largement été utilisée avec des matrices de polyméthacrylates ou de polyuréthanes, du fait de leurs nombreuses possibilités de fonctionnalisation [55, 100–102].

2.3 Mise en forme des polymères électro-optiques

A l’issue des étapes de synthèse, qui ne font pas l’objet de ces travaux et qui ne seront donc pas décrites ici, un polymère électro-optique se présente initialement sous la forme d’une poudre. Afin de permettre la caractérisation des propriétés optiques du matériau, cette poudre doit être déposée sur un substrat sous la forme d’une couche mince de quelques micromètres d’épaisseur. Ensuite, les chromophores doivent être orientés par *poling* de manière à introduire une non centrosymétrie dans le matériau.

2.3.1 Dépôt en couches minces

Les polymères sont classiquement déposés en couches minces par des techniques de dépôt chimique en solution ou par des techniques d’évaporation sous vide. Nous ne traiterons ici que des techniques à base de solution, qui sont les plus adaptées pour atteindre des épaisseurs de quelques micromètres nécessaires pour des applications en optique intégrée. Dans le cas des méthodes de dépôt chimique en solution, la poudre de polymère électro-optique est d’abord mise en solution dans un solvant organique, ayant un pouvoir solubilisant important vis à vis du polymère et une température d’ébullition assez éloignée de la température ambiante. Le pouvoir solubilisant détermine la concentration de saturation et donc la viscosité de la solution, à partir de laquelle les chaînes de polymère vont former des agrégats insolubles. La solution est ensuite homogénéisée par agitation magnétique pendant plusieurs heures, puis filtrée à travers une membrane de faible porosité afin d’enlever les particules insolubles susceptibles de nuire à la qualité optique du matériau. Enfin, la solution est déposée

sous forme de couches minces, soit par centrifugation à la tournette (*spin-coating*), soit par trempage (*dip-coating*), sur un substrat de verre ou de silicium suivant les besoins de la méthode de caractérisation.

Le dépôt par centrifugation consiste à étaler une goutte de solution à l'aide d'une force centrifuge. La goutte est d'abord dispensée sur le substrat, puis elle est étalée par rotation lors d'une phase d'accélération. Enfin, l'épaisseur du dépôt s'uniformise et le solvant s'évapore lors d'une phase de séchage à vitesse de rotation constante (figure 2.5).

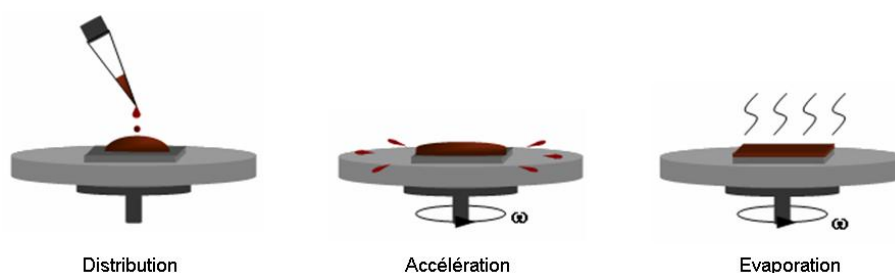


FIG. 2.5 – Représentation d'un procédé de dépôt par centrifugation

Ce procédé de dépôt permet d'obtenir des films d'épaisseur homogène dans une gamme allant d'une centaine de nanomètres à plusieurs micromètres. L'épaisseur obtenue dépend principalement de la viscosité de la solution et de la vitesse de rotation du substrat [103].

Une autre technique consiste à tremper le substrat directement dans la solution et à le retirer à vitesse constante (figure 2.6). Lors de la phase de retrait, la solution s'étale le long du substrat et le solvant s'évapore, de sorte à former un film mince uniforme [104]. L'épaisseur obtenue dépend également de la viscosité de la solution de polymère, mais aussi de la vitesse de tirage du substrat. Cette technique de trempage permet de déposer simultanément sur les deux faces du substrat, ou éventuellement sur la face extérieure de deux substrats plongés ensemble dos à dos. Cependant, le dépôt par trempage est très gourmand en quantité de polymère puisque le bain de polymère doit pouvoir accueillir le substrat.

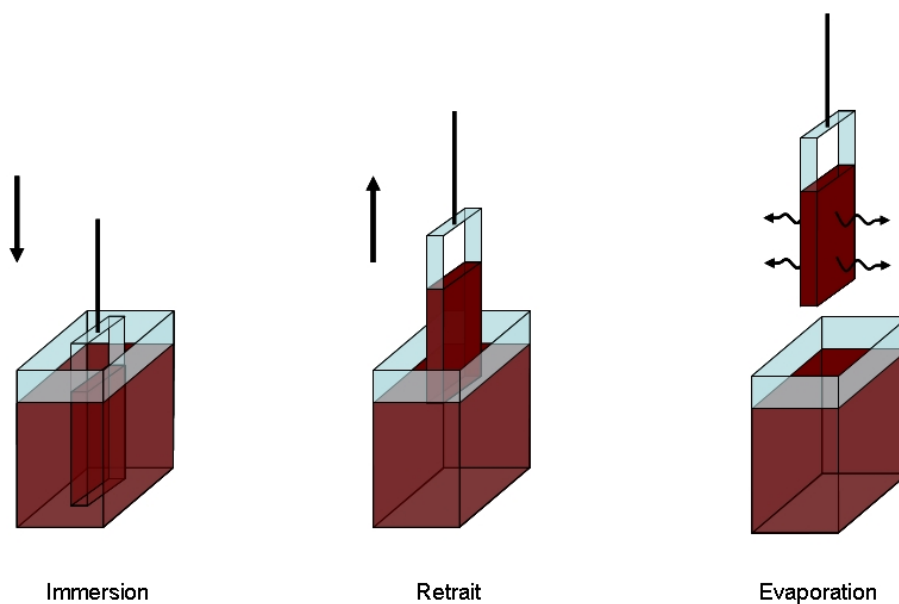


FIG. 2.6 – Représentation d'un procédé de dépôt par trempage

2.3.2 Orientation des chromophores

Après la phase de dépôt, les chaînes de polymères, et donc les chromophores, ont initialement une orientation aléatoire rendant l'activité électro-optique quadratique du matériau nulle. L'introduction d'une non centrosymétrie dans le matériau, permettant l'apparition de l'effet Pockels, se fait par des méthodes utilisant un champ électrostatique et/ou un champ optique.

Orientation par effet couronne

Cette méthode consiste à orienter les chromophores à l'aide d'une décharge électrique « douce » qui se manifeste sur des objets à faible rayon de courbure soumis à une haute tension [72]. Il existe différentes géométries de dispositifs mettant en œuvre cette méthode, la plus courante utilisant une pointe comme source de charges sur laquelle est appliquée une haute tension continue (figure 2.7).

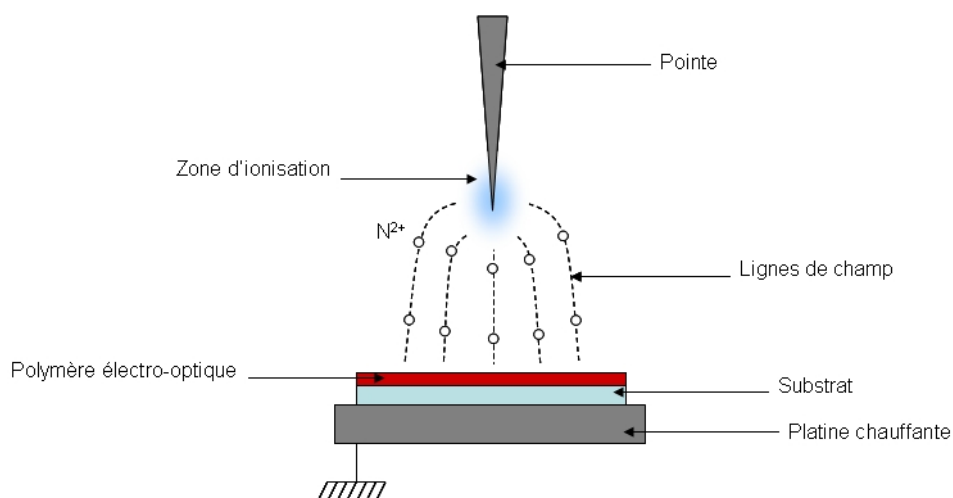


FIG. 2.7 – Dispositif d'orientation par effet couronne en géométrie pointe-plan

L'échantillon à orienter est placé sur un plan relié à la masse et situé à quelques centimètres de la pointe. La décharge se déclenche lorsque le champ électrique au niveau de la pointe est suffisant pour initier un phénomène d'avalanche électronique. En augmentant suffisamment le potentiel appliqué sur la pointe, les avalanches se multiplient et donnent naissance à un régime stable appelé « régime continu de la décharge couronne ». Dans l'air, ce régime est caractérisé par une lumière bleutée et par l'existence d'un courant ionique double entre la pointe et le plan. Des ions négatifs, provenant de l'arrachement d'électrons aux molécules d'oxygène, se dirigent lentement vers la pointe et des ions positifs, très nombreux par rapport aux ions négatifs se déplacent rapidement vers le plan, créant un nuage d'ions positifs dans l'intervalle de décharge et un jet (vent électrique) dans l'axe de cette décharge. C'est ce courant d'ions positifs (N_2^+) qui est utilisé dans le procédé d'orientation des chromophores. Le champ électrique ne suffit pas, à lui seul, pour obtenir une orientation des chromophores. Il faut en plus que le polymère soit dans sa phase caoutchoutique. Le polymère est pour cela porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, de façon à augmenter la mobilité des chromophores et leur permettre de s'orienter suivant le champ électrique.

L'orientation par effet couronne est très répandue, notamment dans le domaine de la caractérisation électro-optique des matériaux, car elle est simple à mettre en œuvre. Cependant, l'orientation induite par ce type de procédé n'est uniforme que sur de faibles distances. La densité de charges à la surface du matériau diminue en effet rapidement quand on s'éloigne de la verticale de la pointe. Afin d'améliorer la répartition des charges, une technique consiste à intercaler une grille entre la pointe

et la platine chauffante, on parle alors d'une géométrie triode. Cette géométrie est celle utilisée lors des études de cette thèse, elle sera détaillée plus amplement dans le chapitre 3.

Orientation par des électrodes

Cette technique consiste à orienter les chromophores à l'aide d'un champ électrostatique appliqué par l'intermédiaire d'électrodes planaires placées autour du polymère ou déposées sur celui-ci (figure 2.8).

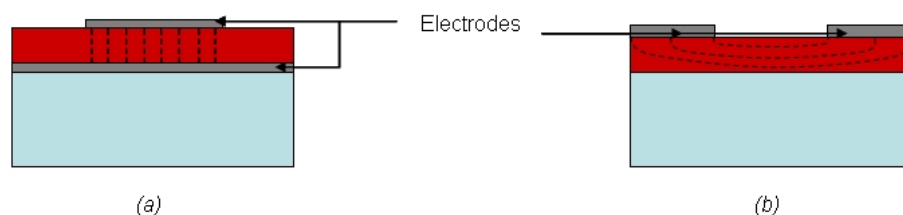


FIG. 2.8 – Orientation par des électrodes de type sandwich (a) et coplanaires (b)

Comme dans le cas d'un *poling* par effet couronne, le polymère doit être chauffé au dessus de sa température de transition vitreuse afin de permettre l'orientation des chromophores. Suivant la configuration des électrodes (sandwich ou coplanaire), les lignes de champ n'ont pas la même orientation et les chromophores seront donc orientés différemment. Dans la géométrie sandwich, les chromophores s'orientent suivant une direction perpendiculaire au substrat, alors que dans la géométrie coplanaire, ils s'orientent parallèlement au substrat, la direction d'orientation des chromophores définissant l'axe optique du matériau (cf. § 1.2.4). La méthode d'orientation par électrodes permet d'obtenir une orientation homogène sur de grandes surfaces, mais elle est assez délicate à mettre en place. En effet, la moindre inhomogénéité présente dans le film de polymère est susceptible de provoquer un point de court-circuit entre les électrodes [105, 106].

Orientation photo-assistée

Le *poling* photo-assisté utilise l'énergie induite localement dans le matériau par pompage optique à température ambiante [107, 108]. Grâce à une excitation optique dans leur zone d'absorption (UV-Visible), les chromophores peuvent passer par rotation autour de l'axe d'une simple liaison (σ) du système conjuguée d'une

configuration *trans* à une configuration *cis*, plus compacte donc plus mobile [109]. La relaxation vers la forme *trans* s’accompagne d’une orientation de la molécule perpendiculairement ou parallèlement à l’onde pompe, respectivement suivant que l’onde pompe est polarisée rectilignement ou circulairement. Ce processus, couplé à l’application d’un champ statique via des électrodes planaires, induit une orientation au sein du matériau. L’avantage de cette méthode d’orientation est de travailler à température ambiante, mais la qualité d’orientation de ce procédé demande à être améliorée.

Orientation tout optique

Ce procédé est basé sur les interférences cohérentes d’un champ optique fondamental (w) intense et d’un champ de seconde harmonique ($2w$) plus faible, et s’effectue également à température ambiante [109]. La non centrosymétrie est alors obtenue par l’intermédiaire des phénomènes d’interférences cohérentes à un et deux photons. Cependant, comme l’orientation photo-assistée, ce procédé ne permet pas à l’heure actuelle d’obtenir une orientation équivalente aux techniques de *poling* par champ électrique.

2.4 Caractérisations optiques

Les méthodes les plus répandues pour la caractérisation des matériaux actifs en optique non linéaire quadratique sont la génération de seconde harmonique, la spectroscopie M-lines et la méthode de simple réflexion de Teng et Man. Ces méthodes permettent de caractériser les propriétés optiques et électro-optiques du matériau (susceptibilité quadratique, indices de réfraction et coefficients électro-optiques).

2.4.1 Génération de Seconde Harmonique

La méthode de génération de seconde harmonique (SHG) est basée sur l’interaction d’une onde fondamentale de pulsation (w) avec un matériau actif en ONL du second ordre, ce qui génère une onde de fréquence double ($2w$) appelée onde de seconde harmonique. Il s’agit plus précisément de mesurer en transmission l’intensité de cette onde de seconde harmonique (I_{2w}) en fonction de l’angle d’incidence de l’onde pompe, comme illustré sur la figure (2.9).

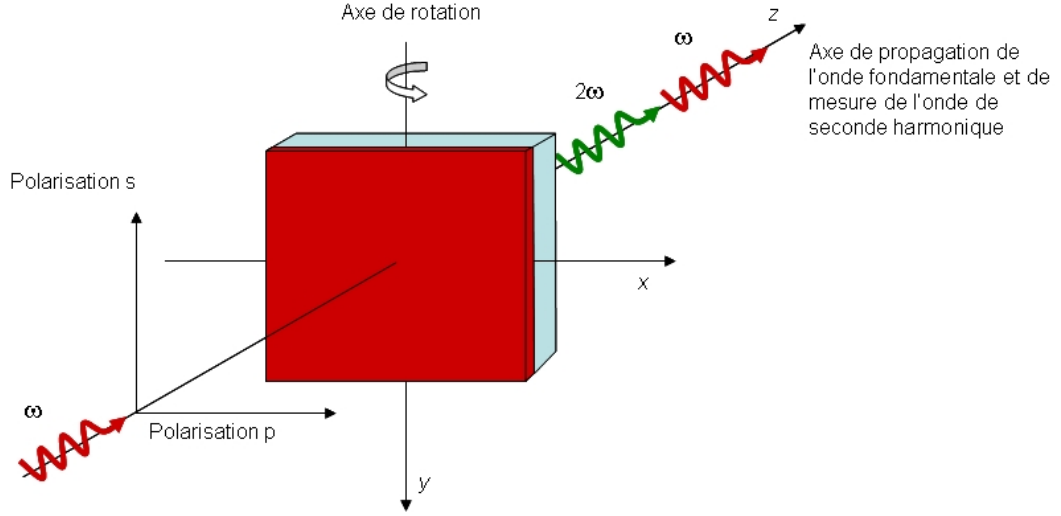


FIG. 2.9 – Représentation schématique d'une mesure de SHG en transmission

Dans cette configuration, l'intensité de seconde harmonique d'une couche mince de polymère d'épaisseur d est donnée par la formule [22, 110] :

$$I_{2w} = \frac{2}{c \varepsilon_0} \frac{t_{sa}^2 t_{fs}^2 t_{af}^4 I_w^2}{n_2^2 \cos^2(\theta_2)} \left(\frac{2\pi d}{\lambda} \right)^2 \chi_{eff}^{(2)} e^{-2(\delta_1 + \delta_2)} \frac{\sin^2(\psi) + \sinh^2(\chi)}{\psi^2 + \chi^2} \quad (2.4)$$

dans laquelle interviennent les paramètres suivants :

- les coefficients de transmission de l'onde fondamentale (t_{af}) et de l'onde de seconde harmonique (t_{fs} et t_{sa}) aux différentes interfaces (air-film, film-substrat et substrat-air) ;
- Les coefficients d'atténuation δ_1 et δ_2 , liés à l'absorption du matériau polymère respectivement à la pulsation w et $2w$;
- l'indice de réfraction du polymère à la longueur d'onde $2w$, noté n_2 ;
- l'angle d'incidence θ_2 de l'onde de seconde harmonique ;
- le déphasage ψ entre l'onde fondamentale et l'onde de seconde harmonique ;
- le coefficient χ lié à l'absorption du matériau aux deux longueurs d'onde ;
- le tenseur de susceptibilité quadratique effectif ;
- l'intensité incidente à la pulsation w .

Ainsi, à partir de la mesure de l'intensité de seconde harmonique, on peut remonter au tenseur de susceptibilité quadratique effectif du matériau qui dépend à la fois de l'activité électro-optique quadratique du polymère et de la configuration d'analyse. Dans le cas d'un film de polymère biréfringent dont l'axe optique est

suivant la direction Oz , et pour une onde fondamentale polarisée p (parallèlement au plan d'incidence) ainsi qu'une onde de seconde harmonique polarisée p , le tenseur de susceptibilité quadratique effectif se décompose de la manière suivante :

$$\chi_{eff}^{(2)} = 2\chi_{13}^{(2)} \cos(\theta_2) \sin(\theta_1) \cos(\theta_1) + \chi_{13}^{(2)} \sin(\theta_2) \cos^2(\theta_1) + \chi_{33}^{(2)} \sin(\theta_2) \sin^2(\theta_1) \quad (2.5)$$

avec θ_1 et θ_2 qui sont respectivement les angles d'incidence de l'onde fondamentale w et $2w$.

Il n'est pas toujours aisé de déterminer tous les paramètres liés au matériau qui interviennent dans l'expression de I_{2w} (équation 2.4), notamment l'indice de réfraction du polymère à la longueur d'onde $2w$. En effet, pour mettre en œuvre la méthode de SHG, on utilise généralement une source laser impulsionnelle qui émet dans le proche infrarouge à la longueur d'onde de 1064 nm. Les photons de seconde harmonique sont alors émis par le polymère à la longueur d'onde de 532 nm (vert). Or, les chromophores ont classiquement une large bande d'absorption dans le domaine du visible, ce qui rend les mesures d'indice de réfraction délicates dans ce domaine.

Cependant, pour une série d'échantillons provenant de la même solution de polymère et déposés dans les mêmes conditions, on peut supposer que tous les paramètres (épaisseur, indice, absorption, etc.) soient identiques. Seul le tenseur de susceptibilité quadratique effectif, et donc l'intensité de seconde harmonique, varie en fonction de la qualité de l'orientation des chromophores. Ainsi, l'intensité de seconde harmonique est d'autant plus importante, pour un angle d'incidence donné, que les chromophores sont orientés dans la direction de l'axe z . Dans ces conditions, la méthode de SHG est tout à fait adaptée pour le contrôle et le suivi du procédé de *poling*, ainsi qu'aux études de stabilité thermique et temporelle de la réponse non linéaire des matériaux organiques. Les résultats de ces mesures seront abordés dans le chapitre 3.

2.4.2 Spectroscopie M-lines

La spectroscopie M-Lines repose sur l'excitation sélective par champ évanescent de modes guidés dans une couche mince (figure 2.10).

La structure multicouche formée par le substrat, la couche mince et l'interstice d'air, est assimilable à un guide d'onde plan dans lequel un nombre fini de modes

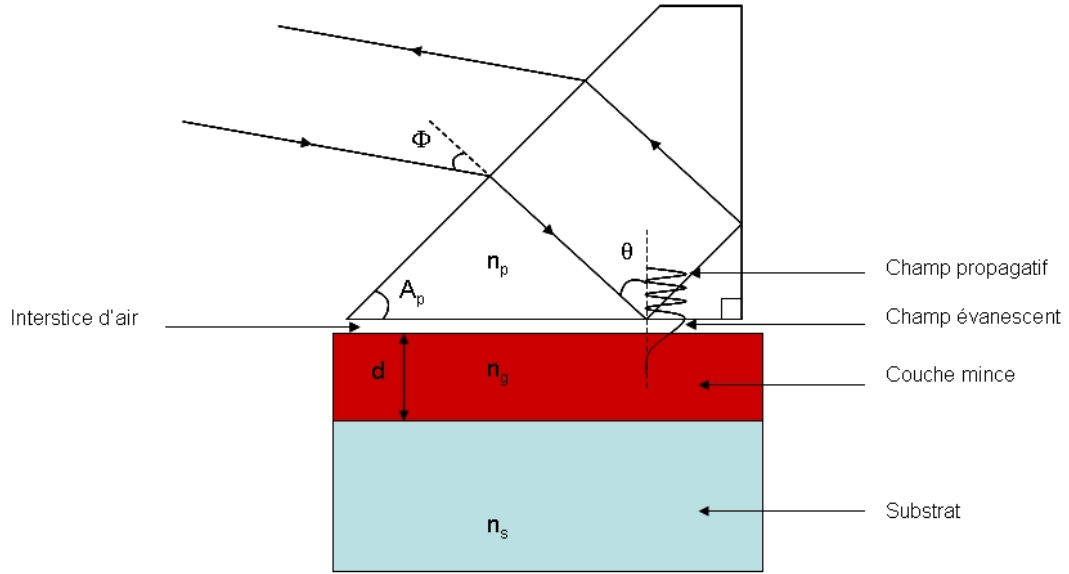


FIG. 2.10 – Principe du couplage optique par champ évanescent

peuvent être excités. L'énergie lumineuse est couplée par onde évanescente dans la couche mince (qui constitue la couche guidante) par l'intermédiaire d'un prisme d'indice (n_p) supérieur à celui de la couche mince (n_g). Ce couplage ne s'effectue que pour certaines valeurs particulières d'angle Φ , appelées angles synchrones, et se traduit par une chute de l'intensité lumineuse réfléchi sur le prisme. Plus précisément, le couplage apparaît lorsqu'il y a accord de phase entre l'onde incidente et un des modes guidés. Cet accord de phase se produit quand la composante horizontale du vecteur d'onde ($n_p k_0 \sin \theta$) de l'onde incidente dans le prisme est égale à celle d'un mode guidé m (β_m).

Cette technique permet donc d'exciter sélectivement les modes d'un guide d'onde en fonction des angles synchrones. A partir de la mesure de la position angulaire des angles synchrones, à l'aide d'une platine tournante et d'un photodétecteur placé sur le chemin du faisceau lumineux réfléchi sur le prisme, on peut déterminer l'indice effectif N_m du mode guidé correspondant à partir de la relation :

$$N_m = n_p \sin \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin \Phi_m}{n_p} \right) \right] \quad (2.6)$$

où n_p est l'indice de réfraction du prisme, A_p est l'angle au pied du prisme et Φ_m représente l'angle synchrone mesuré pour le mode d'ordre m .

L'indice de réfraction n_g et l'épaisseur d de la couche guidante sont ensuite déterminés à partir de l'expression de l'équation de dispersion des modes TE ou

TM correspondante (cf. § 1.2.2) [31, 32]. Pour cela, le guide d'onde plan doit être multimode, au moins deux modes sont en effet nécessaires pour la résolution de l'équation de dispersion des modes considérés.

Dans le cas d'un matériau anisotrope, la différence des indices de réfraction n_{TE} et n_{TM} permet de déterminer la biréfringence du matériau. De plus, en équipant la couche guidante d'électrodes transparentes aux ondes évanescentes, à l'aide de couches d'or de 50 nm d'épaisseur par exemple, on peut étudier la variation d'indice en fonction d'une tension appliquée sur le matériau, et ainsi déterminer ses coefficients électro-optiques.

2.4.3 Simple réflexion de type Teng et Man

La méthode de mesure par simple réflexion a été proposée par Teng et Man en 1990 [111]. Elle donne accès, comme la spectroscopie M-lines, aux coefficients électro-optiques du matériau. Cependant, elle est plus couramment utilisée du fait de sa simplicité de mise en œuvre qui consiste à placer un modulateur de phase (non intégré) entre deux polariseurs croisés (figure 2.11).

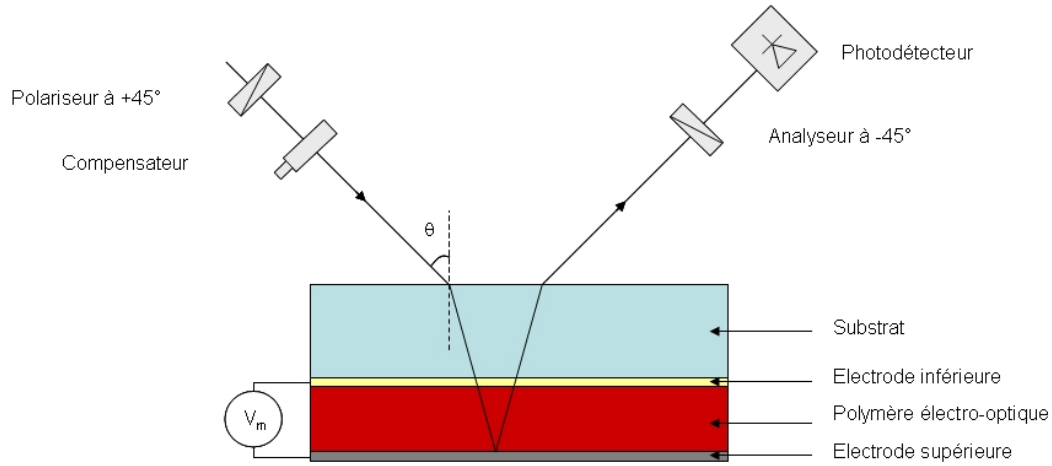


FIG. 2.11 – Principe de la mesure par réflexion des coefficients électro-optiques par la méthode de Teng et Man

Le modulateur de phase est composé d'un substrat transparent (par exemple de verre), d'une électrode inférieure également transparente (ZnO ou ITO), de la couche de polymère électro-optique à caractériser et d'une électrode supérieure réfléchissante. La mesure consiste à envoyer un faisceau laser incident (polarisé à 45°),

qui va traverser la structure multicouche et se réfléchir sur l'électrode supérieure. Un compensateur de Soleil-Babinet placé après le polariseur permet d'annuler le déphasage qui sera introduit pendant la traversée du matériau biréfringent. L'onde traversant le matériau actif ne subira alors qu'un déphasage dû à la modulation électro-optique qui est induite par l'application d'un champ électrique sur le matériau par l'intermédiaire des électrodes. La modulation de phase est ensuite convertie en modulation d'amplitude grâce à un analyseur et le signal est collecté par une photodiode.

Dans cette configuration, l'intensité I_s qui arrive sur le détecteur est directement proportionnelle au déphasage $\Delta\phi$ subi par l'onde et à l'intensité maximale $2I_c$ réfléchie [112] :

$$I_s = 2I_c \sin^2\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right) \quad (2.7)$$

Il est ensuite possible de relier cette intensité aux coefficients électro-optiques du matériau, ceci en faisant l'hypothèse qu'il existe un rapport ζ entre ces coefficients électro-optiques et en considérant négligeables les réflexions aux interfaces. Dans ces conditions, le coefficient électro-optique r_{33} d'un film de polymère biréfringent, dont l'axe optique est perpendiculaire au substrat [113, 114], s'exprime de la manière suivante :

$$r_{33} = \frac{\lambda I_m}{2\pi V_m I_c} \left[\frac{n_o n_e \sin^2 \theta}{\sqrt{n_e^2 - \sin^2 \theta}} + \zeta \left(\frac{n_o^3}{n_e} (n_e^2 - \sin^2 \theta) - \frac{n_o^4}{\sqrt{n_o^2 - \sin^2 \theta}} \right) \right]^{-1} \quad (2.8)$$

Le coefficient électro-optique r_{33} dépend alors uniquement de la longueur d'onde λ , des indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e du polymère, de l'angle d'incidence θ , de l'amplitude du signal appliqué V_m , de la demi-intensité maximale I_c et de la partie modulée I_m de l'intensité lumineuse réfléchie. Il est intéressant de noter que la mesure est indépendante de l'épaisseur du film de polymère. De plus, en pratique, l'expression du coefficient r_{33} peut être simplifiée en considérant les indices de réfractions n_o et n_e égaux, ce qui donne :

$$r_{33} = \frac{3\lambda I_m}{4\pi V_m I_c n^2} \frac{(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{n^2 \sin^2 \theta} \quad (2.9)$$

2.5 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons présenté comment l'ingénierie moléculaire, à travers le choix de la formulation, est capable de synthétiser des matériaux organiques à forte réponse non linéaire et thermostable. Nous avons ensuite vu comment il est possible de mettre ces matériaux sous forme de couches minces anisotropes, ceci par l'intermédiaire de procédés de dépôt chimique en solution par centrifugation ou par trempage (*spin* ou *dip-coating*) et d'orientation de chromophores par *poling*. Nous avons enfin décrit les principales méthodes de caractérisations optiques et électro-optiques de ces matériaux.

Chapitre 3

Mise en forme et caractérisations du polymère d'étude

Sommaire

3.1	Description du polymère électro-optique d'étude	52
3.2	Étude des paramètres de dépôt en couches minces . . .	55
3.2.1	Dépôts par trempage	56
3.2.2	Dépôts par centrifugation	59
3.3	Étude de l'activité optique non linéaire quadratique . .	61
3.3.1	Description du dispositif de <i>poling</i>	62
3.3.2	Orientation des chromophores	63
3.3.3	Réticulation du matériau	65
3.3.4	Vieillissement du matériau	67
3.4	Étude des propriétés optiques et électro-optiques	68
3.4.1	Mesures des indices de réfraction	69
3.4.2	Mesures des coefficients électro-optiques	72
3.5	Réalisation d'une antenne électro-optique	74
3.6	Bilan	79

Ce chapitre concerne la mise en forme du matériau électro-optique d'étude fourni par le LSO¹, ainsi que la caractérisation de ses propriétés optiques et micro-ondes. En préambule, nous présenterons la structure chimique et la voie de synthèse de ce polymère. Puis, nous étudierons son dépôt en couches minces par des procédés de dépôt chimique en solution. La stabilité de sa réponse non linéaire quadratique sera alors étudiée par génération de seconde harmonique. Nous poursuivrons ensuite l'étude des propriétés optiques du matériau par la mesure des indices de réfraction par spectroscopie M-lines (aux longueurs d'onde télécoms) dans un premier temps, puis par la mesure des coefficients électro-optiques par une méthode de simple réflexion. Enfin, le polymère d'étude sera intégré dans une structure d'antenne électro-optique destinée à démontrer sa capacité à convertir une information portée par une onde hyperfréquence vers une onde optique.

3.1 Description du polymère électro-optique d'étude

Afin de disposer rapidement d'un polymère à propriétés électro-optiques et de mettre en route le projet « Photonique Micro-ondes », il a été décidé par les acteurs du projet d'utiliser un polymère connu qui constituerait le matériau électro-optique d'étude. Le choix s'est porté sur le polymère PGMA-DR1 (PIII) qui est un polymère électro-optique greffé réticulable (figure 3.1). Ce matériau avait initialement été mis au point par Franck Foll au cours d'une thèse dirigée par le Pr. Bernard Boutevin à l'Université de Montpellier en collaboration avec le Dr. Dominique Bosc [97, 115, 116].

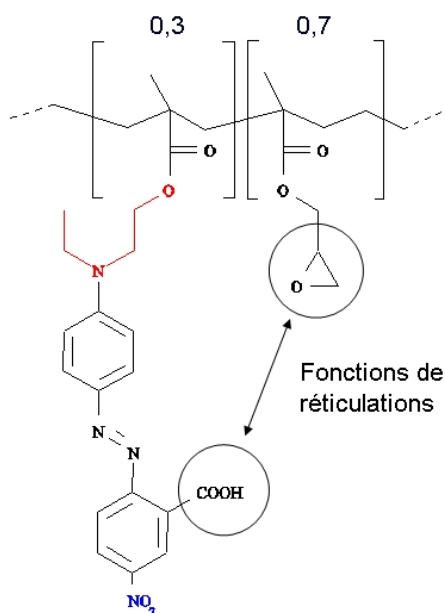


FIG. 3.1 – Polymère d'étude PGMA-DR1 (PIII)

¹Laboratoire de Synthèse Organique, UMR CNRS 6513.

Le polymère PIII est composé d'un chromophore de type DR1 fonctionnalisé par un groupe acide carboxylique sur le noyau nitrophényle. Ce chromophore est copolymérisé dans une matrice de type méthacrylate avec le méthacrylate de glycidyle (GMA). L'originalité de ce polymère repose sur une stratégie ingénieuse qui permet de stabiliser l'organisation des chromophores après leur orientation sous champ. En effet, à une température de l'ordre de 140°C , une réaction de réticulation est déclenchée, correspondant à l'ouverture des fonctions époxydes par l'acide carboxylique comme illustré sur la figure (3.2).

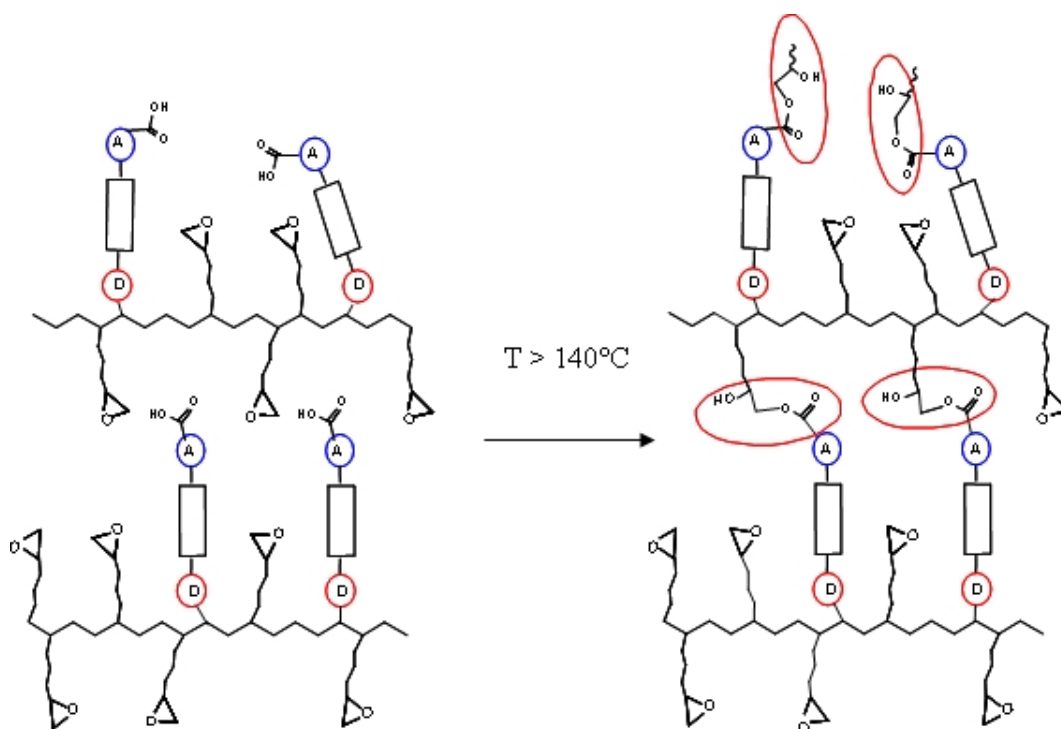


FIG. 3.2 – Mécanisme de réticulation du polymère PIII

Les chaînes de polymère vont ainsi établir des liaisons covalentes supplémentaires entre 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 le maintien de l'orientation.

La synthèse du polymère PIII (figure 3.1), à l'échelle d'une dizaine de grammes, a été mise en place au LSO lors de la thèse de Cyrille Monnereau [117, 118] et optimisée par la suite par Annabelle Scarpaci et Marjorie Severac.

La voie de synthèse du monomère PIII repose sur deux étapes représentées sur la figure (3.3). La première consiste à insérer une fonction polymérisable méthacrylate sur un composé de *N*-éthyl-*N*-hydroxyéthylaniline qui s'effectue par l'addition de chlorure de méthacryloyle en présence de triéthylamine. La seconde permet d'obtenir le monomère **3** par diazotation du composé **2** en présence de sel de diazonium **1**. Ce dernier est au préalable formé par action du nitrite de sodium en milieu acide 2-amino-5-nitrobenzoïque commercial.

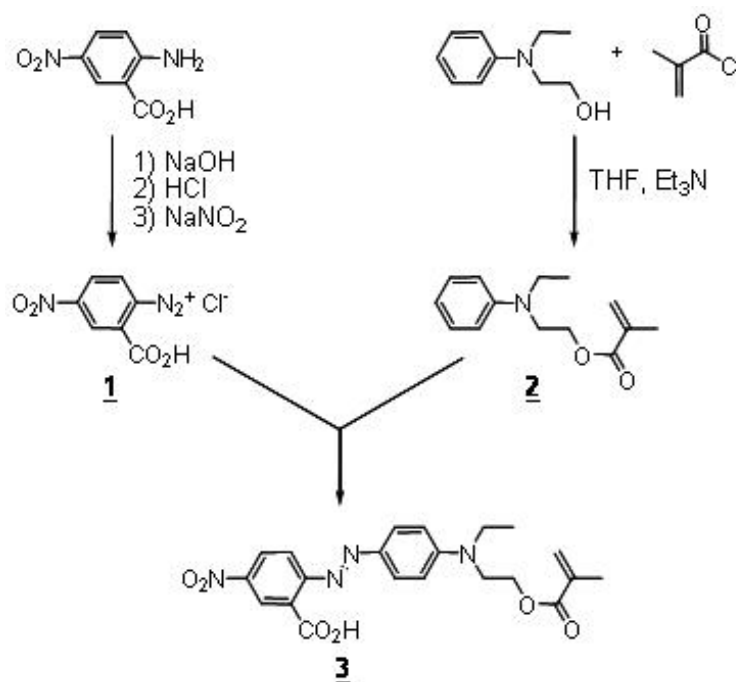


FIG. 3.3 – Voie de synthèse du monomère PIII

Le polymère PIII est finalement obtenu par une réaction de co-polymérisation avec du méthacrylate de glycidyle (GMA) dans un ratio molaire 3/7 (figure 3.4).

Le processus de polymérisation radicalaire est initié par le chauffage des composés dissouts dans du tétrahydrofurane (THF) en présence d'azobisisobutyronitrile (AIBN). A l'issue des étapes de synthèse et de polymérisation, le polymère PIII se présente sous la forme d'une poudre.

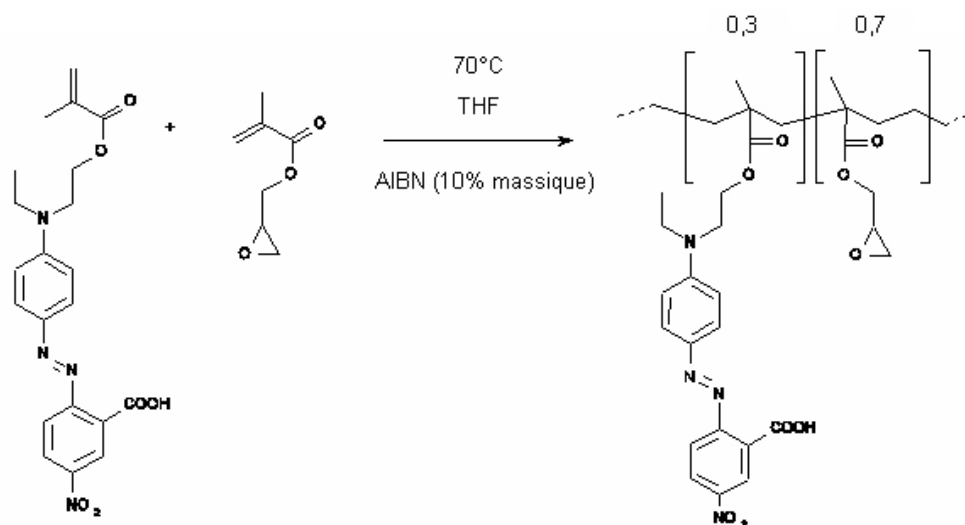


FIG. 3.4 – Étape de polymérisation du PIH/PII

3.2 Étude des paramètres de dépôt en couches minces

Une fois synthétisé, le polymère est mis sous forme de couches minces par des procédés de dépôt chimique en solution. Dans les paragraphes suivants, nous allons étudier ces procédés afin d'obtenir des films de PIH ayant une qualité de surface et une épaisseur suffisante pour permettre la caractérisation optique du matériau. Dans le même temps, l'épaisseur des films obtenus doit être compatible avec les conditions d'injection, par la tranche des films, d'une onde lumineuse issue d'une fibre optique en vue de la réalisation de structures guidantes. À noter que les travaux qui suivent sont réalisés en salle blanche afin d'éviter la présence de particules pouvant nuire à la qualité optique du matériau.

Préalablement à son dépôt en couches minces par trempage ou centrifugation, le polymère PIH, initialement synthétisé sous forme de poudre par le LSO, est mis en solution dans du 1,1,2-trichloroéthane. Ce solvant organique permet d'atteindre une concentration saturante de 140 g/L et présente un point d'ébullition de l'ordre de 100°C. La solution est homogénéisée par agitation magnétique et filtrée à travers une membrane en téflon de porosité 0,45 μm .

3.2.1 Dépôts par trempage

Le *dip-coater* utilisé permet de contrôler la vitesse de tirage du substrat hors du bain de polymère. Une étude réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB), visant à contrôler l'épaisseur des films obtenus sur substrat de verre, a été réalisée en faisant varier la vitesse de tirage du substrat dans une gamme de 5 à 80 mm/min (figure 3.5). Du fait du temps important nécessaire pour la synthèse du PIII, nous avons dans un premier temps effectué une étude avec du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dopé avec du *disperse red one* (DR1) commercial.

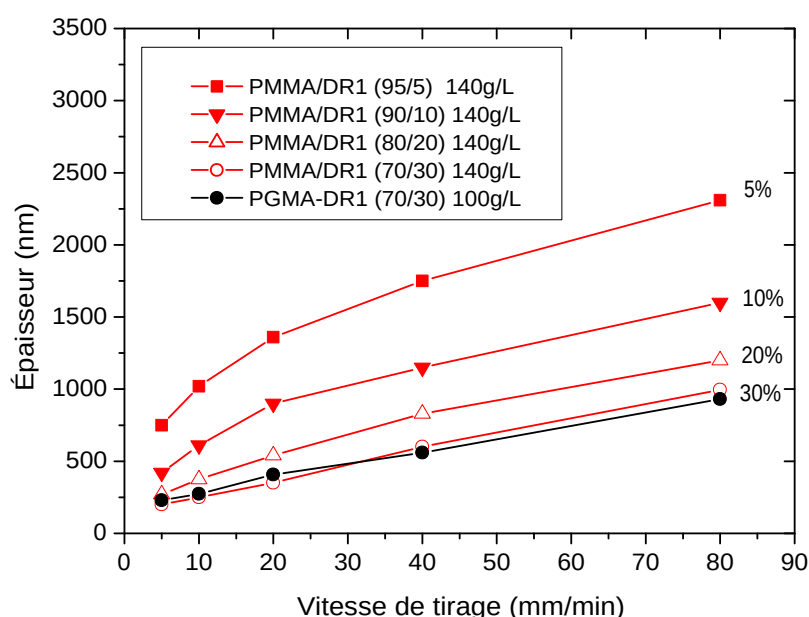


FIG. 3.5 – Évolution de l'épaisseur de films de polymère en fonction de la vitesse de tirage pour du PMMA avec différents dopages en DR1, ainsi que pour du PGMA-DR1(PIII)

On constate que l'épaisseur des films augmente avec la vitesse de tirage, ce qui provient du fait que l'écoulement de la solution sur le substrat est favorisé par une lente remontée de ce dernier hors du bain de polymère. Un deuxième constat est que l'épaisseur du film obtenue est d'autant plus faible que les solutions contiennent du DR1. En effet, le chromophore joue le rôle d'un fluidifiant dans le système PMMA dopé DR1 du fait d'une masse moléculaire moyenne plus faible que celle de la matrice, contribuant ainsi à diminuer la viscosité de la solution. Cependant, dans des systèmes greffés (cas du PIII), ce comportement n'est pas le même ; la masse moléculaire du

matériau augmente d'autant plus qu'il y a de chromophores greffés sur la matrice, augmentant d'autant la viscosité du matériau en solution. On observe ainsi que la viscosité du PGMA greffé DR1 (PIII) dilué à 100 g/L dans le trichloroéthane est comparable à celle d'une solution à 140 g/L de PMMA dopé à 30% (en poids) en DR1, puisque ces deux solutions conduisent à des films monocouches d'épaisseurs similaires pour les différentes vitesses de tirage étudiées. Des films monocouches d'une épaisseur d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ sont par exemple obtenus pour une vitesse de tirage de 80 mm/min (figure 3.6).

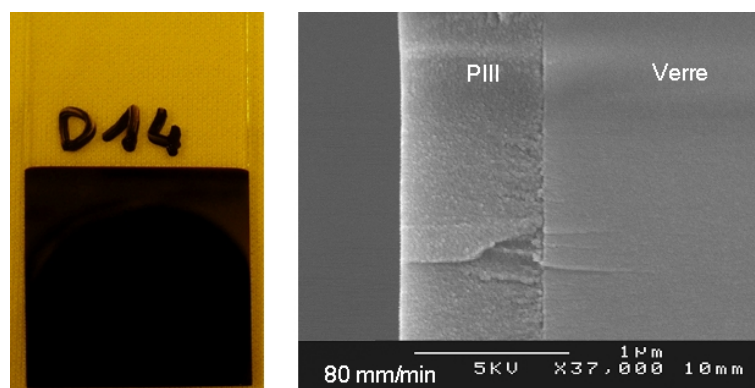


FIG. 3.6 – Photographie de la surface et image MEB de la tranche d'un film de PIII déposé par trempage, à partir d'une solution de 100 g/L et avec une vitesse de tirage de 80 mm/min

La qualité de surface des films obtenus et leurs épaisseurs semblent tout à fait satisfaisantes pour les différentes caractérisations optiques du matériau. Cependant, conformément à ce que nous avons évoqué au chapitre I (cf. § 1.2.3), une épaisseur de $1\text{ }\mu\text{m}$ n'est pas suffisante en vue d'une injection par la tranche du film d'une onde lumineuse issue d'une fibre optique.

Afin d'augmenter l'épaisseur des films, la possibilité d'un procédé multicouche, basé sur le dépôt successif de couches par le trempage du substrat dans un bain de polymère à concentration saturée (140 g/L) a été étudiée. Les épaisseurs de films de PMMA/DR1 (10% et 30%) obtenus par ce procédé, pour une vitesse de tirage de 80 mm/min, sont présentées sur la figure (3.7).

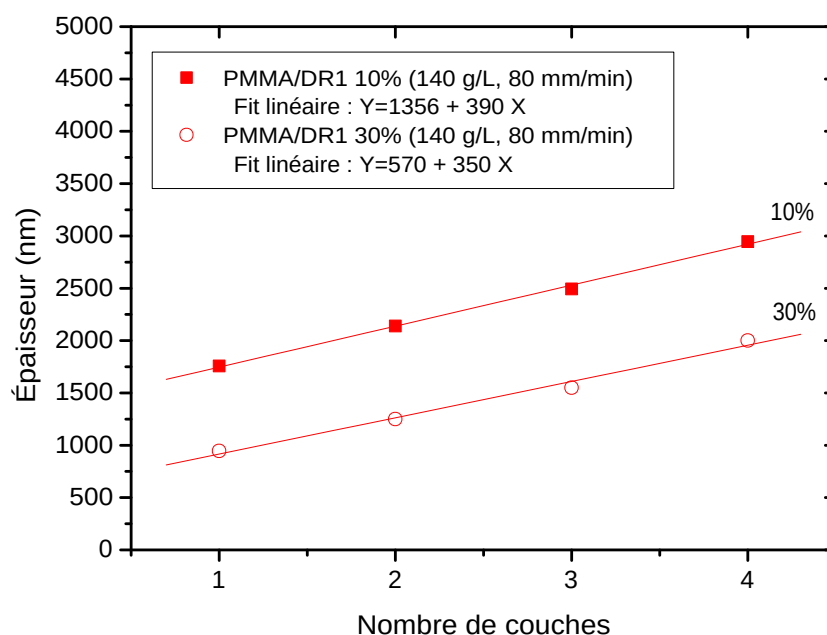


FIG. 3.7 – Évolution de l'épaisseur de films de polymère en fonction du nombre de couches déposées par trempage pour du PMMA/DR1 de différents rapports

Malgré la concentration saturante des solutions, les épaisseurs des films multicouches ne sont pas des multiples de l'épaisseur d'une monocouche. Nous pouvons donc en conclure qu'il y a une dissolution partielle de la couche précédemment déposée lors de chaque nouveau trempage du substrat dans le bain de polymère. La relation linéaire obtenue pour chacune des courbes indique que cette dissolution reste sensiblement la même pour chaque couche et que l'épaisseur supplémentaire déposée est de l'ordre de 400 nm.

A l'issue de ces résultats, nous avons étudié les dépôts à la tournette moins gourmand en matériau PIII car ne nécessitant pas la constitution d'un bain de polymère.

3.2.2 Dépôts par centrifugation

Dans ce procédé, le polymère est dispensé sur un substrat et étalé par centrifugation. Une étude de l'influence de la vitesse de rotation du substrat sur l'épaisseur des films de PIII a été effectuée à partir d'images MEB de la tranche des échantillons. Cette étude a été réalisée pour une solution saturée dispensée sur des substrats de verre de $25 \times 25 \text{ mm}^2$, avec des vitesses d'étalement comprises entre 600 et 1800 tr/min pour un temps d'étalement de 30 s. Les résultats présentés sur la figure (3.8) sont issus de la moyenne des épaisseurs mesurées sur plusieurs films déposés dans les mêmes conditions.

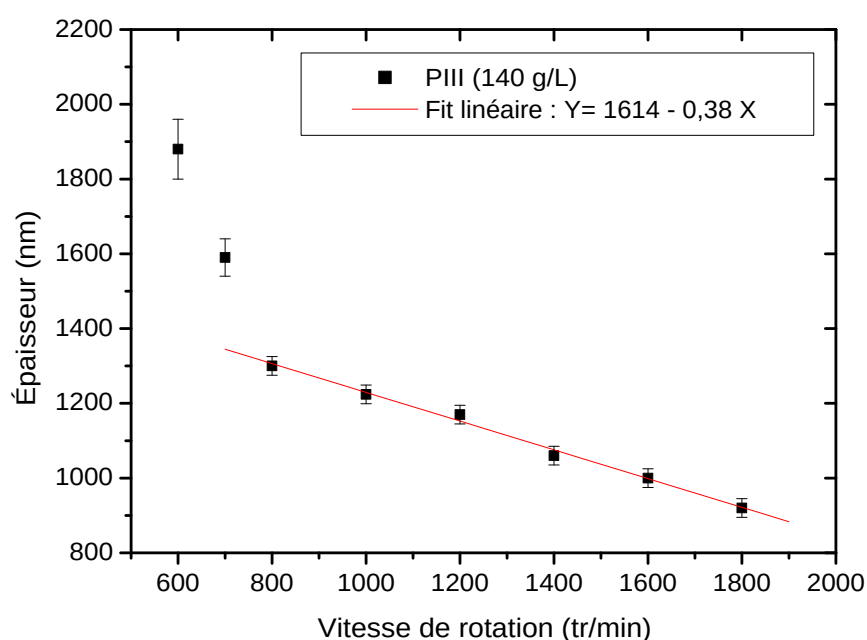


FIG. 3.8 – Évolution de l'épaisseur de films de polymère PIII déposés à la tournette en fonction de la vitesse de rotation du substrat

On constate qu'à partir de 800 tr/min il existe une relation linéaire entre la vitesse d'étalement de la solution et l'épaisseur des films obtenus. De plus, on observe pour des vitesses d'étalement inférieures à 800 tr/min une moins bonne reproductibilité. Ainsi, l'épaisseur maximale d'un film monocouche de PIII qu'il est possible d'atteindre avec une bonne reproductibilité est de l'ordre de $1,3 \mu\text{m}$. De manière à obtenir des films plus épais, nous avons développé une technique multicouche basée sur un processus répétitif de dépôt et réticulation de monocouche de PIII.

La réticulation de chaque monocouche est effectuée après son dépôt à 180°C pendant 10 min. La figure (3.9) présente les épaisseurs de films multicouches obtenus pour une vitesse de centrifugation de 800 tr/min.

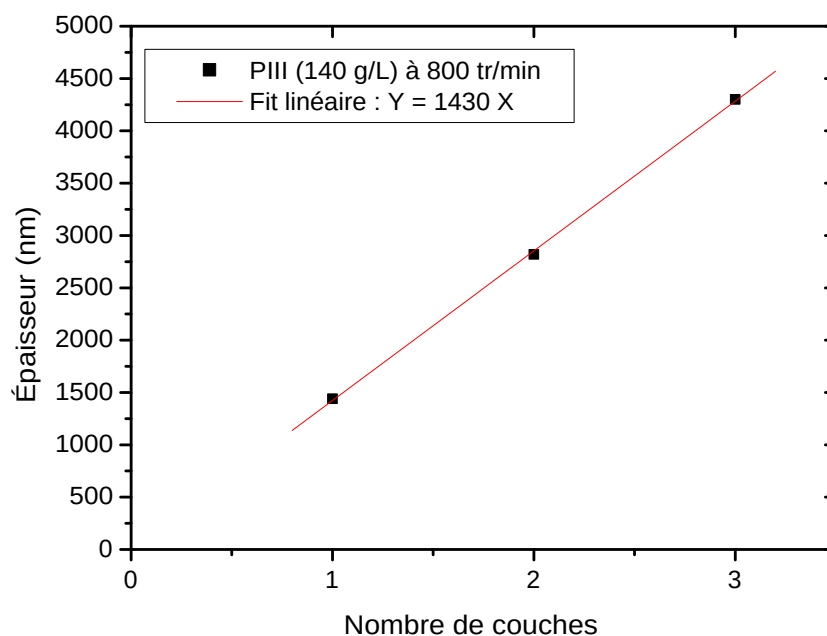


FIG. 3.9 – Évolution de l'épaisseur de films de PIII en fonction du nombre de couches déposées à la tournette

On constate que l'épaisseur des films est bien un multiple du nombre de couches déposées. La réticulation successive des monocouches de PIII permet d'éviter le phénomène de dissolution partielle observé lors de l'étude multicouche sans réticulation effectuée par trempage, on obtient ainsi des films bicouches de l'ordre de 3 μm . À noter que les structures multicouches ne semblent pas présenter d'interface visible entre les différentes monocouches de PIII, comme en témoigne l'image MEB présentée sur la figure (3.10).

Ce procédé de dépôt à la tournette multicouche avec réticulation semble tout à fait adapté pour obtenir de manière simple et peu gourmande en produit des films de plusieurs micromètres d'épaisseur en vue du couplage par la tranche d'une onde lumineuse issue d'une fibre optique. Dans ces conditions, la mise en œuvre de guides d'onde canaux en PIII par gravure sèche à partir de ces structures multicouches peut être envisagée.

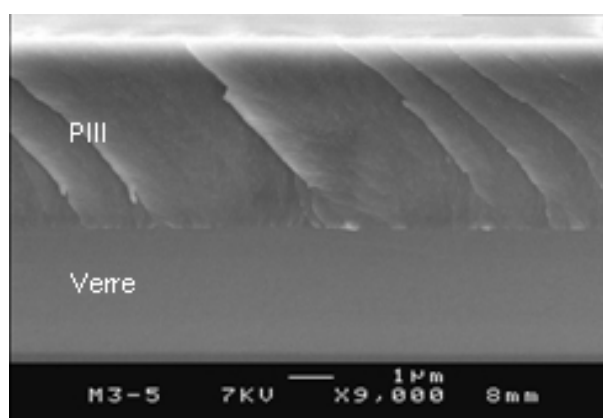


FIG. 3.10 – Image MEB de la tranche d'un film comportant 3 couches de PIII obtenu par dépôt à la tournette et le procédé de dépôt multicouche

Cependant, les dépôts en couches minces par trempage et centrifugation conduisent, à priori, à une orientation aléatoire des chaînes de polymères sur le substrat. Le matériau présente alors une activité électro-optique quadratique macroscopique nulle. Ainsi, avant d'étudier la segmentation du PIII en structure guidante bidimensionnelle, que nous aborderons au chapitre 4, les chromophores doivent être orientés afin de rendre le matériau actif en ONL du second ordre.

3.3 Étude de l'activité optique non linéaire quadratique

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter le dispositif d'orientation des chromophores et étudier la réponse non linéaire du second ordre du PIII par génération de seconde harmonique, ainsi que la stabilité des signaux obtenus. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Gildas Tellier de l'équipe Photonique et Communications de l'IREENA, qui a développé les dispositifs de *poling* et de génération de seconde harmonique utilisés dans les études qui suivront. Ces études ayant déjà fait l'objet pour la plupart de publications, nous rappellerons au besoin les références dont sont issus ces résultats.

3.3.1 Description du dispositif de *poling*

Le dispositif d'orientation des chromophores utilisé au laboratoire est basé sur un *poling* par effet couronne, représenté sur la figure (3.11). L'effet couronne, comme nous l'avons vu précédemment (cf. § 2.3.2), consiste à orienter les chromophores par l'intermédiaire d'ions positifs déposés à la surface du matériau et issus d'une pointe portée à un potentiel statique de quelques kV.

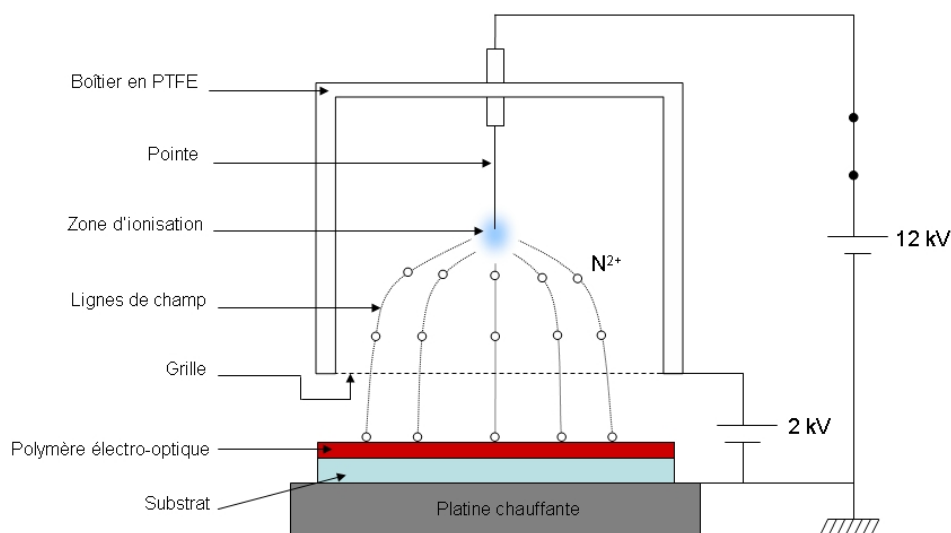


FIG. 3.11 – Schéma du dispositif de *poling* par effet couronne à géométrie triode

Le dispositif de *poling* est en géométrie triode, c'est à dire qu'il est en plus équipé d'une grille d'une grande transparence (fils de $30\ \mu\text{m}$ de diamètre, distants de $500\ \mu\text{m}$), placée entre la pointe et une platine chauffante (reliée à la masse), sur laquelle est appliqué un potentiel statique de quelques kV. Cette géométrie permet d'homogénéiser la répartition des ions sur la surface de l'échantillon de manière à obtenir une orientation uniforme des chromophores. Pour des tensions de 12 kV et 2 kV, respectivement appliquées sur la pointe et la grille avec une distance pointe-grille de 2 cm et une distance grille-platine de 0,5 cm, on obtient une uniformité de l'orientation de l'ordre de 80% sur la surface d'un échantillon de PIII de $25 \times 25\ \text{mm}^2$ [22]. Ce résultat est obtenu à l'issue d'un cycle thermique à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du matériau, pendant lequel les chromophores s'orientent suivant une direction perpendiculaire au substrat. Cette orientation est ensuite stabilisée par l'activation des fonctions de réticulations du PIII.

Le cycle thermique d'orientation des chromophores et de réticulation du matériau est présenté sur la figure (3.12).

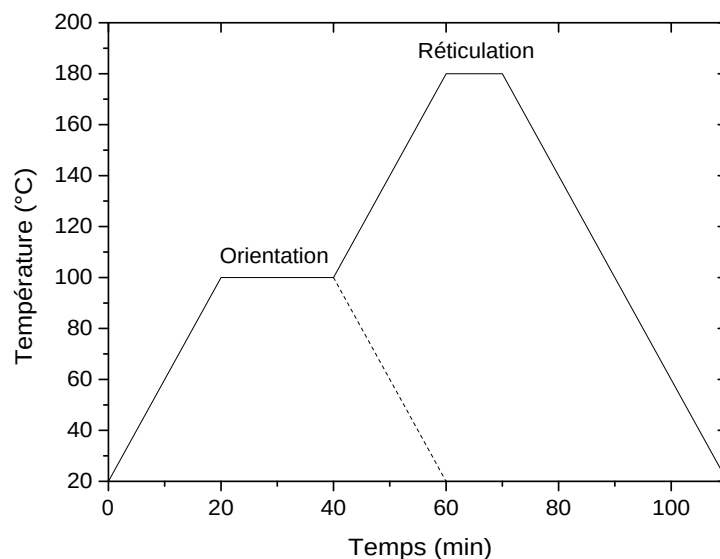


FIG. 3.12 – Cycle thermique de la platine chauffante lors de l'orientation et de la réticulation du PIII

Il s'agit d'abord de porter en 20 min la platine chauffante à la température de 100°C, environ 20°C supérieure à la T_g du PIII, et de la maintenir à cette valeur pendant 20 min afin de permettre aux chromophores de s'orienter sous l'effet du champ électrique. La platine est ensuite portée en 20 min à 180°C, et y est maintenue pendant 10 min de manière à initier et compléter la réaction de réticulation du matériau, toujours sous flux d'ions. A noter que lors de la réalisation de films multicouches de PIII, chaque monocouche doit être orientée et réticulée.

3.3.2 Orientation des chromophores

Comme nous l'avons décrit au chapitre II (cf. § 2.4.1), la qualité et la stabilité de l'orientation des chromophores peuvent être caractérisées par génération de seconde harmonique (SHG). Cette méthode consiste à mesurer l'intensité de seconde harmonique (I_{2w}) générée par un matériau électro-optique non centrosymétrique en fonction de l'angle d'incidence de l'onde fondamentale, lors de son illumination par une onde laser de pulsation w .

La figure (3.13) présente les courbes de SHG d'un film monocouche de PIII avant et après un cycle d'orientation à 100°C. L'orientation du film a été effectuée en utilisant les paramètres de tensions et de distances définis précédemment.

La configuration d'analyse est celle d'un échantillon illuminé par une onde fondamentale à 1064 nm polarisée p (parallèlement au plan d'incidence) et une mesure du signal de SHG à 532 nm également suivant une polarisation p .

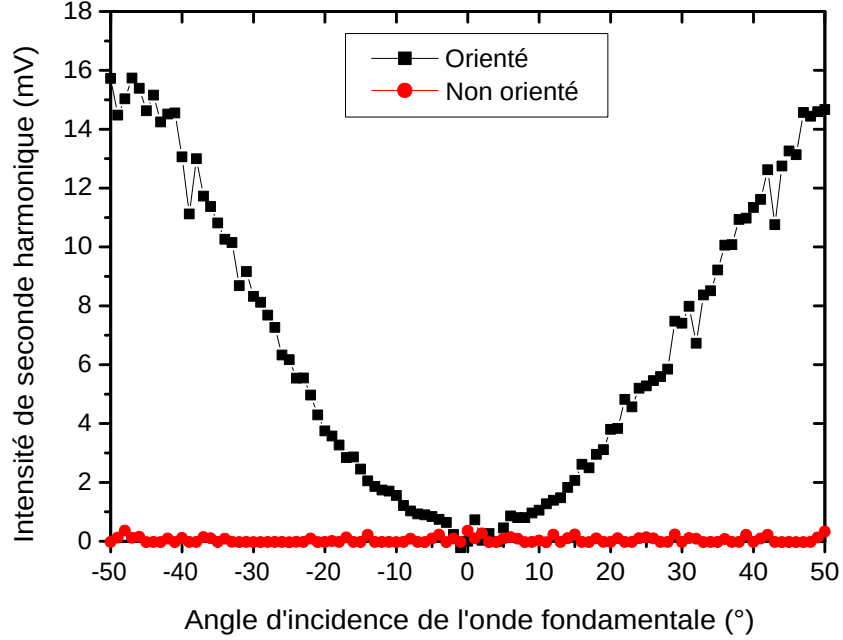


FIG. 3.13 – Intensité de seconde harmonique mesurée sur un film de PIII avant et après un cycle d'orientation [119]

On observe une absence de signal de SHG sur l'échantillon non orienté, du fait d'une orientation aléatoire des chromophores dans la couche mince, conduisant ainsi à une susceptibilité quadratique effective nulle. Par contre, on constate que l'échantillon orienté présente une réponse non linéaire du second ordre. À noter l'absence de franges de Makers couramment observées sur des cristaux non linéaires (cas du niobate de lithium). Ceci s'explique par la faible épaisseur des films de polymère (comparativement à celle d'un cristal), ainsi que par la plage angulaire d'analyse, qui ne permettent pas d'observer de phénomène d'accord de phase. Dans ces conditions, on observe que l'intensité de seconde harmonique est d'autant plus importante que l'angle d'incidence de l'onde fondamentale est grand. Ce qui s'explique par le fait que les chromophores sont orientés perpendiculairement au substrat et que l'onde fondamentale est polarisée p . Dans cette configuration, la projection du champ électrique de l'onde pompe sur l'axe optique du matériau, et donc la réponse non linéaire de celui-ci, est d'autant plus importante que l'angle entre le plan d'incidence de l'onde fondamentale et le plan du substrat augmente.

3.3.3 Réticulation du matériau

La stabilité de l'orientation des chromophores constitue la faiblesse des systèmes de polymères à basse T_g (cas du PIII). Cette stabilité est liée à la relaxation des chromophores orientés qui finissent par retourner dans leur configuration aléatoire d'origine. Afin d'illustrer ce phénomène de relaxation, nous avons soumis un échantillon orienté à un second cycle thermique (100°C pendant 20 min) sans appliquer de potentiel, de manière à réaliser un cycle de désorientation. Les courbes de SHG obtenues avant et après ce cycle de désorientation sont présentées sur la figure (3.14).

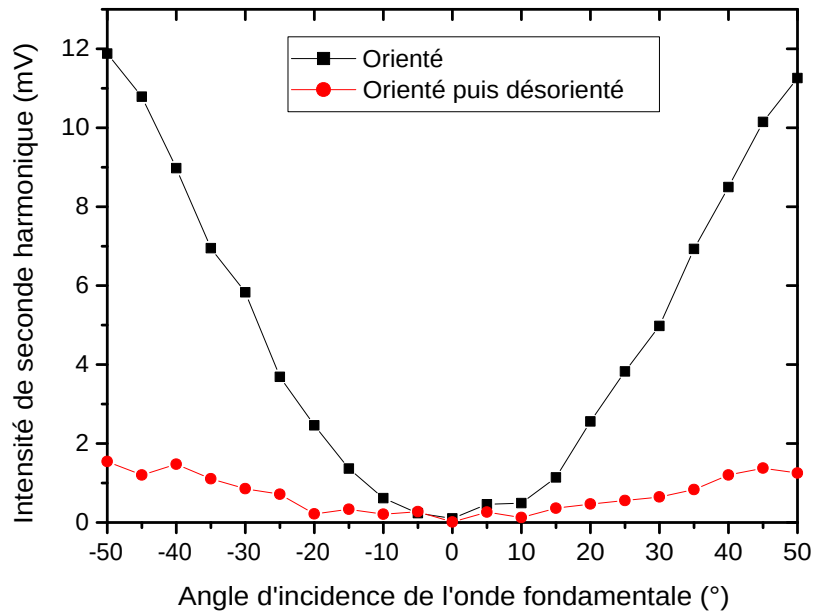


FIG. 3.14 – Intensité de seconde harmonique mesurée sur un échantillon orienté puis désorienté pendant 20 min à 100°C [119]

On observe une perte quasi totale du signal de seconde harmonique à l'issu du cycle de désorientation. Cette chute est de l'ordre de 90% pour un angle d'incidence de 50° par exemple. En chauffant le matériau à une température supérieure à la T_g du polymère, la mobilité des chromophores augmente du fait de l'agitation thermique permettant au matériau de diminuer son entropie par le retour des chromophores dans une configuration aléatoire. La relaxation s'accompagne d'une chute de la susceptibilité quadratique du matériau.

Les fonctions de réticulation du PIII ont pour rôle de faire obstacle à cette relaxation des chromophores. Afin de vérifier l'intérêt de ces fonctions, nous avons soumis un échantillon orienté et réticulé (suivant le cycle thermique de la figure 3.12) à un cycle de désorientation similaire à celui de l'étude précédente. La figure (3.15) présente les intensités de seconde harmonique obtenues avant et après le cycle de désorientation.

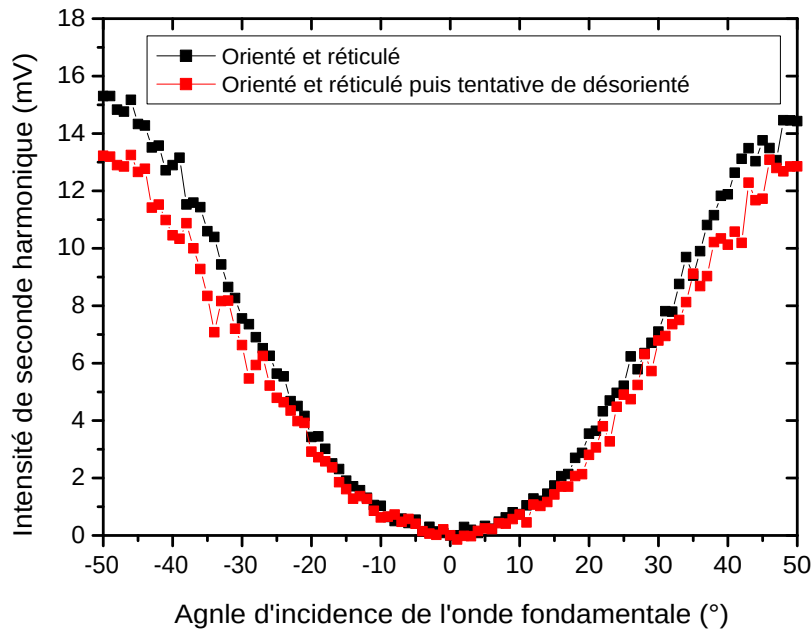


FIG. 3.15 – Intensité de seconde harmonique d'un film de PIII mesurée à l'issue du procédé de *poling* et après une tentative de désorientation [119]

L'état d'orientation de l'échantillon orienté et réticulé est quasiment le même avant et après le cycle de désorientation. Les fonctions de réticulation ont donc permis de stabiliser le matériau dans sa configuration anisotrope en figeant les chromophores. Cette stabilité thermique de l'anisotropie optique du matériau est un paramètre indispensable en vue de la réalisation de structures guidantes par photolithographie, mettant en œuvre des procédés lors desquels le polymère est exposé à des températures de l'ordre d'une centaine de degrés.

3.3.4 Vieillissement du matériau

Au-delà de la stabilité thermique du matériau, indispensable pour la réalisation de composants optoélectroniques, l'un des enjeux les plus importants dans le domaine des matériaux organiques pour l'ONL est la tenue des propriétés électro-optiques dans le temps. Aussi, nous avons cherché à étudier la stabilité temporelle de la réponse non linéaire du second ordre du polymère, par l'étude de la tenue de l'orientation des chromophores lors de tests de vieillissement. Pour cela, deux échantillons ont été orientés et réticulés puis vieillis, l'un en étuve à 80°C et l'autre à température ambiante. Les signaux de seconde harmonique ont été régulièrement mesurés dans une même configuration d'analyse (polarisation, angle de mesure et puissance incidente). La figure (3.16) présente les résultats obtenus en fonction du temps.

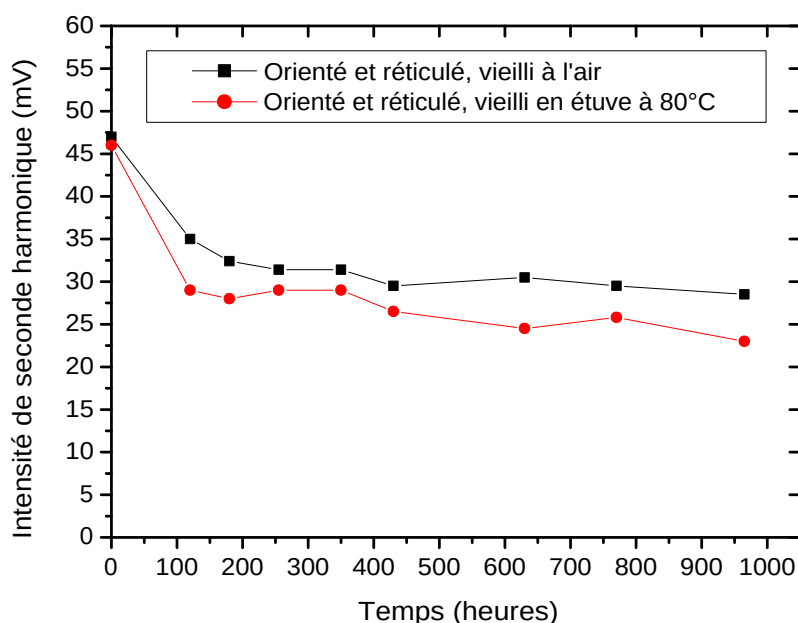


FIG. 3.16 – Évolution de l'intensité de seconde harmonique mesurée en fonction du temps [119]

Après une première période d'environ 200 heures pendant laquelle une désorientation partielle de l'ordre de 40% est observée, les deux échantillons orientés et réticulés gardent une activité optique non linéaire quadratique relativement stable. Cette observation est confirmée par la figure (3.17), sur laquelle sont présentées deux mesures de SHG effectuées sur un même échantillon après un an d'intervalle.

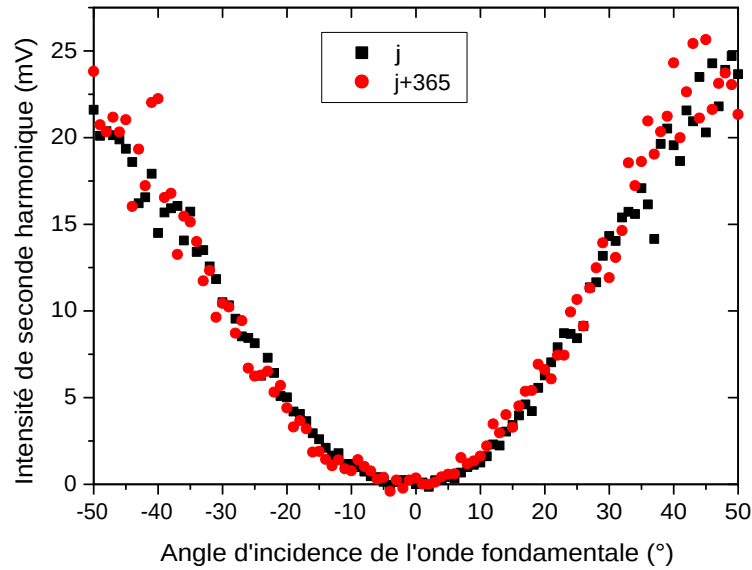


FIG. 3.17 – Comparaison entre deux mesures de SHG réalisées sur un même échantillon avec un an d'écart [120]

La première mesure de SHG a été effectuée après la période de désorientation partielle observée sur la figure (3.16). On note à la vue de cette figure qu'un an après avoir été orienté l'échantillon a gardé son orientation. On peut donc conclure que les fonctions de réticulation du matériau PIII permettent de figer de manière relativement stable l'orientation des chromophores par rapport à un système non réticulé.

3.4 Étude des propriétés optiques et électro-optiques

En prévision de la réalisation d'un modulateur électro-optique intégré, les propriétés optiques du polymère PIII ont été caractérisées par la mesure des indices de réfraction et des coefficients électro-optiques du matériau aux longueurs d'onde télécoms. Ce travail nous permettra par la suite de dimensionner une structure guidante monomode à base de PIII (chapitre 4).

3.4.1 Mesures des indices de réfraction

Ne disposant pas d'outil de mesure d'indices de réfraction dans le proche infrarouge au laboratoire, nous avons réalisé des analyses par spectroscopie M-lines en collaboration avec Julien Cardin, lors de son séjour post-doctoral au *Royal Institut of Technology* de Stockholm, qui disposait d'un équipement commercial de type Métricon.

La spectroscopie M-Lines repose sur le couplage de modes guidés dans une couche mince, par l'intermédiaire d'un prisme et pour des angles d'incidences particuliers du faisceau laser (angles synchrones). Pour mettre en œuvre cette technique d'analyse, les couches minces doivent constituer, avec leur substrat et leur superstrat (air), une structure de guide d'onde plan multimode. En effet, au moins deux modes guidés sont nécessaires pour permettre la résolution de l'équation de dispersion du mode considéré (équations 1.30 ou 1.31), ceci à partir de l'indice effectif des modes guidés obtenus à l'aide des angles synchrones (équation 2.6). Dans ces conditions, on peut remonter à l'indice et à l'épaisseur de la couche guidante.

Afin de réaliser une telle structure multimode, nous avons déposé des films multicouches de PIII sur silicium (figure 3.18). L'épaisseur de l'ordre de $2,7\ \mu\text{m}$ du film de polymère, ainsi que l'écart d'indice entre le matériau organique et le silicium ($n_{Si} = 3,4$), assurent l'obtention d'une structure multimode aux longueurs d'onde de 1300 nm et 1550 nm utilisées pour les analyses.

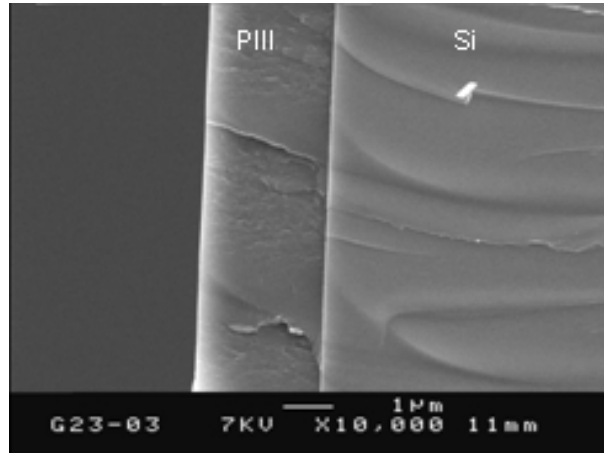


FIG. 3.18 – Image MEB de la tranche d'une structure de guide plan, à base de bicouche de PIII déposé sur silicium, utilisée pour la mesure des indices de réfraction par spectroscopie M-lines

Des exemples de spectres M-lines, réalisés en mode TE à partir d'une telle structure sont présentés sur la figure (3.19).

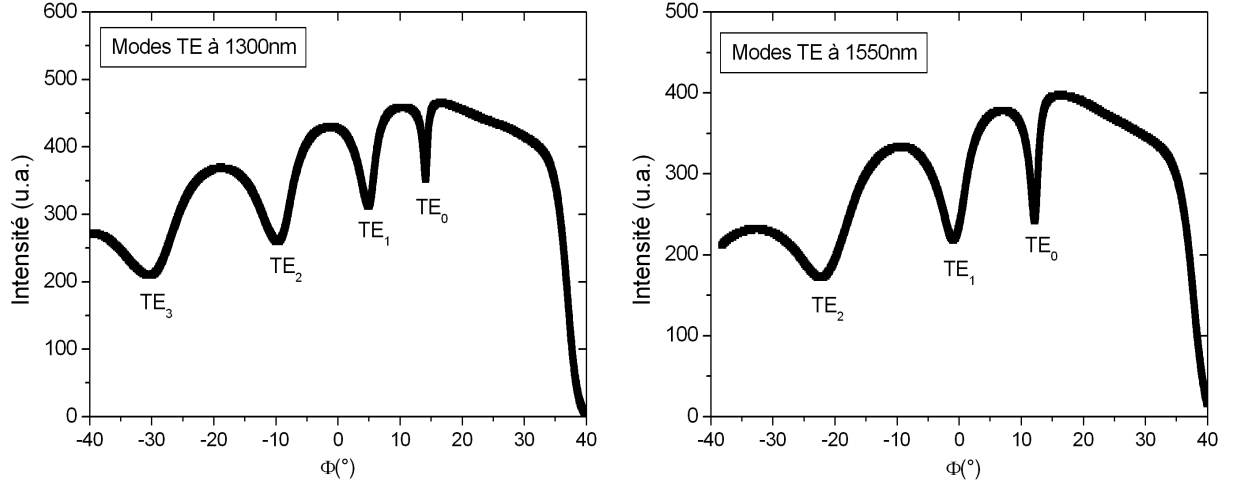


FIG. 3.19 – Spectres M-lines en mode TE d'un film de PIII, pour une analyse réalisée à 1300 nm et 1550 nm

La chute de signal observée sur chacun des spectres pour des angles supérieurs à 20° est liée à la limite de détection angulaire de l'appareil. Par contre, les différentes chutes d'intensité observées dans la plage allant de -40° à 20° correspondent à l'excitation de modes guidés dans le film de polymère et les minima respectifs indiquent la position des angles synchrones. On constate ainsi qu'il y a 4 modes guidés à 1300 nm et seulement 3 modes guidés à 1550 nm. L'épaisseur de coupure du 4^e mode, à la longueur d'onde de 1550 nm, est donc supérieure à $2,7 \mu\text{m}$. La position des angles synchrones nous a permis d'étudier l'indice de réfraction de films de PIII orientés et réticulés ou simplement réticulés, ceci pour différents lots de synthèse aux longueurs d'onde télécoms. Le tableau (3.1) récapitule la moyenne des résultats obtenus en mode TE sur des films issus des différents lots. A noter que l'écart type entre les mesures est inférieure ou égale à 1.10^{-3} .

TAB. 3.1 – Indices de réfraction en mode TE du PIII à 1300 nm et 1550 nm, pour des films de PIII orientés et réticulés ou simplement réticulés

Longueur d'onde (nm)	Lot A		Lot B	Lot C	
	Réticulé	Orienté et Réticulé		Réticulé	Orienté et Réticulé
1300	1,627	1,605	1,656	1,621	1,601
1550	1,621	1,601	1,649	1,613	1,596

Suivant le lot considéré, l'indice de réfraction des films de PIII réticulés (non orientés) est compris entre 1,62 et 1,65, indépendamment de la longueur d'onde d'analyse. Cette dispersion d'indice peut s'expliquer par des différences survenues lors de la synthèse du matériau. En effet, le protocole de synthèse assure une maîtrise du pourcentage de chromophore par rapport à la matrice de l'ordre du pourcent, engendrant une incertitude sur l'indice de réfraction du matériau final du même ordre de grandeur.

De plus, on observe systématiquement une diminution de l'indice de réfraction n_{TE} de l'ordre de 0,02 des films orientés par rapport à ceux non orientés, indépendamment du lot de synthèse et de la longueur d'onde considérée. Un phénomène similaire a été observé lors de l'analyse des échantillons du lot A en mode TM. Mais dans ce cas, les indices de réfraction n_{TM} des films orientés sont légèrement supérieurs à ceux des films non orientés, comme en témoigne les résultats présentés dans le tableau (3.2).

TAB. 3.2 – Indices de réfraction en mode TM du PIII issus du lot A aux longueurs d'onde de 1300 nm et de 1550 nm

Longueur d'onde (nm)	Lot A	
	Réticulé	Orienté et Réticulé
1300	1,628	1,639
1550	1,621	1,627

Cette dissymétrie des indices n_{TE} et n_{TM} des films orientés illustre l'anisotropie optique engendrée lors de l'orientation des chromophores. Suivant le mode TE ou TM d'analyse on sonde un des axes neutres ou l'axe optique du matériau orienté, donnant respectivement accès à l'indice ordinaire n_o ou à l'indice extraordinaire n_e de celui-ci. On constate ainsi que l'indice extraordinaire du PIII est de l'ordre de 1,63 et que son indice ordinaire est de l'ordre de 1,60. Finalement, on peut conclure que la biréfringence du PIII, qui correspond à la différence entre ses indices de réfraction n_{TE} et n_{TM} est de l'ordre de 3.10^{-2} à 1550 nm.

3.4.2 Mesures des coefficients électro-optiques

La mesure des coefficients électro-optiques du PIII a été réalisée en collaboration avec l'équipe Communications Numériques et Radiofréquences (CNRF) de l'IREENA. Le banc de caractérisation électro-optique, développé au laboratoire, est basé sur une méthode de simple réflexion de type Teng et Man [113], dont nous avons déjà exposé le principe précédemment (cf. § 2.4.3). Cette méthode consiste à placer un modulateur de phase (planaire) entre deux polariseurs croisés, comme illustré sur la figure (3.20).

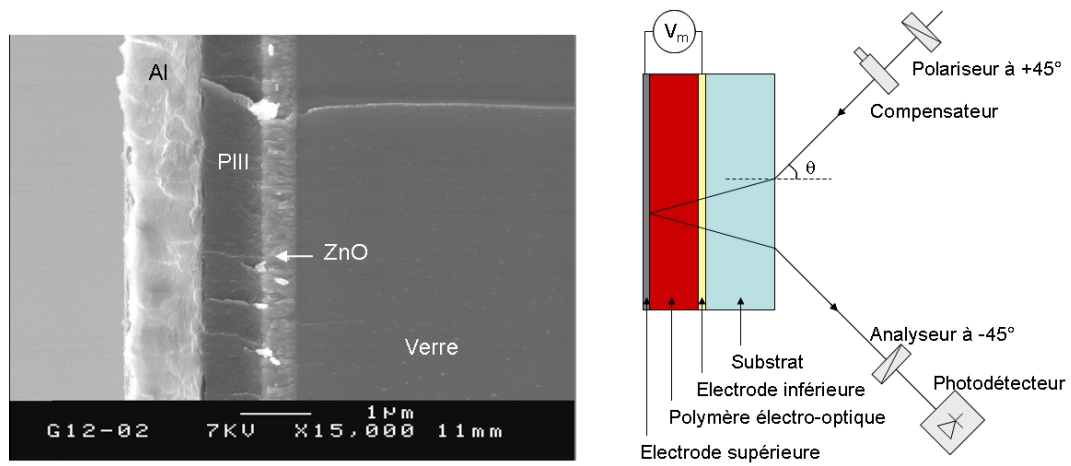


FIG. 3.20 – Image MEB de la tranche d'une structure multicouche destinée à la mesure des coefficients électro-optiques par simple réflexion et schéma du dispositif de mesure

Afin de mettre en œuvre le modulateur, nous avons utilisé une structure multicouche déposée sur substrat de verre et comprenant : une électrode transparente, le polymère électro-optique et une électrode réfléchissante. L'électrode transparente est constituée d'une couche mince de ZnO, présentant une épaisseur de l'ordre de 500 nm pour une résistivité de l'ordre de $50 \Omega/\text{cm}$, déposée par pulvérisation RF magnétron au LAMP². L'électrode réfléchissante est constituée d'une couche d'aluminium d'un micromètre d'épaisseur déposée par évaporation par faisceau d'électrons.

²Laboratoire des Matériaux Photovoltaïques, EA 3825.

La mesure consiste à envoyer, du côté verre, un faisceau laser sur cette structure qui va se réfléchir sur l'électrode d'aluminium. L'onde traversant le matériau électro-optique va ainsi subir un déphasage, par rapport à l'onde incidente, issu à la fois de la biréfringence et de l'effet Pockels. Un compensateur Soleil-Babinet permet ensuite d'annuler le déphasage lié à l'anisotropie du matériau, l'onde ne subit alors plus qu'un déphasage dû à la modulation électro-optique liée à l'application d'un champ électrique sur le polymère par l'intermédiaire des électrodes. La modulation de phase ainsi introduite est enfin convertie en modulation d'amplitude grâce à un analyseur et collectée par une photodiode.

A partir de l'équation (2.9) du chapitre précédent, l'intensité détectée peut être reliée au coefficient électro-optique r_{33} du matériau en considérant :

- l'existence d'un rapport 3 entre les coefficients r_{13} et r_{33} ;
- les réflexions aux interfaces comme négligeables ;
- le matériau isotrope ($n_e = n_o$) ;
- l'indice de réfraction du matériau de 1,6 aux longueurs d'onde d'analyse.

Dans ces conditions, nous avons pu évaluer le coefficient électro-optique r_{33} de films de polymère PIII orientés et réticulés à une valeur de l'ordre de 8 à 7 pm/V respectivement à 1310 nm et 1550 nm. Cependant, une dispersion importante des résultats a été observée suivant les échantillons analysés, vraisemblablement liée au fait que les électrodes ont dû être réalisées hors de la salle blanche. En effet, la moindre poussière située au niveau des interfaces entre les électrodes et le polymère est susceptible d'engendrer une fuite de courant entraînant une erreur sur le coefficient électro-optique mesuré par une surestimation du champ appliqué sur le polymère. Ces valeurs du coefficient électro-optique r_{33} semblent ainsi sous évaluées. De précédentes études, effectuées par Liang sur le PIII, avaient permis d'obtenir des valeurs de r_{33} de l'ordre de 12 pm/V à 1320 nm [115].

3.5 Réalisation d'une antenne électro-optique

A l'issue des différentes caractérisations optiques du PIII, nous avons cherché en collaboration avec l'équipe CNRF de l'IREENA à évaluer sa capacité à convertir une information portée par une onde hyperfréquence en information lumineuse. Pour cela, nous avons intégré le PIII dans une structure d'antenne électro-optique planaire, dont l'architecture est présentée sur la figure (3.21). Ce travail ayant déjà fait l'objet de publications, dans le cadre de la thèse d'Arnaud Gardelein [113], nous présenterons ici une synthèse des résultats obtenus.

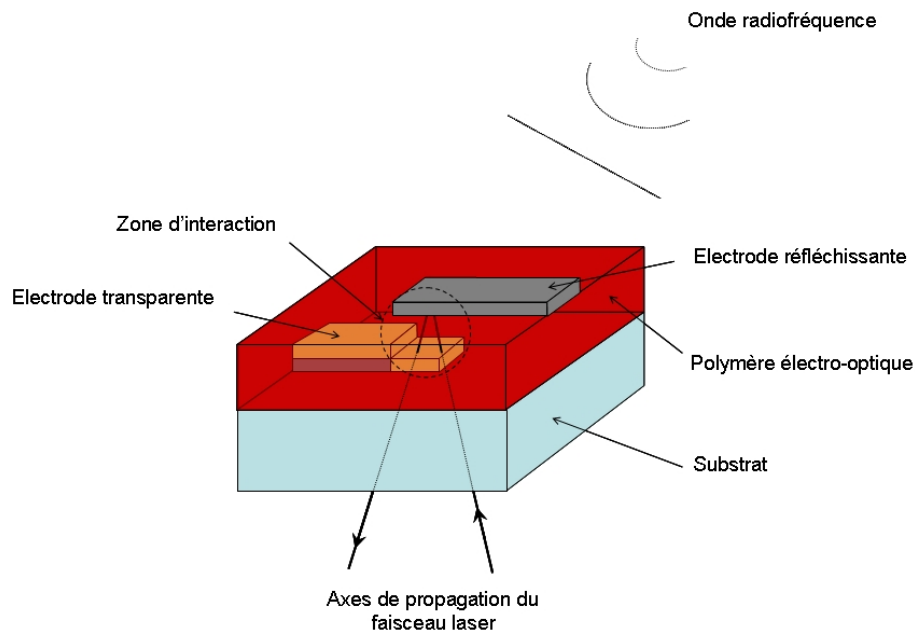


FIG. 3.21 – Structure de l'antenne électro-optique planaire

La structure de l'antenne retenue est basée sur celle utilisée pour la caractérisation électro-optique du polymère par réflexion, mettant en œuvre une électrode réfléchissante en aluminium et une électrode transparente en ZnO. Cependant, le design des électrodes a été adapté afin de concentrer le champ électrique d'une onde radiofréquence sur le polymère. Les électrodes (transparente et réfléchissante) sont pour cela déposées sous la forme de lignes rubans de $500\text{ }\mu\text{m}$ de largeur avec une zone de recouvrement de l'ordre de $300\text{ }\mu\text{m}$, et ont une épaisseur de $1\text{ }\mu\text{m}$. A l'extérieur de la zone d'interaction entre les ondes optique et micro-onde, la ligne de ZnO est renforcée par une ligne d'aluminium (plus conductrice) afin de limiter les pertes résistives. Dans cette configuration, le champ électrique d'une onde radiofréquence incidente de 5 GHz est concentré d'un facteur 3000 sur le polymère [121].

Les dimensions retenues permettent l'utilisation d'un masque mécanique au travers duquel les électrodes ont été déposées. Pour la réalisation d'un premier dispositif de test, cette technique simple évite l'utilisation d'un procédé de photolithographie avec un alignement sur plusieurs niveaux de masquages. Cependant, il en résulte une moins bonne précision. La figure (3.22) présente un substrat de verre de $25 \times 25 \text{ mm}^2$ sur lequel sont intégrées 5 antennes électro-optique à base de polymère PIII déposé à la tournette, ainsi qu'un agrandissement de la zone de recouvrement entre les électrodes inférieure et supérieure.

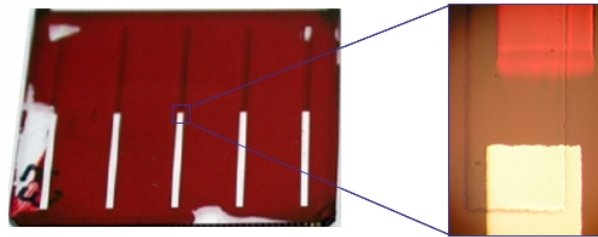


FIG. 3.22 – Photographies de la surface d'un échantillon sur lequel des antennes électro-optiques à base de PIII sont intégrées et d'une zone de recouvrement entre les électrodes transparente et réfléchissante

Les réponses en fréquence et électro-optique de ces structures ont été caractérisées en chambre sourde sur un banc dont la configuration est illustrée sur la figure (3.23).

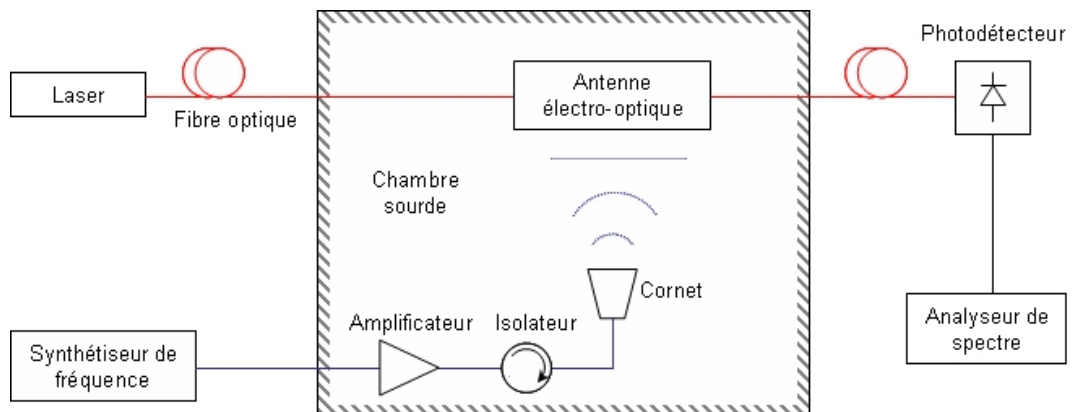


FIG. 3.23 – Configuration du banc de mesure des antennes électro-optiques planaires [113]

Ce banc de mesure opto/micro-onde met en œuvre une antenne émettrice radiofréquence (RF) et une source laser fibrée. L'émission micro-onde est assurée par un synthétiseur de fréquence, suivi d'un amplificateur, d'un isolateur et d'un cornet, permettant de travailler dans la bande 2-6 GHz avec une puissance de +45 dBm. Le cornet de l'antenne RF est placé à 70 cm de l'échantillon, de manière à être dans une zone où l'onde hyperfréquence est assimilable à une onde plane. Le champ électrique de l'onde incidente est alors de 70 V/m. La source optique est, quant à elle, constituée d'une diode laser fibrée d'une puissance de +13 dBm émettant à $1,31 \mu\text{m}$. A l'issue de son trajet dans la couche mince de polymère, l'onde optique est collectée par un photodétecteur et la modulation est visualisée sur un analyseur de spectre dont la résolution est de 1 Hz pour un niveau de bruit de -144 dBm. Afin de limiter la pollution électromagnétique sur les mesures provenant de l'intérieur de la chambre, la source laser ainsi que le photodétecteur et l'analyseur de spectre sont placés à l'extérieur de la chambre.

La réponse spectrale d'une antenne électro-optique planaire à base de PIII dans la bande de mesure est présentée sur la figure (3.24), ceci pour un pas d'analyse de 50 MHz.

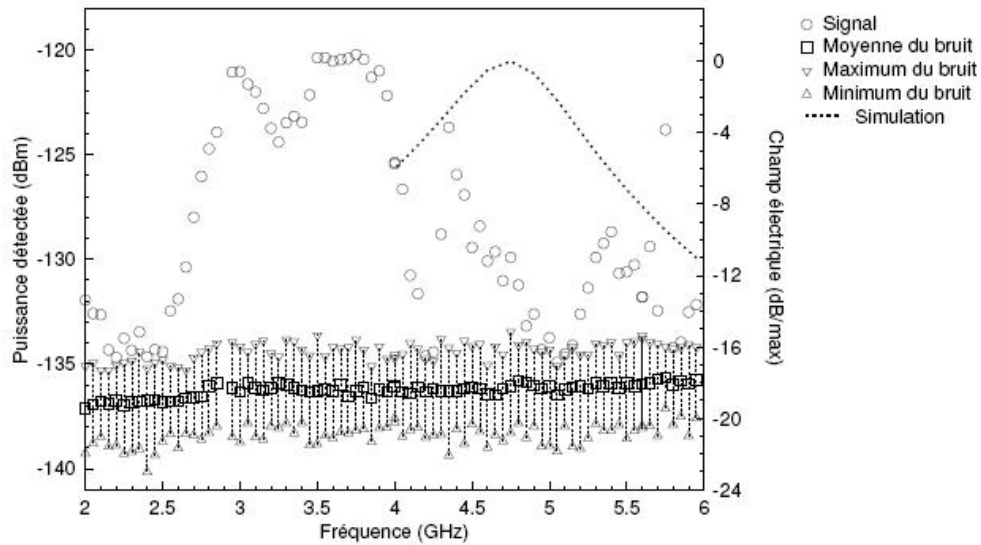


FIG. 3.24 – Mesure de la réponse en fréquence d'une antenne électro-optique planaire [113]

On constate que la bande passante de l'antenne est de l'ordre de 1 GHz et qu'elle présente un point de fonctionnement optimal à 3,7 GHz. La puissance détectée à cette fréquence est de -120 dBm, correspondant à l'amplitude de modulation

électro-optique. On peut noter qu'il y a un décalage entre la simulation (courbe en pointillé) et la mesure. Ce décalage s'explique principalement par l'erreur sur la permittivité diélectrique du polymère dans le domaine micro-onde. En effet, la valeur de 4,5 utilisée pour le dimensionnement de la structure, a été obtenue par une méthode capacitive [122] et correspond à la permittivité basse fréquence du PIII. Les défauts d'alignement entre les électrodes, illustrés sur la photographie de la zone d'interaction présentée sur la figure (3.22), engendrent également un décalage entre les points de fonctionnement théorique et pratique. De plus, les minima locaux observés sur le spectre sont vraisemblablement dus à des effets de réseaux issus des autres antennes présentes sur l'échantillon. Un spectre, effectué à la fréquence optimale de modulation avec un pas de 1 Hz, est présenté sur la figure (3.25).

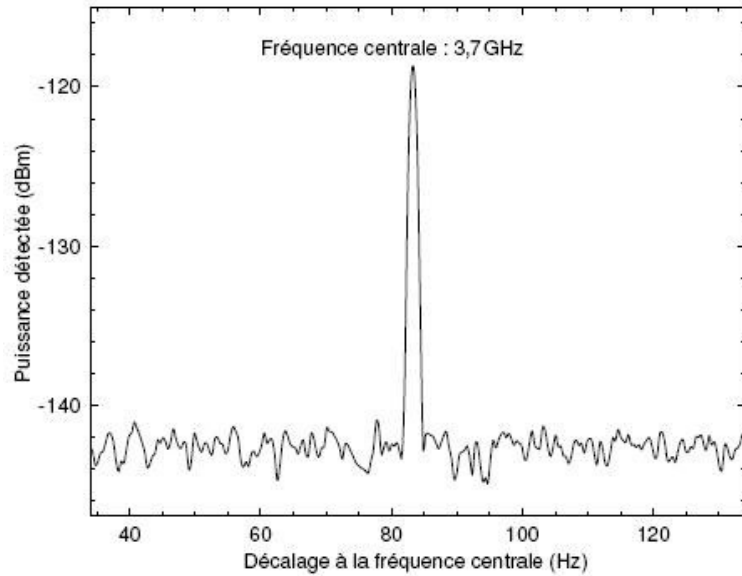


FIG. 3.25 – Spectre de modulation d'une antenne électro-optique plane à 3,7 GHz [123]

Le pic de modulation observé à 3,7 GHz a une amplitude maximale de -118 dBm avec un rapport de signal sur bruit de 25 dB. Afin de qualifier la sensibilité de l'antenne, nous avons défini un facteur (S) s'exprimant en dB/m, qui relie le champ électrique de l'onde radiofréquence incidente (E_i) à l'intensité lumineuse modulée par l'intermédiaire de la tension de modulation mesurée sur le photodétecteur (V_m) :

$$S(\text{dB/m}) = 20 \log \frac{E_i}{V_m} \quad (3.1)$$

Dans notre cas, avec un champ électrique incident de 70 V/m à la fréquence de 3,7 GHz, on obtient une puissance de modulation de -118 dBm, correspondant à une tension de 281 nV. Dans ces conditions, la sensibilité de l'antenne est de 168 dB/m.

Le polymère PIII est ainsi capable de convertir une information portée par une onde hyperfréquence se propageant en espace libre vers une onde optique guidée par fibre optique. Cependant, la bande passante et la sensibilité de l'antenne électro-optique pourraient être améliorées en augmentant la longueur d'interaction entre les ondes optique et micro-onde qui est, dans notre cas, de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$ et qui correspond à l'épaisseur du film de polymère. L'utilisation d'une structure à base de guide d'onde canal autoriserait, par exemple, une longueur d'interaction de l'ordre du centimètre. Toutefois, la technologie à mettre en œuvre pour travailler en mode guidé est assez complexe, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

3.6 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons d'abord présenté les travaux concernant l'adaptation des paramètres de dépôt en couche mince du polymère PIII fourni par le LSO afin de permettre d'étudier les propriétés optiques et micro-onde de ce matériau. Ce travail nous a permis de démontrer la capacité du PIII à conserver une réponse non linéaire du second ordre sur une durée d'un an. La mesure des indices de réfraction du polymère d'étude aux longueurs d'onde télécoms nous a ensuite permis de quantifier l'amplitude de sa biréfringence. Puis, les propriétés électro-optiques du matériau ont pu être étudiées, conduisant à des coefficients électro-optiques (vraisemblablement sous-estimés) de l'ordre de 7 pm/V à 1550 nm . Nous avons enfin pu démontrer la capacité du PIII à convertir un signal hyperfréquence se propageant en espace libre vers un signal optique guidé par fibre optique, ceci en intégrant le polymère dans une structure d'antenne planaire. Une modulation électro-optique à la fréquence de $3,7 \text{ GHz}$ a ainsi pu être obtenue.

Chapitre 4

Intégration par photolithogravure du polymère d'étude et caractérisations de ses propriétés de guidage

Sommaire

4.1	Design d'un guide d'onde canal monomode	81
4.1.1	Choix des matériaux de gaines	82
4.1.2	Dimensionnement de la section du guide	83
4.2	Réalisation de structures guidantes par photolithogravure	87
4.2.1	Mise en forme de la gaine inférieure	88
4.2.2	Segmentation du milieu guidant par gravure sèche	91
4.2.3	Enterrement des motifs de guides	97
4.3	Caractérisations optiques de guides d'onde	99
4.3.1	Mesure de diamètre de mode en champ proche	99
4.3.2	Mesure d'indice effectif par réflectométrie optique à faible cohérence	102
4.3.3	Mesure de pertes optiques	107
4.4	Bilan	114

Dans ce chapitre, nous allons aborder la structuration du polymère électro-optique d'étude en vue de la réalisation d'un guide d'onde canal, ainsi que l'étude de ses propriétés de guidage. Nous étudierons, dans une première partie, le design d'une structure guidante à base de PIII monomode à 1550 nm à partir du choix des matériaux de gaines et du dimensionnement de la section du guide à l'aide de simulations numériques. La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la mise en œuvre de la structure d'étude retenue. En préambule, le choix de la technologie de structuration du polymère électro-optique, utilisée dans ce chapitre, sera brièvement discuté. Nous étudierons alors la mise en forme de la gaine inférieure sur laquelle le polymère électro-optique sera déposé. Puis, nous poursuivrons par l'étude de la segmentation du polymère PIII par un procédé de photolithographie. Les guides obtenus seront enfin enterrés afin de permettre, dans la dernière partie du chapitre, la caractérisation de leurs propriétés de guidage. Plus précisément, nous étudierons le diamètre modal des structures par une méthode en champ proche, leur indice effectif par réflectométrie à faible cohérence, ainsi que leurs pertes optiques de propagation par mesures de transmission et de diffusion .

4.1 Design d'un guide d'onde canal monomode

La structure d'étude retenue est celle d'un guide d'onde canal enterré à saut d'indice, constitué d'un cœur actif en PIII, entouré de gaines optiques et intégré sur un substrat de silicium, comme illustré sur la figure (4.1).

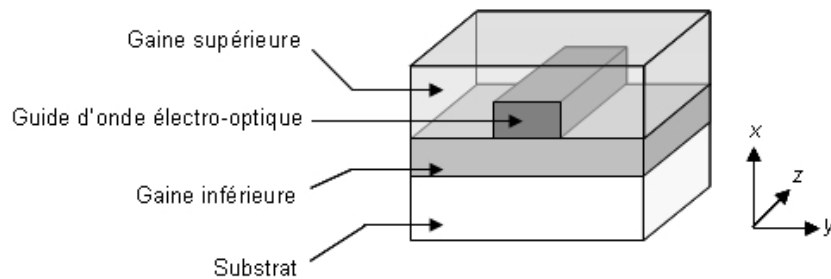


FIG. 4.1 – Structure du guide d'onde canal d'étude

Comme nous l'avons vu au chapitre I (cf. § 1.2.2), la modalité d'une telle structure peut être contrôlée par l'intermédiaire des écarts d'indices de réfraction entre les différents milieux, ainsi que par la section de la couche guidante. Donc, à partir du choix des matériaux de gaines et du dimensionnement de la section du guide,

nous pouvons nous placer dans les conditions d'un guidage monomode à 1550 nm (longueur d'onde d'utilisation du composant).

4.1.1 Choix des matériaux de gaines

La simulation numérique effectuée lors de l'étude théorique d'un guide d'onde canal symétrique (cf. § 1.2.3) prédit que des écarts d'indice de l'ordre de quelque 10^{-2} à 1550 nm autorisent des guides d'onde monomodes à section micrométrique. C'est-à-dire des guides dont la section est du même ordre de grandeur que le diamètre modale d'une fibre optique, permettant ainsi de limiter les pertes de couplage. Dans ces conditions et au regard des indices de réfraction du PIII obtenus précédemment par spectroscopie M-lines, nous pouvons conclure que des gaines présentant un indice inférieur de quelque 10^{-2} à 1,60 ou 1,63 suivant l'indice (ordinaire ou extraordinaire) considéré devraient permettre d'assurer la conservation d'un guidage monomode.

Cependant, l'écart d'indice (cœur - gaines) n'est pas le seul critère à prendre en compte. L'épaisseur des couches de gaines, ainsi que leur compatibilité chimique et thermique avec le matériau actif, sont également des critères déterminants. En effet, les gaines doivent être suffisamment épaisses pour éviter les pertes par onde évanescente vers le substrat (ou les électrodes) dont l'indice est plus élevé que celui de la couche guidante. Ce phénomène de fuite de mode s'explique par la réflexion qualifiée de « totale » au niveau des dioptries, qui ne l'est strictement que si les milieux de faibles indices qui bordent la couche guidante sont infinis. En pratique, des épaisseurs de gaines supérieures à la profondeur de pénétration des ondes évanescentes suffisent pour éviter ces pertes [124]. Dans cet objectif, nous utiliserons des épaisseurs de l'ordre de deux fois la longueur d'onde du mode en propagation. Concernant la comptabilité des différents matériaux, il faut prendre en compte leur tenue chimique et thermique. En effet, la gaine inférieure ne doit pas subir de dégradation lors du dépôt en solution et du cycle thermique de *poling* du polymère électro-optique. De plus, l'intégrité des guides obtenus après l'étape de segmentation du matériau actif doit être conservée lors du dépôt de la gaine supérieure. En tenant compte de tous ces critères, nous avons retenu les résines commerciales SU-8 et S1818, couramment utilisées en photolithographie. La résine négative SU-8 est constituée d'une matrice époxy dans laquelle sont dispersés des agents photosensibles. Cette résine est réticulable après insolation par mécanisme radicalaire [125], et donc chimiquement stable vis-à-vis du solvant organique utilisé pour solubiliser le PIII. A noter que la SU-8 a déjà été utilisée avec succès comme couche guidante pour des applications passives en optique intégrée [126–128] et que son indice de réfraction est de 1,575 à 1550 nm. De plus, les fonctions époxy qui la composent lui confère une stabilité thermique supérieure à 200°C [125].

La S1818 est, quant à elle, une résine positive de type novolaque, constituée d'une matrice crésol et contenant des agents photosensibles de diazonaphoquinone (DNQ). Cette catégorie de résine est réticulable thermiquement par l'intermédiaire du DNQ qui crée des liaisons covalentes entre les chaînes de crésol [129]. L'équation de Cauchy issue des données commerciales de la S1818, décrivant la dépendance à la longueur d'onde de son indice de réfraction, conduit à un indice de 1,610 à 1550 nm [130]. Nous disposons cependant de peu d'informations concernant sa tenue en température.

4.1.2 Dimensionnement de la section du guide

Afin d'évaluer la section d'un guide monomode en PIII, en considérant les matériaux de gaines retenus, nous avons effectué des simulations numériques de guides d'onde canaux enterrés, ceci à l'aide du logiciel *WMM mode solver* précédemment décrit (cf. § 1.2.3). Cette étude théorique des propriétés de guidage (nombre de modes guidés, indice effectif, diamètre de mode) des structures à base de PIII nous servira également, par la suite, de point de comparaison avec les résultats expérimentaux.

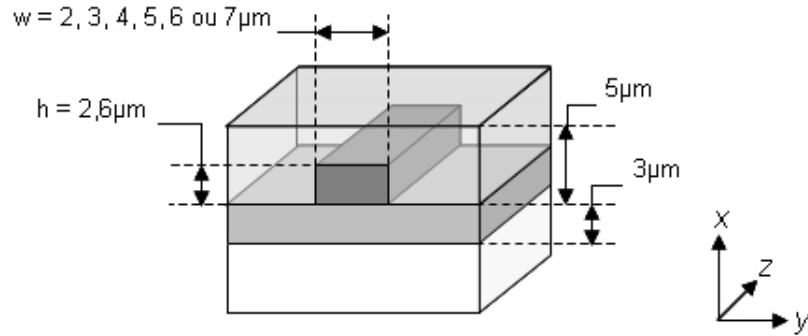


FIG. 4.2 – Dimensions de la structure d'étude

Les dimensions retenues pour les simulations, illustrées sur la figure (4.2), mettent en œuvre un guide de $2,6\ \mu\text{m}$ de hauteur (correspondant à un film bicouche de PIII) et de largeur variable entre 2 et $7\ \mu\text{m}$ avec des gaines inférieure et supérieure respectivement de 3 et $5\ \mu\text{m}$ de hauteur. Le milieu guidant étant biréfringent, nous l'avons considéré comme présentant un indice de 1,60 ou 1,63 suivant le mode TE ou TM utilisé pour l'analyse. Concernant les gaines, nous avons étudié alternativement des structures à gaines SU-8 puis à gaines S1818. A noter que les structures à gaines S1818 ne sont pas guidantes dans le cas d'une analyse en mode TE, dans cette configuration, l'indice de 1,61 de la résine étant supérieur à celui du PIII.

Les simulations conduisent à la détermination du nombre de modes guidés, ainsi qu'à l'indice effectif et aux profils des champs associés à chaque mode guidé, ceci en fonction de la largeur du guide. En portant la norme au carré du champ électrique associé à un mode guidé, l'intensité lumineuse en propagation dans les structures a également pu être étudiée [31]. A titre d'exemple, l'intensité du champ E_y du mode TE_0 (fondamental) se propageant dans un guide canal à cœur en PIII de $4\mu\text{m}$ de largeur et à gaines SU-8 est illustré sur la figure (4.3).

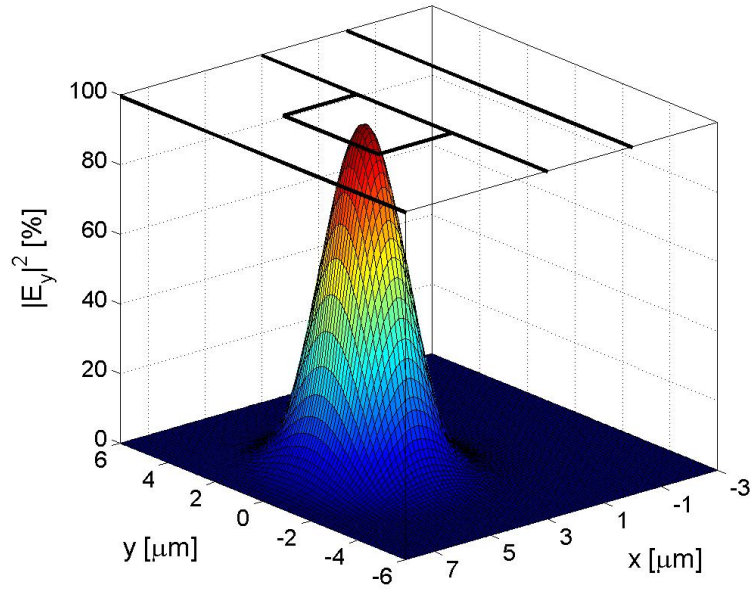


FIG. 4.3 – Profil en intensité du champ E_y du mode TE_0 se propageant dans la direction Oz d'un guide canal en PIII avec des gaines SU-8, présentant un écart d'indice de $2,5 \cdot 10^{-2}$ avec le cœur à 1550 nm , dans le cas d'un guide de section $2,6\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$

L'amplitude du champ lumineux guidé est indiquée par la balance de couleur, passant linéairement de l'amplitude minimum (bleu nuit) à l'amplitude maximum (rouge carmin). A partir de ce profil en intensité du champ et suivant la direction considérée, on peut estimer le diamètre du mode et le facteur de confinement de la structure, qui correspondent respectivement à la largeur à mi-hauteur du mode (FWHM : *Full Width at Half Maximum*) et au champ optique se propageant dans le cœur du guide, comme illustrés sur la figure (4.4).

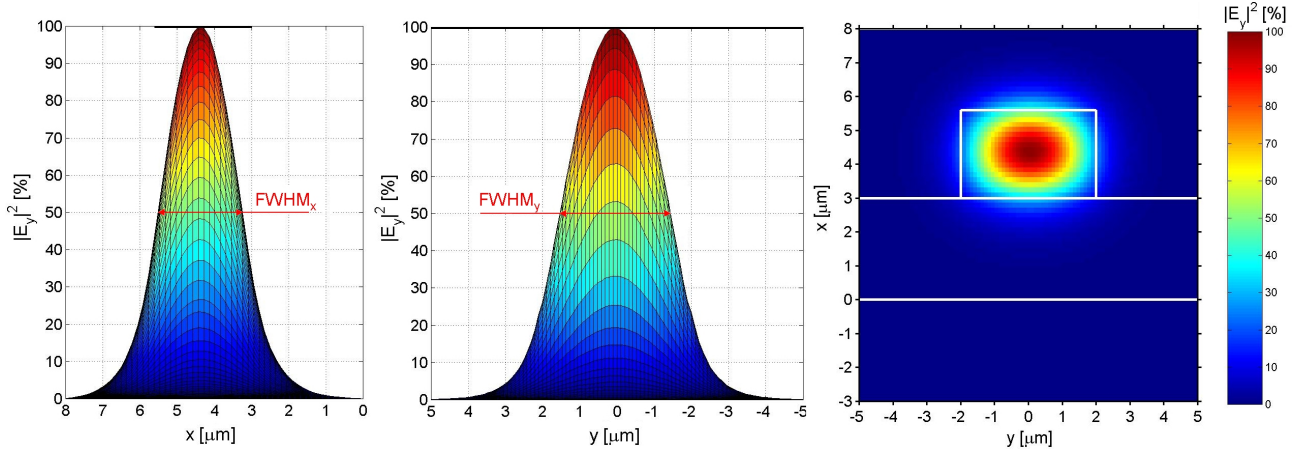


FIG. 4.4 – Profils en intensité du champ Ey , suivant les axes x , y et z , du mode TE_0 se propageant dans la direction Oz d'un guide canal en PIII avec des gaines SU-8 à 1550 nm, dans le cas d'un guide de $2,6 \mu\text{m}$ hauteur et de $4 \mu\text{m}$ de largeur

On constate une légère dissymétrie du mode TE_0 , du fait de la section rectangulaire du guide, conduisant à un mode de forme elliptique en sortie de guide. Les largeurs à mi-hauteur du mode sont de l'ordre de $2,2 \mu\text{m}$ et $2,9 \mu\text{m}$ respectivement suivant les axes x et y de la structure. Le facteur de confinement de la structure, estimé à partir du profil en intensité du champ Ey suivant l'axe z , est de l'ordre de 72%. C'est-à-dire qu'environ 28% du champ optique ne pourra pas contribuer à l'effet Pockels. L'ensemble des résultats des simulations effectuées sur la structure d'étude en considérant des gaines SU-8 est regroupé dans le tableau (4.1).

TAB. 4.1 – Caractéristiques calculées de la structure d'étude à 1550 nm dans le cas de gaines SU-8

Mode et couple d'indice (cœur - gaines)	Largeur du guide (μm)	Nombre de mode	N_{eff}	Dimensions du mode (μm)		Confinement (%)
				FWHM_x	FWHM_y	
TE (1,60 - 1,575)	2	1	1,580	2,3	2,1	57
	3	1	1,583	2,3	2,4	70
	4	1	1,585	2,3	3,0	72
	5	1	1,588	2,3	3,4	76
	6	2	-	-	-	-
TM (1,63 - 1,575)	2	1	1,600	2,0	1,4	78
	3	2	-	-	-	-

On constate, comme attendu, que les propriétés de guidage de la structure dépendent de l'écart d'indice (cœur-gaines), et donc de la polarisation considérée, ainsi que de la largeur du guide. Dans le cas d'un écart d'indice de $2,5 \cdot 10^{-2}$ (mode TE), la structure à gaines SU-8 est monomode jusqu'à une largeur de $5 \mu\text{m}$. Alors que dans le cas d'un écart d'indice de $5,5 \cdot 10^{-2}$ (mode TM), la structure est multimode à partir d'une largeur de guide de $3 \mu\text{m}$. A noter que l'indice effectif vu par l'onde lumineuse, ainsi que le facteur de confinement de la structure, sont d'autant plus élevés que la largeur du milieu guidant est importante.

On observe également un meilleur confinement du mode lorsque l'écart d'indice augmente, puisqu'il est de 78% pour un guide de $2 \mu\text{m}$ dans le cas d'un écart d'indice de $5,5 \cdot 10^{-2}$ et seulement de 57% pour le même guide en considérant un écart d'indice de $2,5 \cdot 10^{-2}$. Ce phénomène illustre la fluctuation du diamètre du mode en fonction de l'écart d'indice entre les milieux. Plus l'écart d'indice est faible, plus le mode est large. Les résultats obtenus sur des structures à gaines S1818, analysées en mode TM, impliquant un écart d'indice de $2 \cdot 10^{-2}$, conduisent à la même observation (cf. tableau 4.2).

TAB. 4.2 – Caractéristiques calculées de la structure d'étude à 1550 nm dans le cas de gaines S1818

Mode et couple d'indice (cœur - gaines)	Largeur du guide (μm)	Nombre de mode	N_{eff}	Dimensions du mode (μm)		Confinement (%)
				FHWM _x	FHWM _y	
TM (1,63 - 1,61)	2	1	1,613	2,4	2,2	43
	3	1	1,615	2,4	2,6	58
	4	1	1,617	2,4	3,1	65
	5	1	1,618	2,4	3,6	70
	6	1	1,619	2,4	4,1	72
	7	2	-	-	-	-

L'utilisation de gaines S1818 permet d'obtenir une structure monomode jusqu'à une largeur de $6 \mu\text{m}$. Cependant, le mode étant moins confiné, l'interaction de l'onde lumineuse avec le milieu actif est moins privilégiée. Le facteur de confinement du guide de $2 \mu\text{m}$ de largeur est ici seulement de 43%. Il faut donc faire un compromis entre l'écart d'indice et la largeur du guide que l'on souhaite réaliser afin de maximiser le facteur de confinement.

Une largeur de guide de $4\mu\text{m}$ devrait être suffisante pour permettre une injection par fibre optique de l'onde lumineuse par la tranche de la structure. Dans ces conditions, la résine SU-8 semble la plus intéressante, puisqu'elle permet avec un écart d'indice de $2,5.10^{-2}$ d'obtenir un facteur de confinement de 72%, ceci dans le cas d'une analyse en mode TE. Cependant, la configuration à privilégier est celle d'un mode TM, avec un champ électrique suivant l'axe optique du milieu biréfringent, de manière à solliciter son coefficient électro-optique r_{33} . Dans cette dernière configuration, ce sont des gaines en S1818 qui semblent les plus intéressantes.

Finalement, à l'issue des différents résultats de simulations, nous allons poursuivre l'étude sans faire de choix définitif entre la SU-8 et la S1818, de manière à avoir une certaine marge de manœuvre par la suite. On retiendra simplement que suivant le matériau de gaine considéré, des structures d'une largeur de l'ordre de 2 à $6\mu\text{m}$ seront monomodes, ce qui semble tout à fait suffisant en vue d'une injection par la tranche de l'onde lumineuse, et envisageable du point de vue réalisation.

4.2 Réalisation de structures guidantes par photolithographie

Avant de passer à la partie réalisation des guides, nous allons discuter brièvement du choix d'une technologie d'intégration adaptée aux matériaux organiques en couches minces. Au regard des précédents résultats de simulations, l'utilisation d'une technologie à résolution micrométrique semble suffisante en vue de l'intégration d'un polymère électro-optique sous la forme de guides monomodes. Cependant, la section de la structure à mettre en œuvre n'est pas le seul critère à prendre en compte. En effet, le procédé d'intégration doit également permettre de minimiser la rugosité des flancs de guides, la qualité de transmission des composants est rapidement dégradée lorsque des irrégularités sont présentes sur les dioptries qui entourent le milieu guidant par phénomène de diffusion de surface. Dans ces conditions, les technologies à privilégier sont celles à résolution submicrométrique. De plus, les propriétés électro-optiques du milieu guidant ne doivent pas être altérées lors de son intégration.

Pour ces raisons, la mise en forme d'un guide canal monomode en matériau polymère électro-optique est délicate à maîtriser. La technologie la plus couramment utilisée est celle de la photolithographie, mettant en œuvre une étape de photolithographie suivie d'une étape de gravure sèche (ou plasma) [53, 66, 131–133]. Nous verrons au chapitre V qu'il existe d'autres procédés d'intégration susceptibles de répondre aux critères de mise en forme des matériaux organiques actifs.

Cependant, afin de déboucher rapidement sur des structures guidantes à base de PIII en vue de l'étude de leurs propriétés de guidage, nous avons retenu une approche classique par photolithographie. Pour cela, nous allons préalablement ajuster les paramètres de dépôt et de réticulation des matériaux de gaines retenus afin d'obtenir une gaine inférieure d'épaisseur suffisante et chimiquement stable vis-à-vis du trichloroéthane. Puis, nous procéderons au dépôt du polymère électro-optique sur cette gaine. Nous aborderons alors la segmentation du PIII par photolithographie. Enfin, l'enterrement des structures de guides obtenues et le clivage des substrats seront réalisés. A noter que lors des différentes étapes de réalisation, nous tâcherons de mettre en œuvre des dimensions comparables à celles étudiées par les précédentes simulations.

4.2.1 Mise en forme de la gaine inférieure

La mise en forme de la gaine inférieure consiste, dans un premier temps, à déposer par centrifugation (*spin-coating*) la résine SU-8 ou S1818 sur un *wafer* de silicium. Dans notre cas, nous avons utilisé des *wafers* orientés (100) d'un diamètre de 3 pouces et d'une épaisseur de l'ordre de $360\ \mu\text{m}$. La résine est ensuite séchée sur plaque chauffante afin d'obtenir une couche mince de polymère de l'ordre de 4 à $5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les paramètres optimisés du dépôt et du séchage des résines sont présentés dans le tableau (4.3).

TAB. 4.3 – Paramètres du dépôt et du séchage des résines SU-8 et S1818

Résine - Référence	Dépôts			Séchage	Épaisseur (μm)
	Accélération (tr/min^2)	Vitesse (tr/min)	Temps (s)		
S1818	1000	1000	30	3 min à 100°C	3,8
SU8-2007	2000	8000	30	3 min à 95°C	4,8

Dans un second temps, la mise en forme de la gaine inférieure est finalisée par une étape de recuit, également sur plaque chauffante, destinée à initier et/ou compléter la réticulation du polymère, le rendant insoluble et donc chimiquement stable. La réticulation du matériau de gaine permet également d'accroître sa stabilité thermique et mécanique, qui seront sollicitées par la suite lors de l'étape de réticulation et de segmentation du polymère électro-optique. Conformément aux données commerciales et aux informations issues de la littérature, le recuit de la SU-8 est effectué à 180°C pendant 60 min [125, 128].

A noter que les films de SU-8 sont préalablement insolés sous ultra-violet ($\sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ à 365 nm) afin d'initier la réaction de réticulation du matériau. Dans le cas des films de S1818, ne disposant pas d'information précises, nous avons étudié l'évolution de leur épaisseur après un trempage pendant 30 s dans un bain de trichloroéthane en fonction des paramètres de recuit utilisés. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau (4.4), dans le cas d'un recuit de 30 min et pour une température comprise entre 100°C et 180°C .

TAB. 4.4 – Pertes d'épaisseur de films de S1818 après trempage dans un bain de trichloroéthane pour différentes températures de recuit

Température de recuit ($^\circ\text{C}$)	Pertes d'épaisseur (%)
100	100
120	8,1
140	5,4
160	3,1
180	0

On constate qu'après un recuit à 180°C pendant 30 min, les films de polymère deviennent complètement insolubles dans le trichloroéthane. Une image MEB d'une couche de S1818 après un tel recuit est présentée sur la figure (4.5). On observe que la surface de la gaine est lisse et ne semble pas avoir été dégradée au contact du trichloroéthane.

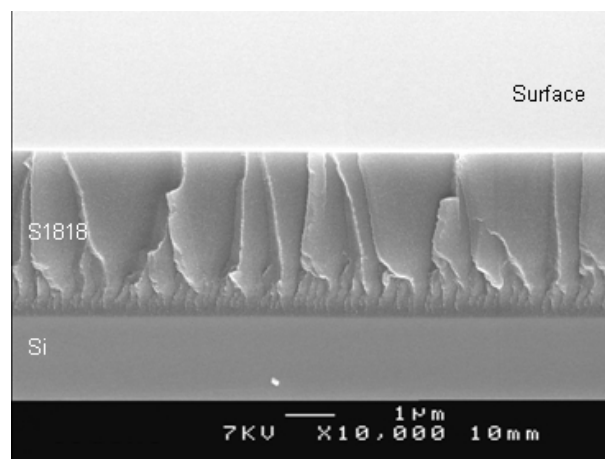


FIG. 4.5 – Image MEB d'une couche mince de S1818 déposée sur silicium et réticulée à 180°C après trempage dans un bain de trichloroéthane

La réticulation des films de S1818 n'étant pas standard par rapport à la procédure classique d'utilisation de la résine, nous avons voulu vérifier son influence sur l'indice de réfraction du matériau. Dans ce but, des films simplement séchés à 100°C ou réticulés à 180°C ont été analysés par spectroscopie M-lines (cf. tableau 4.5).

TAB. 4.5 – Mesures par spectroscopie M-lines à 1300 nm et 1550 nm de l'indice n et de l'épaisseur e de films de S1818 après un séchage à 100°C ou une réticulation à 180°C

M-lines		Traitement thermique	
Longueur d'onde (nm)	Mesures	3 min à 100°C	30 min à 180°C
1300	$n(\text{TE})$	1,619	1,612
	$e(\mu\text{m})$	3,799	3,246
1550	$n(\text{TE})$	1,610	1,609
	$e(\mu\text{m})$	3,772	3,240

On observe que la résine S1818 présente après le séchage du matériau un indice de 1,61 à 1550 nm, ceci en accord avec les données commerciales. La seconde observation est que cet indice n'évolue quasiment pas après l'étape de réticulation à 180°C, ce qui laisse penser que le matériau ne subit aucune altération lors de ce traitement thermique. Cette information est de bon augure en vue de l'étape de réticulation du polymère électro-optique. Cependant, on constate que l'épaisseur de la gaine après l'étape de réticulation est environ 15% inférieure à celle mesurée à l'issue de l'étape de séchage du matériau. Cette diminution de l'épaisseur illustre la contraction du matériau lors de l'étape de réticulation. Le même phénomène a été observé lors d'analyses par microscopie à balayage électronique sur des films de SU-8, qui présentent une épaisseur de l'ordre de $4,2\mu\text{m}$ après l'étape de réticulation à 180°C.

Une fois la gaine réticulée, nous avons procédé au dépôt du polymère électro-optique suivant le protocole de dépôt à la tournette avec réticulation décrit au chapitre III (cf. § 3.2.2). Les monocouches de PIII sont pour cela orientées et réticulées à l'aide du dispositif de *poling* par effet couronne en géométrie triode décrit au même chapitre. Des exemples des structures réalisées sur silicium sont présentés sur la figure (4.6), comportant soit une ou soit deux couches de PIII.

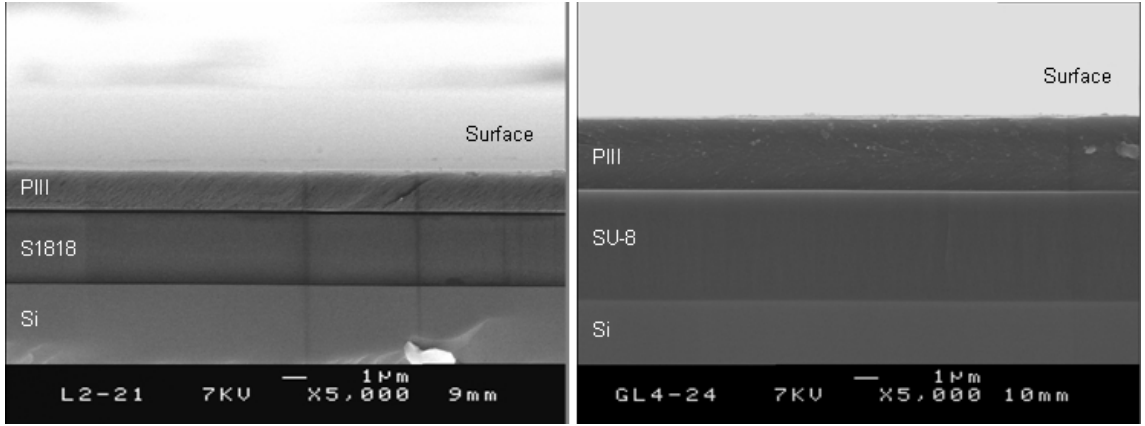


FIG. 4.6 – Images MEB de la tranche de structures à monocouche ou à bicouche de PIII, respectivement à gaine inférieure S1818 (image de gauche) ou SU-8 (image de droite), déposées sur un substrat de silicium

4.2.2 Segmentation du milieu guidant par gravure sèche

Ne disposant pas d'équipement de gravure sèche au laboratoire, nous avons fait appel à une plate-forme technologique extérieure pour la structuration du milieu guidant. En l'occurrence, celle du CCLO¹, qui nous a fait profiter de son expertise dans le domaine de la gravure sèche des polymères par *Reactive Ion Etching* (RIE). Cette collaboration nous a ainsi permis d'étudier l'intégration du PIII sur la base d'un procédé de photolithographie optimisé pour la segmentation de films de PMMA [134]. Ce procédé fait intervenir plusieurs étapes illustrées sur la figure (4.7).

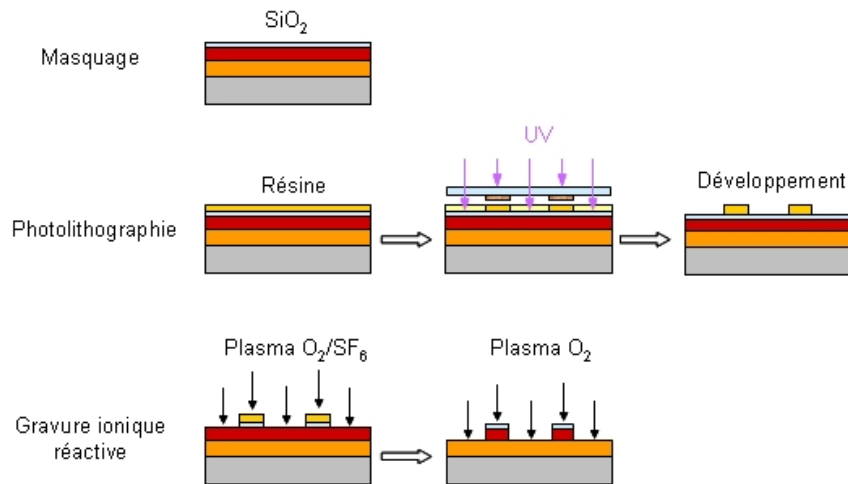


FIG. 4.7 – Représentation schématique des différentes étapes constitutives du procédé de photolithographie par RIE

¹Centre Commun Lannionais d'Optique, UMR CNRS 6082 FOTON.

Dans une première étape, une couche de masquage en silice d'une épaisseur d'environ 20 nm est déposée par pulvérisation cathodique sur le polymère à graver. Cette couche inorganique a plusieurs utilités, d'une part elle protège le matériau organique contre une éventuelle dégradation par le solvant de la résine photosensible, ainsi que par le bain de développement, nécessaires pour l'étape de photolithographie. D'autre part, la couche de silice sert de masque lors de l'étape de gravure sèche. D'un point de vue optique, l'utilisation d'une couche de silice d'une telle épaisseur ne perturbera pas les propriétés de guidage des structures. Les paramètres du dépôt de la couche de silice sont indiqués dans le tableau (4.6).

TAB. 4.6 – Paramètres du dépôt par pulvérisation cathodique de la couche de silice

Pression (mTorr)	10
Puissance (W)	600
Débit Ar (sccm)	64
Débit O ₂ (sccm)	8
Temps (min)	2

Dans un deuxième temps, une couche d'accrochage d'hexaméthylsilazane (HMDS) est déposée avant le dépôt par centrifugation de la résine photosensible (SPR-700). Cette dernière couche a une épaisseur de 1,2 μm ou 0,2 μm suivant la référence de la résine et les conditions de dépôt utilisées. Une fois séchée, la résine photosensible est insolée ($\sim 80 \text{ mJ/cm}^2$ à 365 nm) à travers un masque chromé comportant différents motifs, en particulier des lignes rubans de 50 mm de longueur présentant une largeur variable entre 2 μm , 4 μm , 6 μm , 8 μm et 10 μm , séparées de 120 μm , de sorte à obtenir après développement des lignes de résines aux mêmes dimensions. Les paramètres du dépôt de la résine photosensible, ainsi que ceux du procédé de lithographie, sont indiqués dans le tableau (4.7).

TAB. 4.7 – Paramètres du dépôt des résines et du procédé de lithographie

Résine - Réf.	Dépôt			Épaisseur (μm)	Séchage	Recuit	Dév. (s)
	Acc. (tr/min ²)	Vitesse (tr/min)	Temps (s)				
SPR700 - 0,8	3000	2000	30	1,2	90 s à 95°C	90 s à 115°C	45 - 60
SPR700 - 0,14	3000	5000	30	0,2	90 s à 95°C	90 s à 115°C	45 - 60

La dernière étape consiste à transférer les motifs de résine par gravure ionique réactive. L'ouverture des fenêtres en silice (non protégée) est effectuée à l'aide d'un plasma O_2/SF_6 , et puis la gravure du polymère est réalisée à l'aide d'un plasma d'oxygène. Les paramètres de ces gravures plasmas sont regroupés dans le tableau (4.8).

TAB. 4.8 – Paramètres des gravures RIE de la couche de silice et de polymère

	Silice	Polymère
Pression (mTorr)	20	10
Puissance (W)	100	125
Débit SF_6 (sccm)	5	0
Débit O_2 (sccm)	1	20
Temps (s)	20	-

Comme nous l'avons évoqué au début de ce paragraphe, les paramètres de ce procédé ont initialement été optimisés pour la gravure RIE du PMMA. Bien que la gravure sèche des matériaux organiques soit maîtrisée depuis de nombreuses années, les conditions de gravure influençant la qualité des motifs de guides doivent être adaptées et optimisées à chaque nouveau matériau. Ces optimisations se font sur la base de campagnes ciblées, lors desquelles on fait varier les paramètres du procédé (pression, puissance, débit des gaz). Il s'agit, par la balance de ces paramètres, d'ajuster la nature physique ou chimique du procédé afin d'obtenir une gravure anisotrope et induisant le minimum de rugosité sur les flancs des structures. Ayant peu d'échantillons de PIII à disposition, nous avons choisi d'utiliser dans un premier temps les paramètres standards d'une gravure de PMMA pour la segmentation de nos structures. Toutefois, lors des campagnes de gravure, nous avons utilisé des couches de résine photosensible de deux épaisseurs différentes ($1,2\ \mu m$ et $0,2\ \mu m$) et fait varier le pas de gravure afin de pouvoir moduler le procédé. L'idée est, d'une part, de limiter le risque de « craquage » de la couche de silice en réduisant son temps d'exposition au bombardement ionique, ceci en jouant sur l'épaisseur de la résine photosensible. D'autre part, la gravure du polymère est faite par étapes successives afin de limiter l'échauffement de l'échantillon lié au bombardement ionique et susceptible de dégrader le matériau organique. Entre chaque pas successif, les échantillons sont laissés au repos 2 min afin qu'ils retournent vers un équilibre thermique. Des mesures effectuées au profilomètre (Dektak 3030) avant et après la gravure ont respectivement permis de déterminer l'épaisseur de la résine photosensible et la vitesse de gravure des structures. Des analyses par microscopie électronique à balayage ont à posteriori permis d'étudier le profil et la rugosité des guides obtenus.

Une première campagne de gravure a été réalisée sur des structures à gaine inférieure S1818. Les résultats obtenus dans le cas d'une épaisseur de résine après développement d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ et d'une couche de PIII de $1,7\text{ }\mu\text{m}$ sont présentés dans le tableau (4.9) et sur la figure (4.8).

TAB. 4.9 – Caractéristiques et paramètres utilisés pour la gravure des structures à gaine inférieure S1818

Échantillon	Épaisseur de PIII (μm)	Paramètres de gravure			Vitesse de gravure ($\mu\text{m}/\text{min}$)
		Résine (μm)	Temps (min)	Pas (min)	
L5	1,7	1,0	5	5	0,32
L12	1,7	1,1	6	2	0,27

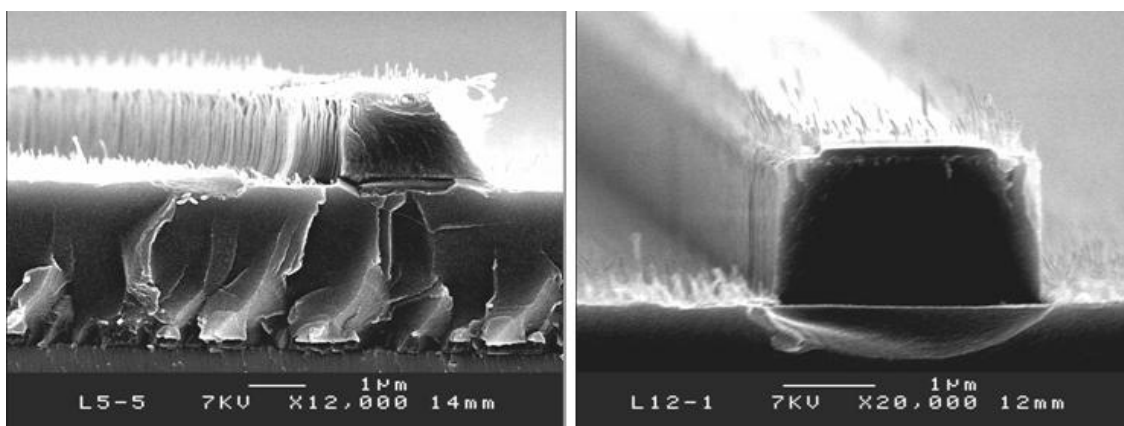


FIG. 4.8 – Images MEB des guides PIII-S1818 obtenus après la gravure RIE pour un pas de gravure de 5 min et de 2 min respectivement sur l'image de gauche et de droite

Bien que la gravure du PIII (épaisseur $1,7\text{ }\mu\text{m}$) avec une couche de résine relativement épaisse (environ $1\text{ }\mu\text{m}$) conduise à des guides aux flancs verticaux, une rugosité sur les flancs du PIII apparaît et la gravure de la résine photosensible ne s'effectue pas de manière homogène sur le sommet des motifs (figure 4.8 gauche). Une diminution du pas de gravure semble permettre de minimiser l'apparition de ces irrégularités sur les flancs des guides (figure 4.8 droite).

L'utilisation d'une couche de résine photosensible de $0,2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur permet d'améliorer la qualité des sommets de guides sans modifier la rugosité des flancs de guides, comme en témoigne l'image MEB de l'échantillon L13 (PIII- $1,7\ \mu\text{m}$) sur la figure (4.9) gauche. Dans le cas de l'échantillon L16 (PIII- $2,8\ \mu\text{m}$), par contre, une surgravure est observée (figure 4.9 droite). Ainsi, il reste seulement $1\ \mu\text{m}$ de PIII et la gaine inférieure a été également attaquée. Ceci est vraisemblablement dû à la faible épaisseur de la résine et à un léger surdéveloppement de celle-ci, conduisant à une gravure partielle du masque de silice lors de l'étape d'ouverture des fenêtres en plasma O_2/SF_6 .

TAB. 4.10 – Caractéristiques et paramètres de gravure des structures PIII-S1818 comprenant une épaisseur de résine de l'ordre de $0,2\ \mu\text{m}$

Échantillon	Épaisseur de PIII (μm)	Paramètres de gravure			Vitesse de gravure ($\mu\text{m}/\text{min}$)
		Résine (μm)	Temps (min)	Pas (min)	
L13	1,7	0,2	8	2	0,20
L16	2,8	0,1	15	2	0,23

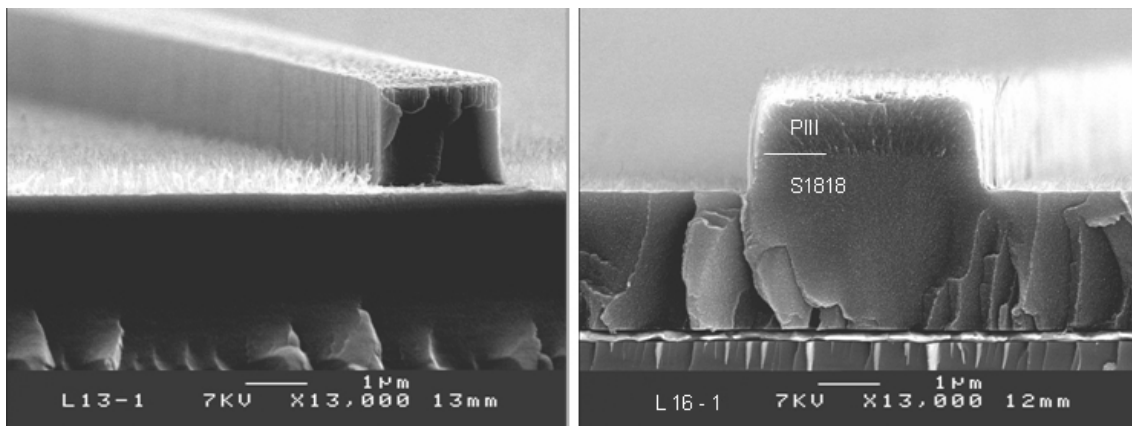


FIG. 4.9 – Images MEB de guides PIII-S1818 obtenus après la gravure, avec une épaisseur de résine photosensible d'environ $0,2\ \mu\text{m}$ et un pas de gravure de 2 min, pour une épaisseur de PIII de $1,7\ \mu\text{m}$ et de $2,8\ \mu\text{m}$ respectivement sur l'image de gauche et de droite

A l'issue de cette première série de gravure, on observe que les paramètres de gravure RIE utilisés sont relativement bien adaptés à la structuration du PIII, notamment lors de l'utilisation d'une gravure par étape qui semble permettre de minimiser la rugosité des flancs de guides.

Cette observation va se confirmer lors d'une seconde campagne de gravure sur des structures à gaine inférieure SU-8 et comportant une épaisseur de PIII de $1,3\ \mu\text{m}$ ou $2,5\ \mu\text{m}$. Les résultats de cette seconde série de manipulations, effectuée avec un pas de gravure de 2 min, sont présentés dans le tableau (4.11) et sur la figure (4.10).

TAB. 4.11 – Caractéristiques et paramètres de gravure des structures PIII-SU8

Échantillon	Épaisseur de PIII (μm)	Paramètres de gravure			Vitesse de gravure ($\mu\text{m}/\text{min}$)
		Résine (μm)	Temps (min)	Pas (min)	
FL1	1,3	0,2	8	2	0,21
GL3	2,5	1,2	15	2	0,20

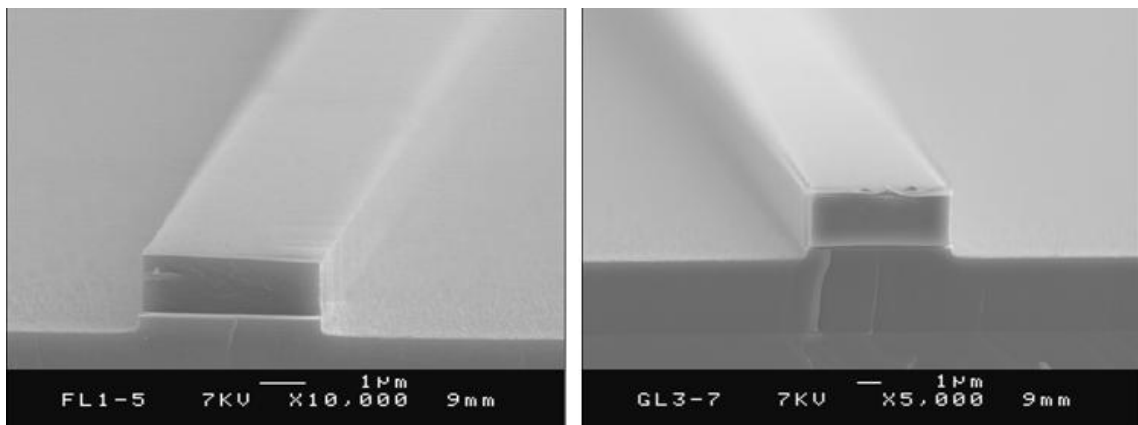


FIG. 4.10 – Images MEB de guides PIII-SU8 obtenus après une gravure avec un pas de gravure de 2 min, pour une épaisseur de PIII de $1,3\ \mu\text{m}$ et de $2,5\ \mu\text{m}$ respectivement sur l'image de gauche et de droite

Les flancs de guides sont verticaux et présentent une faible rugosité. Ainsi, au regard des résultats obtenus, on peut conclure qu'il est possible d'intégrer par photolithographie et gravure sèche le polymère PIII. Cependant, on doit également constater que ce type de procédé reste assez complexe, du fait de la nature même du polymère et des nombreuses étapes susceptibles de mettre en péril l'intégrité du matériau actif.

4.2.3 Enterrement des motifs de guides

A l'issue de l'étude précédente, nous avons obtenu des motifs de guides canaux à base de PIII et de gaines SU-8 ou S1818, présentant une hauteur comprises entre $1,3\,\mu\text{m}$ et $2,5\,\mu\text{m}$ pour une largeur de $2\,\mu\text{m}$, $4\,\mu\text{m}$, $6\,\mu\text{m}$, $8\,\mu\text{m}$ et $10\,\mu\text{m}$ suivant les motifs du masque de photolithographie (figure 4.11).

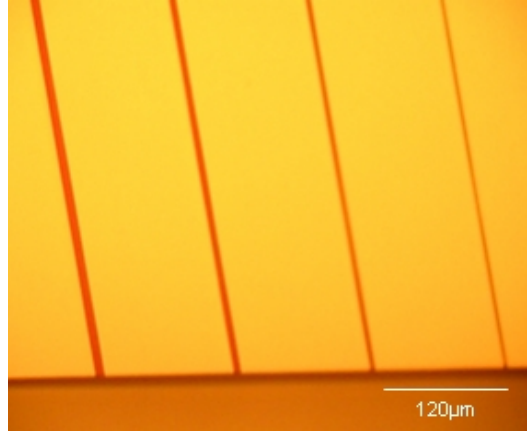


FIG. 4.11 – Photographie d'un substrat de silicium sur laquelle on observe, respectivement de gauche à droite, des guides linéaires en PIII d'une largeur de 8, 6, 4 et $2\,\mu\text{m}$

Afin de relâcher la contrainte sur le mode et ainsi obtenir une structure mono-mode la plus large possible, il s'agit dans une dernière étape d'enterrer les guides. Cette étape consiste à déposer une gaine supérieure S1818 ou SU-8 sur les structures, dans des conditions similaires à celles utilisées pour la gaine inférieure. Cependant, les paramètres d'étalement des résines ont été adaptés aux différentes hauteurs de motifs de guides à recouvrir. De plus, l'étape de séchage des résines a été réalisée à seulement 80°C afin de ne pas dégrader les propriétés électro-optiques du polymère PIII. De surcroît, la gaine supérieure étant la dernière couche organique de notre structure, l'étape de recuit à 180°C n'est pas nécessaire. Des exemples des structures obtenus après ces étapes sont présentés sur les figures (4.12 et 4.13).

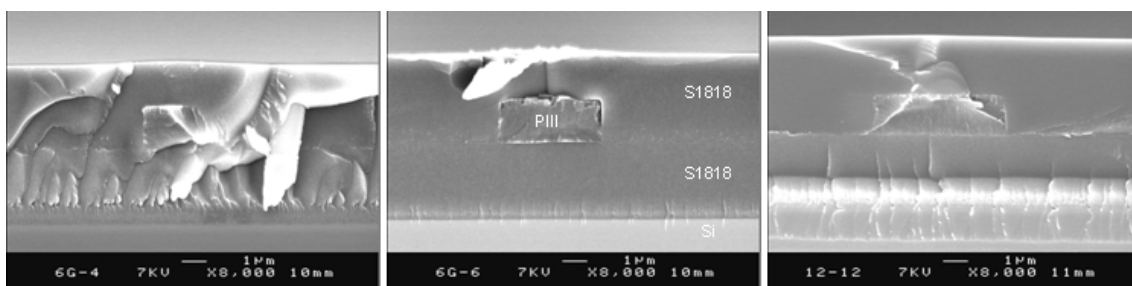


FIG. 4.12 – Images MEB de guides en polymère PIII entourés de gaines S1818 sur substrat de silicium, les motifs de guides présentent une hauteur de $1,7\text{ }\mu\text{m}$ pour une largeur de 2, 4 et $6\text{ }\mu\text{m}$ respectivement de gauche à droite

La procédure d'enterrement conduit à une gaine supérieure d'une épaisseur relativement uniforme même au niveau du guide. Par contre, on constate que le clivage des substrats de silicium ne conduit pas forcément à de belles facettes de guides, vraisemblablement du fait de la nature viscoélastique des matériaux polymères. Ces défauts risquent d'induire des pertes de couplage lors de l'injection d'une onde lumineuse dans les guides. Le sciage des *wafers* avec un équipement commercial suivi d'une étape de polissage devrait permettre d'améliorer le résultat.

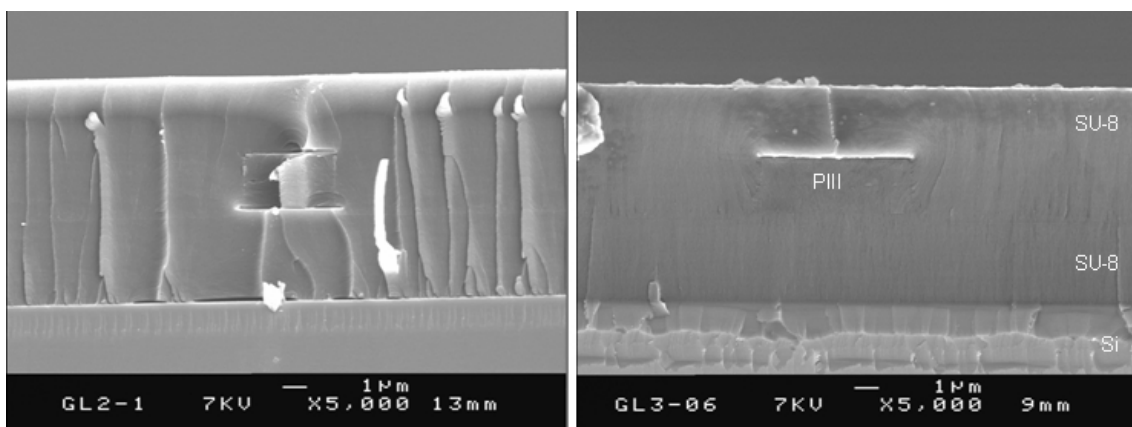


FIG. 4.13 – Images MEB de guides d'onde en polymère PIII entouré de gaines SU-8 sur substrat de silicium, les motifs de guides présentent une hauteur de $2,5\text{ }\mu\text{m}$ pour une largeur de $4\text{ }\mu\text{m}$ et $6\text{ }\mu\text{m}$ respective sur l'image de gauche et de droite

4.3 Caractérisations optiques de guides d'onde

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des propriétés de guidage des structures à base de PIII réalisées précédemment. Nous étudierons tout d'abord leur diamètre de mode par une méthode en champ proche afin de déterminer les motifs de guides autorisant un guidage monomode. Puis, l'indice effectif des structures monomodes sera étudié par réflectométrie optique à faible cohérence. Ces structures étant destinées à véhiculer une information lumineuse, les pertes optiques sont également un paramètre primordial à caractériser. Nous tacherons ainsi de les mesurer à l'aide de différentes méthodes de caractérisation en transmission ou en diffusion.

Les différentes sources lumineuses utilisées pour la caractérisation des guides étant non polarisées, seules les structures à gaines SU-8 ont pu être analysées. En effet, les structures à gaines S1818 présentant un indice de 1,61 supérieur à l'indice ordinaire (1,60) du PIII nécessitent une analyse avec une onde polarisée suivant l'axe optique du milieu guidant. De plus, nous avons principalement caractérisé les motifs de guides présentant une hauteur de $2,5\ \mu\text{m}$ afin d'être au plus proche des dimensions étudiées lors des simulations.

4.3.1 Mesure de diamètre de mode en champ proche

Cette étude, réalisée en collaboration avec le CCLO, met en œuvre une méthode en champ proche qui consiste à injecter par fibre optique monomode une onde lumineuse dans un guide. Le diamètre du mode à mi-hauteur (FWHM) en sortie de guide est mesuré à l'aide d'une caméra infrarouge sur laquelle le faisceau issu du guide est focalisé par l'intermédiaire d'un objectif de microscope, comme illustré sur la figure (4.14). Le signal recueilli est ensuite visualisé sur un écran.

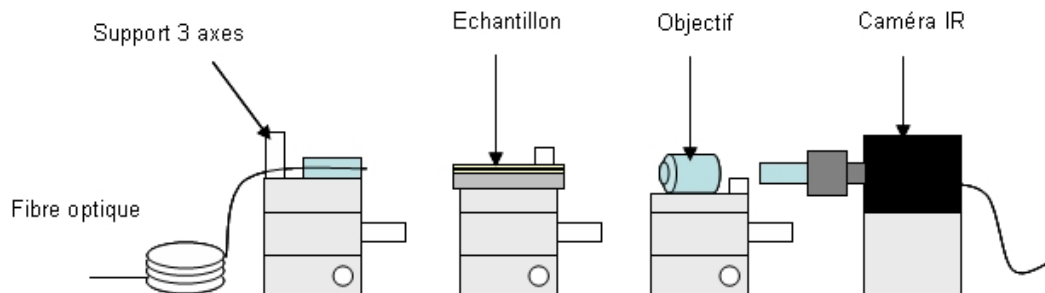


FIG. 4.14 – Représentation schématique du banc de caractérisation de diamètre de mode [134]

Les distances sur la caméra étant repérées à ± 2 pixels, l'incertitude de mesure est relativement élevée. Après étalonnage de la caméra avec la fibre d'injection, elle est de l'ordre de $\pm 0,72 \mu\text{m}$ à 1550 nm et de $\pm 0,74 \mu\text{m}$ à 1330 nm. Cependant, cette méthode permet, outre la mesure du diamètre de mode, de déterminer la nature du guidage (monomode ou multimode) dans les structures.

Les analyses ont été effectuées sur un échantillon présentant une longueur de 8 mm et pourvu de différentes séries de guides de largeur variable entre $2 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. La source utilisée pour la caractérisation est une source optique large bande à fibre dopée erbium (émettant dans la bande C), de puissance maximale 16,6 mW ($I = 158 \text{ mA}$), connectée à une fibre monomode de diamètre modal FWHM = $6,17 \mu\text{m}$ à 1550 nm. Le couplage dans l'ensemble des guides de largeurs différentes a pu être réalisé. La nature du guidage obtenu ainsi que les valeurs de diamètre de mode des guides monomodes sont présentés dans le tableau (4.12).

TAB. 4.12 – Mesures du nombre de modes et du diamètre de mode à 1550 nm de motifs guides (PIII-SU8) de $2,5 \mu\text{m}$ de hauteur et de largeur variables

Largeur du guide (μm)	Guide n°	Diamètre du mode (μm)		Guidage
		FWHM _x	FWHM _y	
2	1	3,26	3,26	monomode
	2	2,89	2,89	monomode
	3	2,89	2,89	monomode
	4	2,89	2,89	monomode
	5	2,89	2,89	monomode
	6	2,53	2,89	monomode
	7	2,53	2,89	monomode
4	0	2,53	3,98	monomode
6	0	2,89	-	multimode
8	0	2,89	-	multimode
10	0	2,53	-	multimode
4	5	2,53	3,26	monomode
	4	-	-	pas de guidage
	3	3,26	3,62	monomode
	2	2,89	3,62	monomode
	1	2,89	3,62	monomode

On constate que tous les guides testés propagent la lumière, excepté le guide n°4 des guides de $4\mu\text{m}$ de largeur. Ceci est dû à un défaut local de clivage observé lors de l'injection. On constate également que dans le cas d'une injection avec une source non polarisée, le guidage est monomode jusqu'à une largeur de guide de $4\mu\text{m}$. Concernant le diamètre des modes à mi-hauteur, on observe une valeur quasi constante suivant l'axe x , de l'ordre de $2,89 \pm 0,72\mu\text{m}$ à la longueur d'onde 1550 nm , correspondant à l'épaisseur des guides. Suivant l'axe y le diamètre du mode augmente avec la largeur du guide, on observe par exemple un diamètre de mode de l'ordre de $3,62 \pm 0,72\mu\text{m}$ à 1550 nm pour un guide de $4\mu\text{m}$ de largeur. Malheureusement, au regard de la précision de mesure aucune comparaison ne peut être faite par rapport aux résultats de simulations. On retiendra simplement que les guides de $2\mu\text{m}$ et $4\mu\text{m}$ sont monomodes, et qu'ils présentent un bon confinement de la lumière, comme en témoigne la figure (4.15) sur laquelle aucune fuite de lumière vers le substrat n'est observée. Des injections réalisées à 1330 nm conduisent au même résultat (Annexe A), avec toutefois des diamètres de modes plus faibles puisque la fibre présente un diamètre de mode de seulement $5,58\mu\text{m}$.



FIG. 4.15 – Images en champ proche de l'intensité lumineuse en sortie de guides en PIII de $2,5\mu\text{m}$ de hauteur et de largeur de $2\mu\text{m}$ (image de gauche) ou $4\mu\text{m}$ (image de droite) à la longueur d'onde de 1550 nm

4.3.2 Mesure d'indice effectif par réflectométrie optique à faible cohérence

Cette étude, effectuée en collaboration avec l'équipe Photonique et Communications de l'IRRENA, consiste à étudier les spectres de réflexion d'une onde lumineuse obtenue en face d'entrée et de sortie d'un guide d'onde, du fait de la loi de Fresnel.

4.3.2.1 Dispositif expérimental et principe de la mesure

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ce type de mesure est constitué de deux interféromètres de Michelson (figure 4.16).

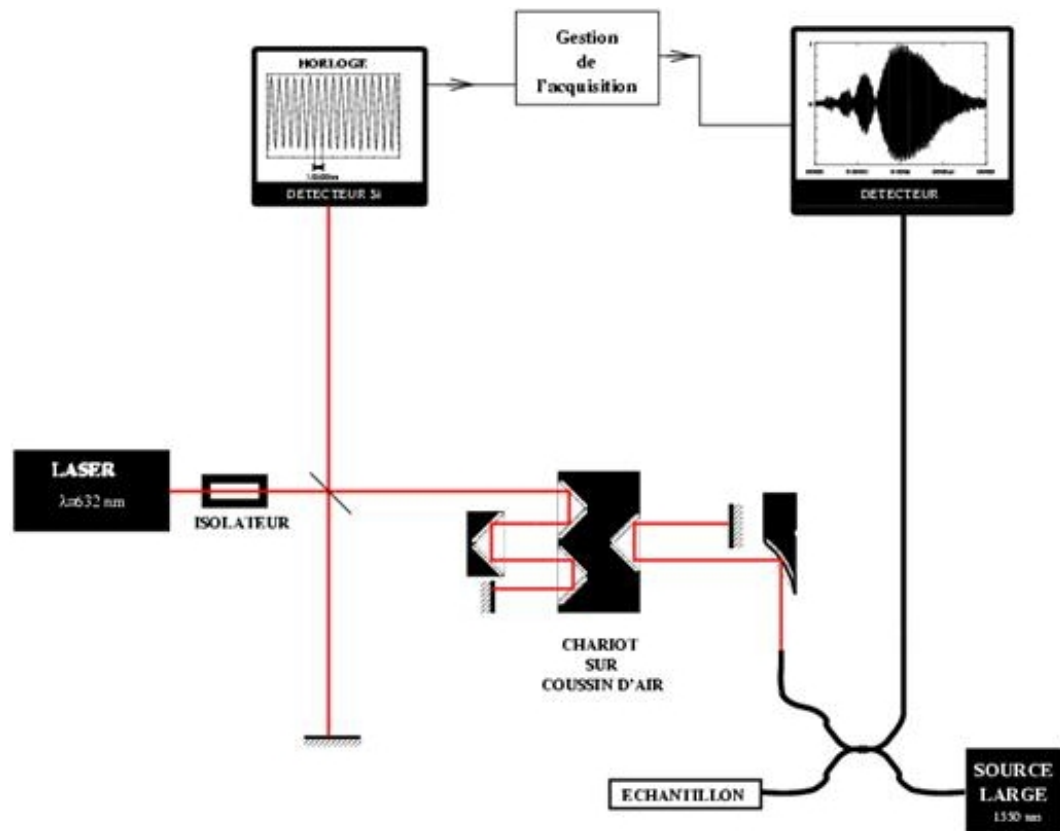


FIG. 4.16 – Réflectomètre en lumière incohérente [135]

Le premier interféromètre est presque entièrement fibré et utilise une source large bande à émission spontanée amplifiée émettant entre 1530 nm et 1560 nm (bande C). Un coupleur fibré joue le rôle de lame séparatrice. Une de ses sorties

est connectée à l'échantillon sous test et l'autre sortie sert de bras de référence. L'onde se propageant dans ce bras est dirigée vers un coin cube mobile puis vers un miroir plan. On obtient donc des interférences dues aux deux ondes ayant parcouru chacune les deux bras du coupleur. Le second Michelson en espace libre est utilisé en comptage de franges et permet d'échantillonner les interférogrammes obtenus, tous les 80 nm environ ($\lambda_{He-Ne}/8n_{air}$). Par la suite, ce pas d'échantillonnage sera noté Λ .

L'intensité lumineuse détectée lors de l'acquisition d'un interférogramme est de la forme :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\sigma)r(\sigma)e^{-8i\pi n_{air}\sigma x}dx \quad (4.1)$$

avec x le déplacement du chariot, $S(\sigma)$ la densité spectrale de puissance de la source et $r(\sigma)$ est le coefficient de réflexion en amplitude du composant sous test. Tous les dioptries rencontrés par l'onde au cours de sa propagation jouent le rôle de centres réflecteurs qui induisent un interférogramme. Dans notre cas, ces dioptries sont les faces d'entrée et de sortie du guide d'onde.



FIG. 4.17 – Photographie du banc d'injection

L'injection de l'onde lumineuse dans le guide d'onde se fait à l'aide d'une fibre optique lentillée et d'un banc d'injection, illustré sur la figure (4.17). Ce banc est composé d'un support piézoélectrique 3 axes placé sous binoculaire. Les interférogrammes d'entrée et de sortie de guide, relevés sur le détecteur infrarouge, sont échantillonnés à l'aide du système de comptage évoqué précédemment. A titre d'exemple, les interférogrammes obtenus pour un guide à base de PIII sont présentés sur la figure (4.18).

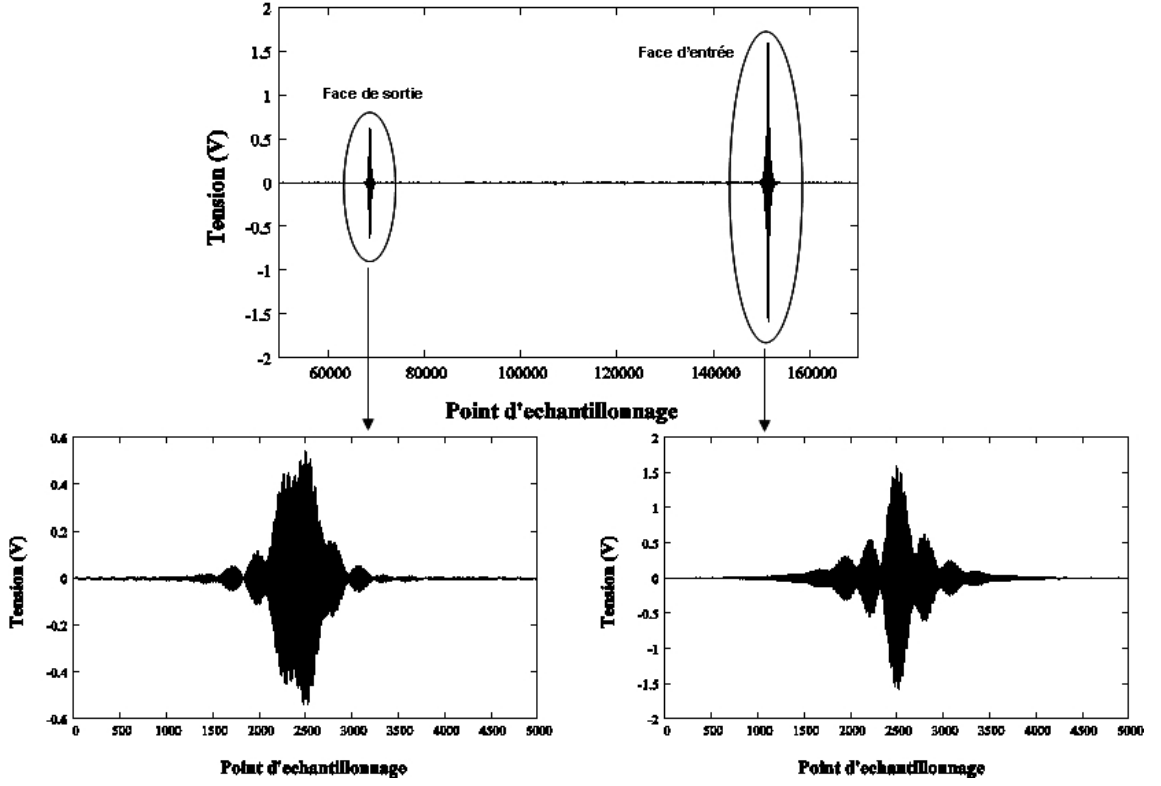


FIG. 4.18 – Interférogrammes correspondant aux faces de sortie et d'entrée d'un guide d'onde, à cœur PIII et à gaines SU-8 de $2,5\ \mu\text{m}$ de hauteur pour une largeur de $4\ \mu\text{m}$

Le nombre de points entre les deux interférogrammes correspond donc au chemin optique L_{opt} parcouru par l'onde, ce qui permet de calculer l'indice effectif n_{eff} du guide à partir de la mesure de la longueur physique du guide d'onde.

$$n_{eff} = \frac{L_{opt}}{L} \quad (4.2)$$

où L est la longueur physique du guide. Le calcul de n_{eff} revient alors à déterminer les deux longueurs L_{opt} et L .

Pour mesurer le chemin optique entre les deux interférogrammes, il suffit de compter le nombre de points d'échantillonnage entre les deux. Pour cela, il est nécessaire de trouver pour chacun un point de référence. Nous avons choisi celui correspondant à l'intensité maximale de l'interférogramme. En notant N_1 et N_2 les positions de ces deux points de référence (figure 4.19), le chemin optique entre les deux interférogrammes est donné par :

$$L_{opt} = 2\lambda(N_2 - N_1) = 2\lambda N \quad (4.3)$$

L'expression de l'indice effectif devient :

$$n_{eff} = \frac{2\Lambda N}{L} \quad (4.4)$$

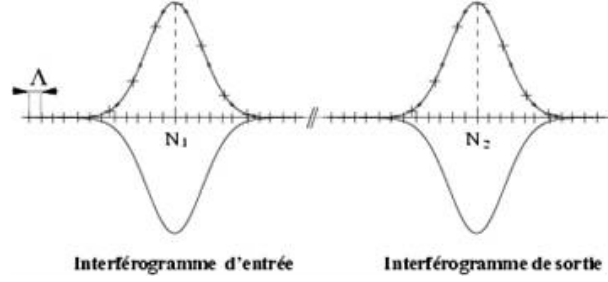


FIG. 4.19 – Représentation schématique des interférogrammes d'entrée et de sortie de guides

L'indice de réfraction étant donné par la relation (4.4), la précision de mesure vaut :

$$\frac{\Delta n_{eff}}{n_{eff}} = \frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} + \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta L}{L} \quad (4.5)$$

L'incertitude relative sur le pas d'échantillonnage est égale à :

$$\frac{\Delta \Lambda}{\Lambda} = \frac{\Delta \lambda_{He-Ne}}{\lambda_{He-Ne}} + \frac{\Delta n_{air}}{n_{air}} \quad (4.6)$$

L'utilisation d'un laser Hélium-Néon stabilisé en fréquence garantit une incertitude relative sur la fréquence du laser de l'ordre de 10^{-8} qui est très inférieure à celle de l'indice de réfraction de l'air, qui est d'environ 10^{-6} . Nous pouvons donc considérer que l'erreur relative sur le pas d'échantillonnage est de l'ordre de 10^{-6} . Pour calculer l'incertitude sur le nombre de points d'échantillonnage N entre deux interférogrammes, nous calculons le N moyen pour une série de mesures sur un même guide, puis nous considérons le plus grand écart de points avec cette moyenne. Ce qui nous donne l'erreur relative maximale sur l'ensemble des séries de mesures. Enfin, en estimant l'erreur de lecture sur les extrémités du guide, on obtient une incertitude relative sur la longueur physique du guide. Il est alors possible de calculer l'incertitude absolue sur l'indice effectif pour chaque série de mesures.

4.3.2.2 Résultats expérimentaux

L'analyse des structures PIII - SU8 présentant des motifs de guides de $2,5\ \mu\text{m}$ de hauteur nous a permis d'observer l'interférogramme correspondant à la face d'entrée et de sortie des guides, démontrant leur capacité de guidage comme en témoigne la figure (4.18). Il a été possible d'injecter dans les guides de $2\ \mu\text{m}$ à $10\ \mu\text{m}$ de largeur, mais nous n'avons calculé l'indice effectif que pour les guides monomodes, plus précisément, sur les guides n°1 et n°2 de $4\ \mu\text{m}$ et sur les guides n°3, 4, 5 de $2\ \mu\text{m}$.

Pour tous les motifs analysés, nous avons réalisé au moins une série de 10 mesures, chaque mesure consistant à relever les interférogrammes correspondant à la face d'entrée et à la face de sortie du guide. L'erreur relative maximale sur l'ensemble des séries de dix mesures est de 3.10^{-3} . En début et en fin de chaque série de mesures, la température, la pression et l'humidité de l'air ambiant ont été relevées pour calculer l'indice de l'air ambiant n_{air} . Nous avons ensuite mesuré la longueur de chaque guide à l'aide d'un microscope avec une incertitude relative sur la longueur physique du guide de 2.10^{-2} . A partir de l'équation (4.4), nous avons pu calculer l'indice effectif de chaque guide, qui est de l'ordre de 1,63. L'incertitude absolue sur l'indice effectif pour chaque série de mesures est de l'ordre de 4.10^{-2} . Les différentes valeurs de chemin optique parcouru par l'onde dans le guide, les longueurs de guide mesurées et enfin l'indice effectif obtenu sont présentés dans le tableau (4.13) et correspondent à la moyenne des mesures effectuées sur un même guide.

TAB. 4.13 – Longueur mesurée, chemin optique et indice effectif obtenus pour chaque guide analysé

Largeur du guide (μm)	Guide n°	Chemin optique parcouru (mm)	Longueur physique du guide (mm)	Indice effectif
2	3	$12,98 \pm 0,04$	$7,98 \pm 0,02$	$1,627 \pm 0,04$
	4	$13,02 \pm 0,04$	$7,99 \pm 0,02$	$1,630 \pm 0,04$
	5	$13,02 \pm 0,04$	$7,98 \pm 0,02$	$1,631 \pm 0,04$
4	1	$13,05 \pm 0,04$	$7,99 \pm 0,02$	$1,633 \pm 0,04$
	2	$13,05 \pm 0,04$	$7,98 \pm 0,02$	$1,636 \pm 0,04$

L'incertitude de mesure ne permet pas d'observer l'influence de la largeur du guide sur l'indice effectif vu par l'onde lumineuse, de même qu'aucune différence avec les simulations ne peut être mise en évidence. Cependant on retiendra que l'indice effectif des structures analysées est de l'ordre de $1,63 \pm 0,04$ dans la bande C. Des échantillons ayant une longueur physique plus importante, de l'ordre de 2 cm, ont également été analysés. Cependant, les interférogrammes de sortie de guide

obtenus présentaient une trop faible intensité pour permettre de calculer l'indice effectif des guides, vraisemblablement du fait de pertes optiques non négligeables dans les structures. A l'issue de ce travail, nous avons donc entrepris de mesurer ces pertes.

4.3.3 Mesure de pertes optiques

L'atténuation du signal lumineux au cours de sa propagation dans un guide d'onde est un facteur primordial à caractériser. En effet, seuls les composants engendrant des pertes de l'ordre de 1 dB/cm sont commercialement viables.

4.3.3.1 Origine des pertes

L'origine des pertes optiques dans un guide d'onde est multiple ; elles sont liées à des phénomènes d'absorption, de diffusion et de fuite.

L'absorption des matériaux organiques résulte, dans le domaine infrarouge, d'un transfert d'énergie des photons vers des phonons, du fait des modes de vibration du matériau liés aux distances interatomique [132]. Ces pertes sont donc intrinsèques au milieu guidant.

La diffusion correspond à un changement de direction des photons, conduisant à une redistribution d'une partie de l'énergie transportée par un mode guidé en perte par rayonnement (onde évanescente). On distingue deux types de diffusion, selon qu'elle naisse en volume ou en surface. La diffusion de volume, comme l'absorption, est attachée aux propriétés intrinsèques du milieu guidant et est liée à des fluctuations de la constante diélectrique causées, par exemple, par la contamination du milieu par des inclusions. Les solutions de polymères étant filtrées, ces pertes sont généralement négligeables. La diffusion de surface est elle liée à l'interaction de l'onde lumineuse avec la surface du guide au cours des réflexions successives. Elle est causée par les défauts localisés sur les dioptries sous forme d'irrégularités de surface, induites par la technologie de mise en œuvre du guide.

La fuite désigne le processus par lequel une quantité d'énergie peut s'échapper d'un guide, lors des réflexions, sous la forme d'un rayonnement vers le substrat (ou les électrodes) dont l'indice est plus élevé que celui du milieu guidant. En pratique, ces pertes sont négligeables lorsque l'épaisseur des gaines est importante devant la profondeur de pénétration des ondes évanescentes.

D'autres pertes peuvent intervenir si les propriétés du guide (épaisseur, indice, rayon de courbure) varient le long du parcours lumineux. Le mode guidé doit alors constamment s'adapter aux changements, au prix d'un couplage entre mode(s)

guidé(s) et mode(s) rayonné(s). Parallèlement aux pertes de propagation, il faut également prendre en compte les pertes d'injection comprenant les pertes de couplage et de Fresnel. Ces dernières sont issues du passage du mode d'une fibre vers le guide (et inversement) faisant intervenir le diamètre de mode de l'onde lumineuse et les réflexions aux interfaces entre les milieux.

Il existe différentes techniques de caractérisation de pertes optiques appliquées aux guides d'onde, suivant les conditions d'injection de l'onde lumineuse et suivant que l'on mesure les pertes de transmission ou de diffusion dans les structures. Nous avons étudié certaines de ces techniques, en collaboration avec le CCLO, mettant en œuvre soit une injection par la tranche, soit par la surface du guide.

4.3.3.2 Mesure de transmission avec injection par la tranche

Cette première technique consiste à injecter par la tranche du guide une onde lumineuse issue d'une fibre optique et à mesurer l'intensité transmise en sortie de guide à l'aide d'un photodétecteur. L'atténuation globale α en dB est alors donnée par :

$$\alpha_{(dB)} = -10 \log \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (4.7)$$

où P_{in} et P_{out} correspondent respectivement à la puissance injectée et transmise. Il s'agit ensuite d'évaluer théoriquement les pertes d'injection afin de les retrancher à la valeur de l'atténuation mesurée pour remonter aux pertes par propagation dans le guide en dB/cm. Les motifs de guides monomodes d'une longueur de 8 mm, précédemment caractérisés, ont été étudiés par cette technique à l'aide du banc de caractérisation en champ proche en plaçant en sortie de guide une sphère intégratrice reliée à un radiomètre (figure 4.20).

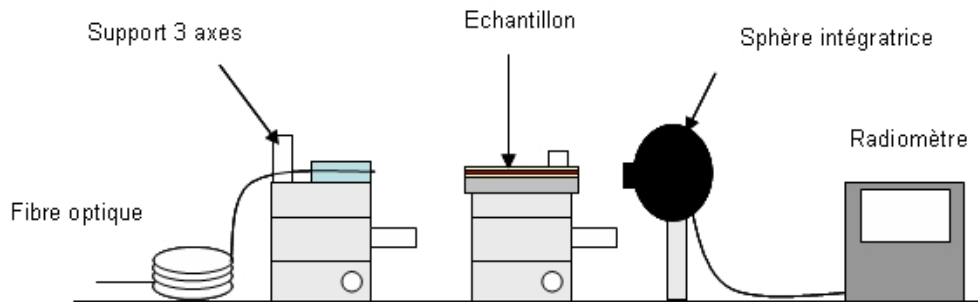


FIG. 4.20 – Représentation schématique du banc de caractérisation de pertes par propagation avec injection par la tranche

D'un point de vue expérimental, il s'agit d'optimiser le couplage du mode dans le guide afin d'obtenir le maximum de puissance sur le détecteur. La puissance injectée correspond à la valeur relevée en sortie de fibre lorsque l'échantillon est retiré.

Les mesures ont été effectuées, à l'aide d'une fibre monomode, à 1550 nm sur le guide n°5 de 2 μm de largeur et sur celui n°2 de 4 μm de largeur, puis consécutivement à 1330 nm, en injectant soit avec une fibre monomode, soit avec une fibre lentillée. Le diamètre modal de la fibre monomode est de 6,17 μm et 5,58 μm respectivement à 1550 nm et 1330 nm, celui de la fibre lentillée est de 2,44 μm à 1330 nm. Pour chaque guide, la mesure a été faite au moins deux fois en déréglant le banc de mesure afin de modifier les conditions d'injection. La moyenne des résultats pour chaque guide est présentée dans les tableaux (4.14 et 4.15). A noter que les pertes de couplage sont estimées, en entrée de guide, à l'aide de l'intégral de recouvrement entre le mode issu de la fibre et celui propagé dans le guide obtenu à partir de leur diamètre de mode respectif. Les pertes de Fresnel sont, quant à elles, estimées à partir des écarts d'indices entre les différents milieux traversés par l'onde lumineuse.

TAB. 4.14 – Pertes optiques par propagation à 1550 nm et 1330 nm avec injection par fibre optique par la tranche du guide dans le cas de motifs de guides PIII-SU8 de 2,5 μm de hauteur et d'une largeur de 2 μm

Longueur d'onde (nm)	Fibre	Pertes globale (dB)	Pertes de couplage (dB)	Pertes de Fresnel (dB)	Pertes de propagation (dB/cm)	Écart type (dB/cm)
1550	monomode	10,83	2,52	0,46	9,81	1,42
1330	monomode	9,17	2,49	0,46	7,78	0,67
	lentillée	5,33	0,16	0,46	5,89	0,82

TAB. 4.15 – Pertes optiques par propagation à 1550 nm et 1330 nm avec injection par fibre optique par la tranche du guide dans le cas de motifs de guides PIII-SU8 de 2,5 μm de hauteur et d'une largeur de 4 μm

Longueur d'onde (nm)	Fibre	Pertes globale (dB)	Pertes de couplage (dB)	Pertes de Fresnel (dB)	Pertes de propagation (dB/cm)	Écart type (dB/cm)
1550	monomode	11,01	1,90	0,46	10,81	1,09
1330	monomode	10,10	1,87	0,46	9,71	0,23
	lentillée	5,86	0,13	0,46	6,59	0,74

Les pertes obtenues dans le cas d'une injection à l'aide de la fibre monomode sont de l'ordre de 10 dB/cm à 1550 nm. Cette valeur d'atténuation élevée pourrait être attribuée à une absorption importante du matériau à la longueur d'onde de 1550 nm. En effet, les mesures effectuées à 1330 nm conduisent à des valeurs d'atténuation plus faibles en moyenne de 1 à 2 dB/cm. Cependant, les pertes de couplage calculées théoriquement ne tiennent pas compte des défauts de positionnement angulaire de la fibre monomode, et sont donc sousévaluées. On s'aperçoit par exemple que l'utilisation d'une fibre lentillée, induisant moins de pertes de couplage, conduit à une valeur plus faible de pertes, de l'ordre de 6 dB/cm à 1330 nm. Afin de s'affranchir des défauts d'alignement des fibres, nous avons alors étudié une technique de mesure par diffusion de surface.

4.3.3.3 Méthode de diffusion de surface avec injection par la tranche

Cette technique consiste à mesurer la lumière diffusée à la surface du guide. Ce type de mesure permet théoriquement de s'affranchir des pertes de couplage et d'absorption. Ainsi, elle représente un bon moyen de caractérisation des pertes par diffusion dans un guide. La décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de la distance $I(x)$ parcourue s'exprime de la manière suivante :

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.8)$$

où I_0 est l'intensité initiale et α est le coefficient d'atténuation linéaire exprimé en cm^{-1} . L'atténuation a en dB/cm est donnée par [33] :

$$a_{(\text{dB/cm})} = -4,3 \alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (4.9)$$

Pour mettre en œuvre cette technique, nous avons utilisé un montage expérimental composé d'un banc d'injection par fibre optique et d'une caméra CCD (figure 4.21), qui est en cours de développement au CCLO.

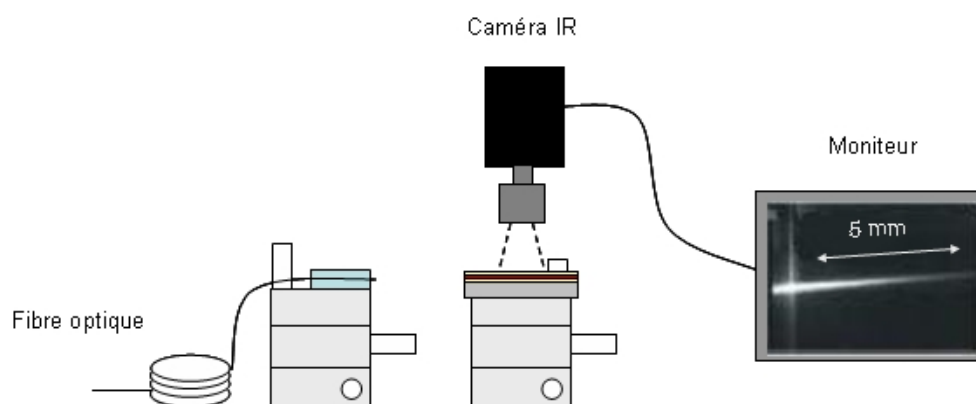


FIG. 4.21 – Représentation schématique du dispositif expérimental de mesure de pertes par diffusion de surface

Après optimisation du couplage de l'onde lumineuse, la caméra située au-dessus de la surface du guide permet d'acquérir la trace de la lumière diffusée le long de la propagation de l'onde dans le guide. L'intensité diffusée, traduite en niveau de gris, est alors numérisée de manière à réaliser une régression linéaire des valeurs logarithmiques de l'intensité diffusée, permettant de déterminer le coefficient d'atténuation. Les résultats obtenus par cette technique sur les guides de $2\ \mu\text{m}$ et $4\ \mu\text{m}$ de largeur sont présentés dans le tableau (4.16).

TAB. 4.16 – Pertes optiques de diffusion à 1550 nm à 1330 nm avec injection par fibre optique par la tranche du guide dans le cas de motifs de guides PIII-SU8 de $2,5\ \mu\text{m}$ de hauteur

Largeur du guide (μm)	Longueur d'onde (nm)	Atténuation (dB/cm)	Écart type (dB/cm)
2	1550	12,00	1,06
	1330	8,45	0,57
4	1550	8,55	0,86
	1330	5,82	0,61

On constate que les pertes sont comparables à celles obtenues précédemment, laissant penser que la majorité des pertes sont liées à des phénomènes de diffusion (de surface et de volume). Cependant, on observe également que les pertes à 1550 nm sont plus élevées, de l'ordre de 30%, que les pertes à 1330 nm. Des phénomènes d'absorption ne sont donc pas à exclure. Dans ces conditions, des mesures complémentaires sur d'autres échantillons sont indispensables avant toute conclusion. Faute de temps, ces mesures complémentaires n'ont pu être effectuées pour l'instant.

4.3.3.4 Mesure de transmission avec couplage par la surface

La dernière technique étudiée consiste à coupler l'onde lumineuse à l'aide d'un prisme, d'indice adapté, dans le milieu guidant et à mesurer l'intensité transmise en fonction de la longueur de propagation. La configuration du montage expérimental utilisé est indiqué sur la figure (4.22).

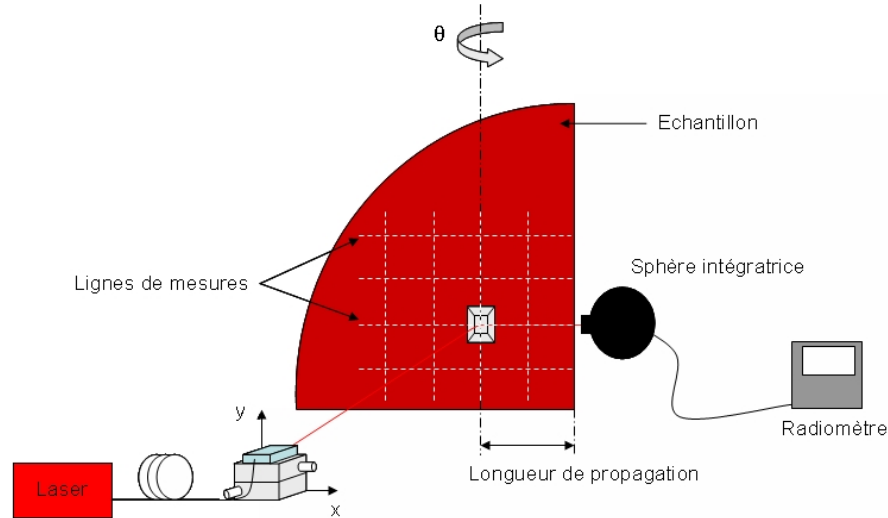


FIG. 4.22 – Représentation schématique du montage expérimental de mesure de pertes par transmission avec couplage par prisme

Le dispositif est équipé d'une source, émettant soit à 1550 nm ou 1320 nm, et d'une fibre optique monomode fixée sur une platine piézoélectrique 2 axes. Le principe de mesure consiste d'abord à envoyer l'onde incidente sur le prisme, qui est plaqué sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un vérin pneumatique, puis à faire varier l'angle θ entre le faisceau incident et le prisme, afin d'observer le couplage du faisceau dans le film. En relevant, pour différentes longueurs de propagation, la puissance obtenue en sortie de guide (par la tranche) à l'aide d'une sphère intégratrice reliée à un radiomètre on détermine alors l'atténuation linéique en dB/cm, ceci en supposant que les pertes de couplage d'une mesure à une autre sont comparables. Cette technique, dérivée de la spectroscopie M-lines, n'étant applicable qu'aux structures de guides planaires du fait de la difficulté de réaliser un couplage entre un prisme et un guide canal de largeur micrométrique, a été testée sur des films multicouches de PIII (orientés-réticulés) à gaine inférieure SU-8 déposées sur silicium (figure 4.23). Les résultats obtenus sont synthétisés dans le tableau (4.17).

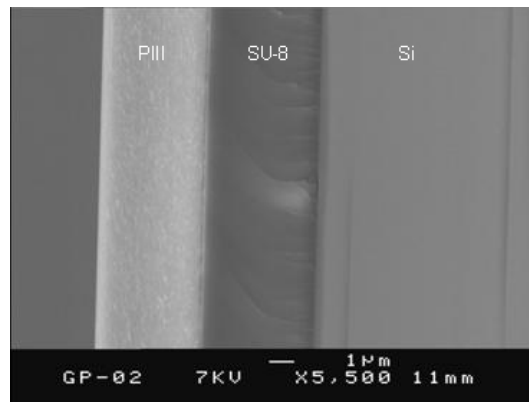


FIG. 4.23 – Images MEB de la tranche d’une structure de guide d’onde plan PIII-SU8 utilisée pour la caractérisation des pertes optiques de transmission avec couplage par prisme

TAB. 4.17 – Pertes optiques de transmission à 1550 nm et 1320 nm avec couplage par prisme sur un guide plan PIII-SU8

Longueur d’onde (nm)	Atténuation (dB/cm)	Écart type (dB/cm)
1550	3,09	0,35
1320	3,72	0,10

On constate que les pertes linéiques obtenues sont de l’ordre de 3 à 4 dB/cm, soit plus de 2 fois inférieures à celles obtenues sur les guides d’onde canaux mono-modes. Ceci semble plutôt encourageant et permet d’envisager l’obtention de guides d’ondes canaux à base de PIII présentant des pertes optiques du même ordre de grandeur. Cependant, ces résultats demandent encore une fois à être confirmés lors de campagnes de mesures systématiques.

4.4 Bilan

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons vu comment le design d'une structure de guide monomode peut être maîtrisé à partir de l'écart d'indice entre les différents milieux ainsi que par la section du milieu guidant. Ces paramètres influencent respectivement la qualité du confinement de l'onde lumineuse dans la partie active du guide et le nombre de modes guidés supportés par la structure. Nous avons ensuite étudié, dans une seconde partie, l'intégration du polymère PIII sous la forme de guide d'onde canal par un procédé de photolithographie. Les différentes campagnes de gravure sèche réalisées nous ont permis d'obtenir des motifs de guides aux profils verticaux et présentant une faible rugosité de surface, autorisant ainsi la caractérisation des propriétés de guidage du polymère PIII. Lors de ces caractérisations, le guidage monomode à 1550 nm des structures à gaines SU-8 a été observé sur des guides d'une section de $2,5\mu\text{m}$ de hauteur et $4\mu\text{m}$ de largeur et présentant un indice effectif de 1,63. L'étude des pertes optiques par propagation dans ces structures a cependant mis en évidence des atténuations linéiques non négligeable, comprises entre 10 et 3 dB/cm à 1550 nm suivant les conditions de mesure.

Chapitre 5

Intégration par impression du polymère d'étude

Sommaire

5.1	Lithographie par impression	116
5.2	Conception et développement de dispositifs expérimentaux	119
5.3	Réalisation de guides d'onde par emboutissage à chaud	121
5.4	Réalisation de guides d'onde par réplique par moulage .	125
5.5	Orientation des chromophores in situ	130
5.6	Bilan	135

Comme nous l'avons évoqué au chapitre II de ce manuscrit, les progrès réalisés dans le domaine de l'ingénierie moléculaire ces dernières décennies ont conduit au développement de matériaux organiques présentant des coefficients électro-optiques élevés. Cependant, du fait des contraintes liées aux procédés de fabrication des composants optoélectroniques, seul un certain nombre de ces matériaux organiques a pu être intégré au sein de dispositifs de modulation de la lumière. Dans le même temps, la complexité des procédés de photolithogravure pèse sur le coût des composants. Ainsi, la démocratisation des applications optoélectroniques à base de matériaux organiques actifs pourrait être encouragée par le développement de procédés de mise en forme plus simples et mieux adaptés à la nature même des polymères électro-optiques. Pour ces raisons, nous allons étudier dans ce dernier chapitre la pertinence de techniques d'intégration par impression de polymère, en alternative à la photolithogravure. Nous aborderons pour cela la conception et le développement de dispositifs expérimentaux devant nous permettre d'étudier par la suite la structuration du polymère PIII par des procédés d'emboutissage à chaud (*hot embossing*) et de réplique par moulage (*replica molding*). Nous conclurons ce chapitre en étudiant la possibilité d'inclure une étape de *poling* in situ destinée à orienter les chaînes du polymère électro-optique lors de la mise en forme des motifs de guides.

5.1 Lithographie par impression

Le coût exponentiel des procédés de photolithographie à résolution nanométrique est à l'origine du développement récent de procédés de lithographie non conventionnels prometteurs en vue de la production de masse de composants intégrés bas coût. Ces procédés ont permis de nombreuses avancées ces dernières années dans des domaines aussi variés que l'électronique, les biotechnologies et la photonique [136, 137]. Il s'agit, tout particulièrement, des techniques de lithographie par impression (*imprint lithography*) qui consistent à transférer les motifs d'un moule dans un polymère [138, 139]. Celle de la nanoimpression, par exemple, permet de mettre en forme une couche mince de polymère par compression à chaud, et ainsi de réaliser des motifs de seulement quelques nanomètres de section [140]. Outre leur relative simplicité de mise en œuvre, l'intérêt de ces techniques est leur rapidité puisque quelques minutes suffisent pour reproduire un motif quand des heures sont nécessaires en photolithogravure.

L'emboutissage à chaud et la réplique par moulage, dont nous décrirons le principe par la suite, sont certainement les techniques les plus prometteuses pour la réalisation de composants pour l'optique intégrée. Notamment, elles ont déjà permis

d'obtenir des microrésonateurs à base de matériaux organiques pour des applications passives de multiplexage-démultiplexage en longueur d'onde [141, 142]. Plus récemment, des interféromètres Mach-Zehnder pour la modulation de la lumière par effet Pockels ont également été réalisés [143, 144], l'étape de *poling* destinée à orienter les chromophores étant effectuée après la mise en forme et l'enterrement des guides à l'aide d'électrodes planaires.

Emboutissage à chaud (*hot embossing*)

La technique de la nanoimpression appliquée à des structures de section micrométrique est couramment appelée emboutissage à chaud. Il s'agit de transférer les motifs d'un moule, généralement en silicium, dans une couche mince de polymère lors d'une étape de compression à chaud (figure 5.1). Le film de polymère est préalablement chauffé à une température supérieure à celle de sa transition vitreuse (T_g) afin de le rendre fluide. L'impression des motifs est ensuite réalisée par l'application d'une pression de quelques gigapascals (GPa). Le polymère est enfin refroidi à une température inférieure à la T_g avant de procéder au retrait du moule.

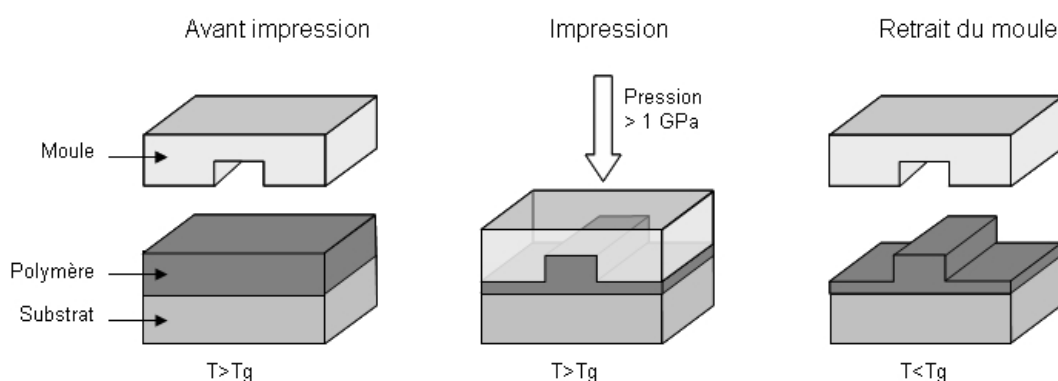


FIG. 5.1 – Représentation schématique d'un procédé d'emboutissage à chaud

Le transfert de motifs dépend donc de la fluidité du polymère (qui est quant à elle liée à sa masse moléculaire), et peut être contrôlé par les paramètres d'impression que sont la température, la pression et le temps [145, 146]. La qualité du transfert est avant tout conditionnée par celle des motifs présents sur le moule, ainsi que par les propriétés d'adhésion entre le moule et le polymère. Les moules en silicium sont obtenus par des procédés classiques de photolithographie. Recouvert d'une couche fluorée anti-adhésive, ces moules autorisent plus d'une centaine de cycle d'impression avant de voir apparaître des défauts sur les motifs transférés par phénomène d'arrachement de matière [147].

Réplique par moulage (*replica molding*)

Dans le cas de la réplique par moulage le transfert de motifs est réalisé par le moulage d'un polymère en solution dispensé sur un substrat (figure 5.2). Du fait de la fluidité du matériau, une pression de seulement quelques dizaines de megapascals (MPa) suffit à le mettre en forme. Un léger chauffage de l'échantillon à l'issue de cette étape assure l'évaporation du solvant, conduisant à des motifs de polymère qui reproduisent le négatif du moule. Pour mettre en œuvre ce procédé, on utilise le plus souvent des moules en élastomère de silicone, généralement en polydiméthylsiloxane (PDMS). Ces moules ont l'avantage de présenter une faible énergie de surface et une faible rugosité, permettant d'éviter les problèmes d'arrachement de matériau et d'atteindre des résolutions de l'ordre de 10 nm [148].

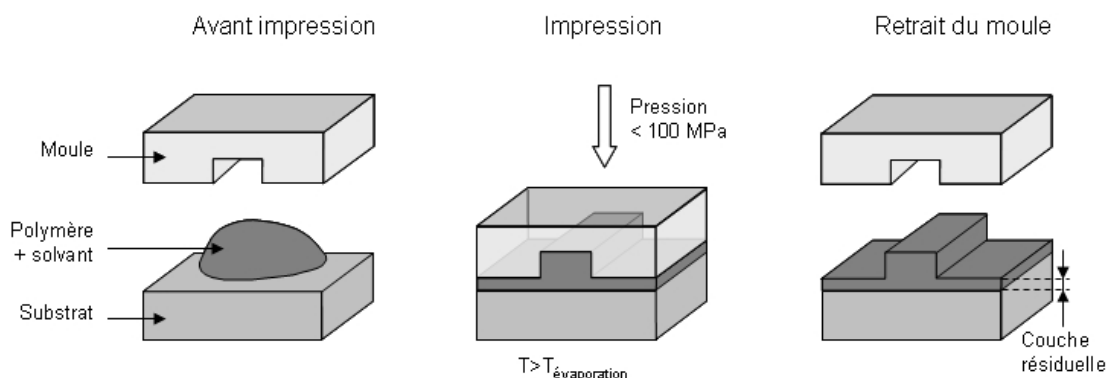


FIG. 5.2 – Représentation schématique d'un procédé de réplique par moulage

L'une des principales difficultés consiste à déterminer les paramètres de moulage (concentration du polymère, pression, température, temps) afin de minimiser la couche résiduelle de polymère sous le motif de guide, susceptible d'engendrer des pertes optiques [149].

Afin d'étudier la pertinence de ces deux techniques pour la réalisation de guides d'onde en PIII nous avons entrepris de développer des dispositifs expérimentaux d'impression de polymère.

5.2 Conception et développement de dispositifs expérimentaux

Le premier dispositif d'impression développé utilise un vérin motorisé (Newport, série LTA) à forte capacité de charge (120 N), piloté par un microcontrôleur ESP100, dont la résolution en déplacement est de 50 nm (figure 5.3). Un programme réalisé en pascal permet de commander le déplacement du vérin, de manière à appliquer sur un échantillon, suivant la surface du moule, des pressions de l'ordre du gigapascal.

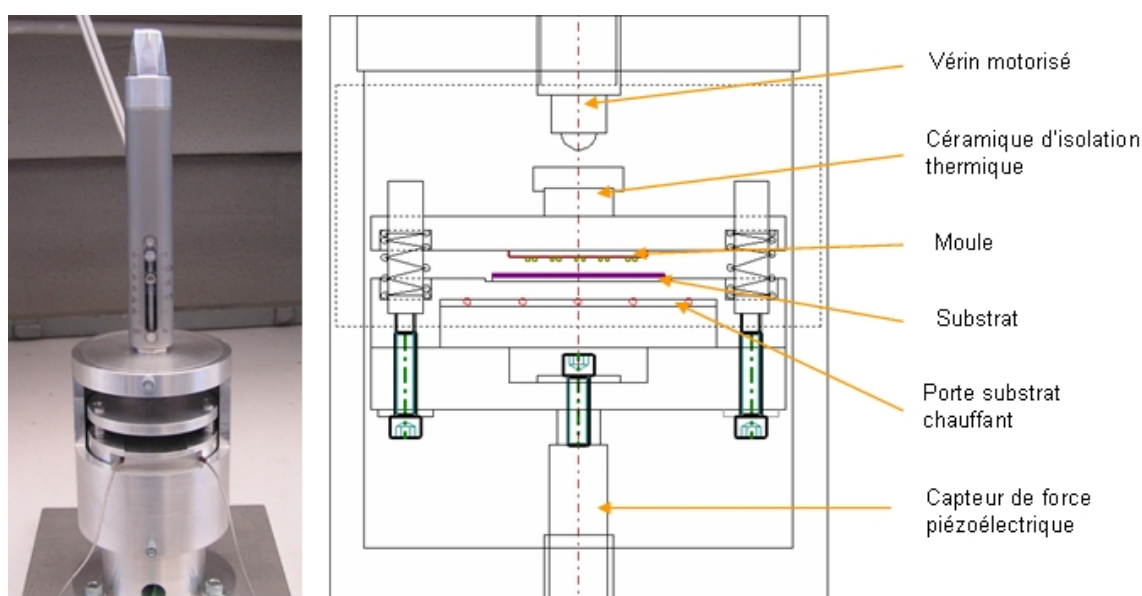


FIG. 5.3 – Photographie et schéma de conception du dispositif d'impression de polymère basé sur l'utilisation d'un vérin motorisé

L'alignement du moule par rapport au substrat est réalisé par l'intermédiaire de ressorts souples et le chauffage de l'échantillon est assuré par une résistance formable (Thermocoax) d'une puissance de 100 W placée au niveau du porte substrat. Ce dernier est relié mécaniquement à un capteur de force piézoélectrique (Kistler, 9203) de haute résolution (45 pC/N). L'acquisition du signal, issu du capteur de force par l'intermédiaire d'un capacimètre (Keithley 614) et d'une liaison GPIB, permet d'asservir le déplacement du vérin et de suivre la mise en compression du système (figure 5.4).

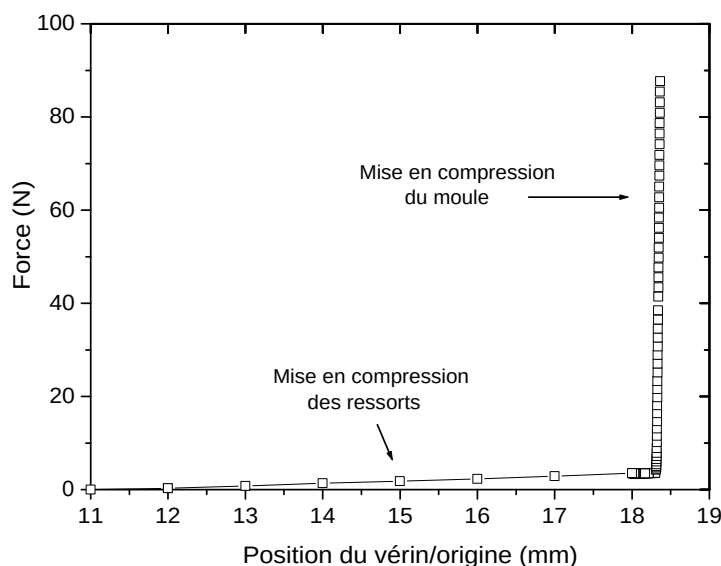


FIG. 5.4 – Exemple d'acquisition obtenue lors d'un procédé d'impression

Les différentes expérimentations effectuées à l'aide de ce premier dispositif, que nous présenterons par la suite, nous ont conduit à développer un second dispositif illustré figure (5.5). Dans ce dernier, le vérin motorisé a été remplacé par un actuateur piézoélectrique (Pi polytec), permettant d'appliquer sur le système une charge pouvant aller théoriquement jusqu'à 14 kN. Dans le même temps, le capteur de force a également été remplacé par une rondelle de charge (9011A, Kistler, 4,3 pC/N) afin de couvrir toute la gamme de force de l'actuateur.

Lors de la conception de ce second dispositif, une attention particulière a été portée sur la rigidité et la planéité des supports du moule et du substrat afin d'éviter des problèmes de déformation et d'alignement. Des éléments chauffants placés de part et d'autre de ces supports contribuent à améliorer l'homogénéité en température du système. La mise en œuvre d'un procédé d'impression avec ce second dispositif consiste à mettre en contact le moule sur le substrat à l'aide d'une vis de pression, qui sert également de butée à l'actuateur piézoélectrique. En pratique, ce système de buté limite la charge applicable par l'actuateur, conduisant à des pressions de l'ordre de 5 GPa au niveau de l'échantillon, ce qui semble suffisant pour l'impression de polymères.

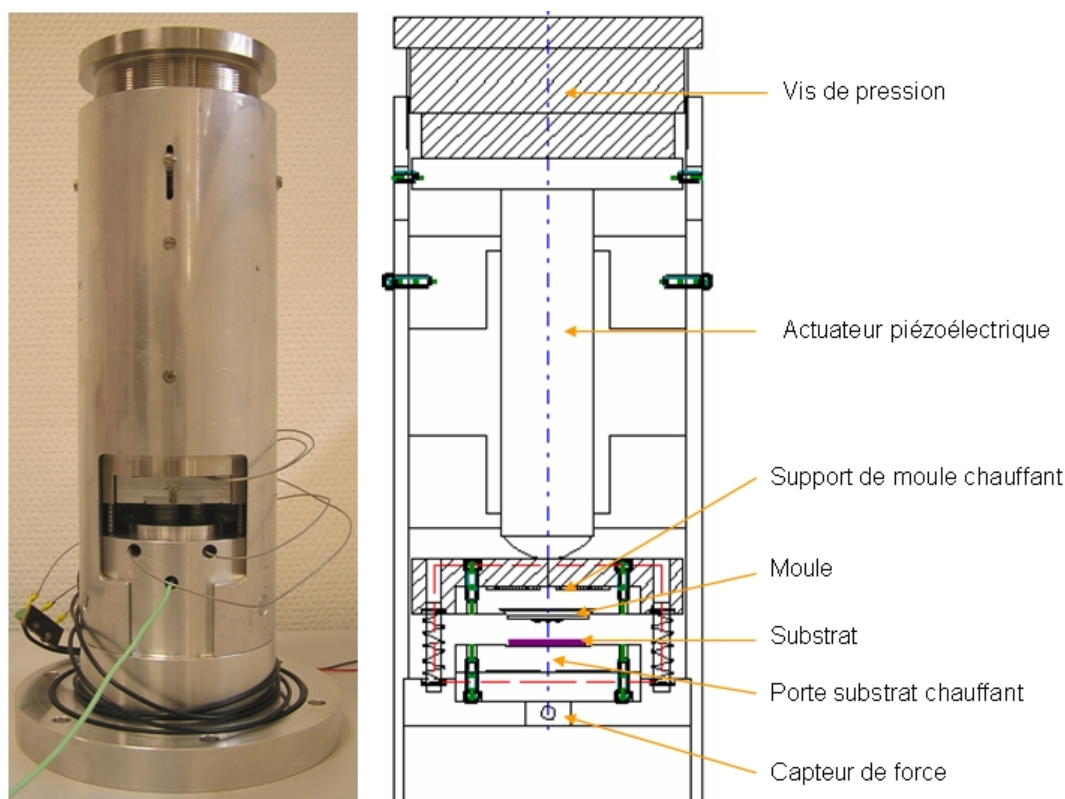


FIG. 5.5 – Photographie et schéma de conception du dispositif d'impression de polymère basé sur l'utilisation d'un actuateur piézoélectrique à forte capacité de charge

5.3 Réalisation de guides d'onde par emboutissage à chaud

Les premiers moules en silicium utilisés lors du développement de notre procédé ont été réalisés au CCLO par gravure ionique réactive d'une couche de silice. Ces moules présentent des motifs constitués de doubles lignes rubans en silice de $10\mu\text{m}$ de largeur et de $1,3\mu\text{m}$ de hauteur, comme celui illustré sur l'image MEB de la figure (5.6). L'espacement entre ces doubles lignes est variable et permet ainsi l'impression de guides d'une largeur variable entre $5\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$.

La forte rugosité au niveau des flancs des motifs cause cependant des problèmes d'arrachement de matériau au moment du retrait du moule. Ces défauts sont dus à la qualité limitée du masque de photolithographie souple, aux bords mal définis, utilisé lors de la réalisation des moules. L'utilisation d'un masque chromé commercial permettrait de considérablement améliorer ce résultat.

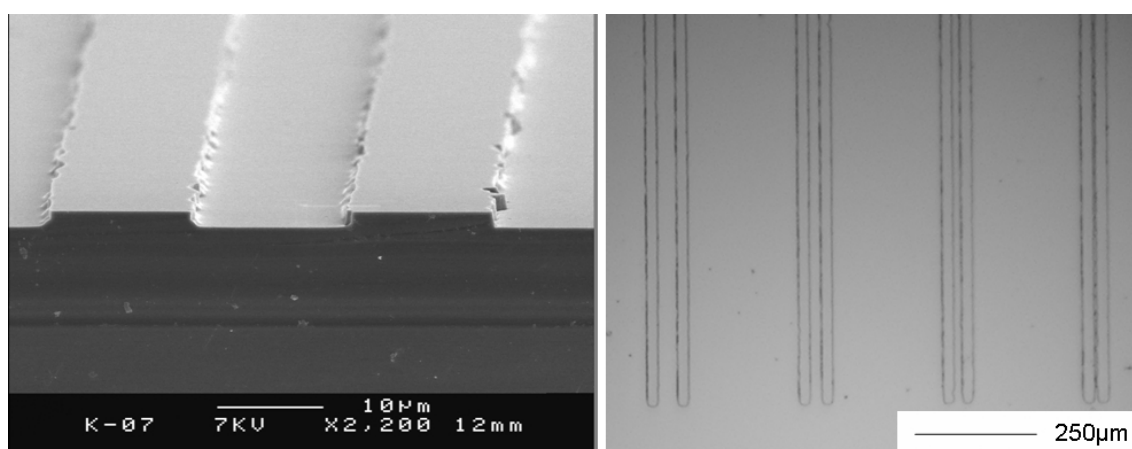


FIG. 5.6 – Image MEB de lignes rubans en silice, constituant l'un des motifs du moule utilisés pour les impressions par emboutissage à chaud et photographie d'une série de motifs du même moule présentant des écartements de 20, 10, 7 et 5 μm respectivement de gauche à droite

Toutefois, en première approche et pour étudier l'influence des paramètres d'impression, la qualité de ces moules est suffisante. Une première série d'expérimentations a été réalisée à l'aide de moules d'une surface de l'ordre du centimètre carré sur des films de polymère PIII déposés sur substrat de silicium de 25 x 25 mm². Les paramètres utilisés lors de la mise en œuvre du procédé d'emboutissage à chaud sont présentés dans le tableau (5.1). Pour rappel, la température de transition vitreuse du PIII est de l'ordre de 80°C et celle de l'initiation de son mécanisme de réticulation est de l'ordre de 140°C. Lors de ces expérimentations, le retrait du moule a été effectué après le retour à température ambiante de l'échantillon.

TAB. 5.1 – Paramètres utilisés lors des expérimentations d'emboutissage à chaud sur des films de PIII

Température (°C)	100			120			140		
Force (N)	80	100	120	80	100	120	80	100	120
Temps (min)	30								

Les meilleurs résultats d'impression ont été obtenus à une température de 140°C et pour une force d'impression de 120 N (figure 5.7), conduisant à des motifs d'une longueur totale d'environ 5 mm. A noter que ces paramètres constituent les limites, en terme de charge et de température applicables, du dispositif d'impression utilisé pour ces expérimentations.

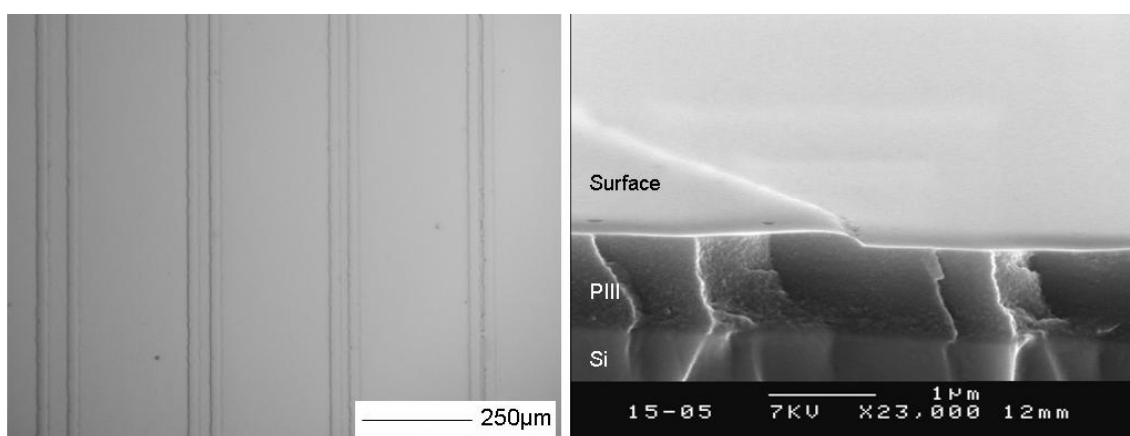


FIG. 5.7 – Photographie de surface et image MEB d'un film de PIII après un procédé d'emboutissage à chaud réalisé à 140°C en appliquant une force de 120 N ($\sim 1,2$ GPa) pendant 30 min

Bien que l'on retrouve en surface du film de polymère les motifs de double ligne du moule, on constate que la profondeur de ces motifs est seulement de l'ordre de 150 nm, ce qui est faible par rapport à la profondeur des motifs du moule ($\sim 1,3 \mu\text{m}$). De plus, l'observation de la surface totale du film montre que les motifs transférés ne sont pas complets. Les différentes expérimentations effectuées ont également permis d'observer qu'une augmentation de la température et de la force lors du procédé contribue à améliorer le transfert des motifs, comme en témoigne les photographies présentées sur la figure (5.8). Ceci est dû à la fluidité accrue du polymère et donc à une mobilité plus importante des chaînes de polymère lorsque la température et la force augmentent.

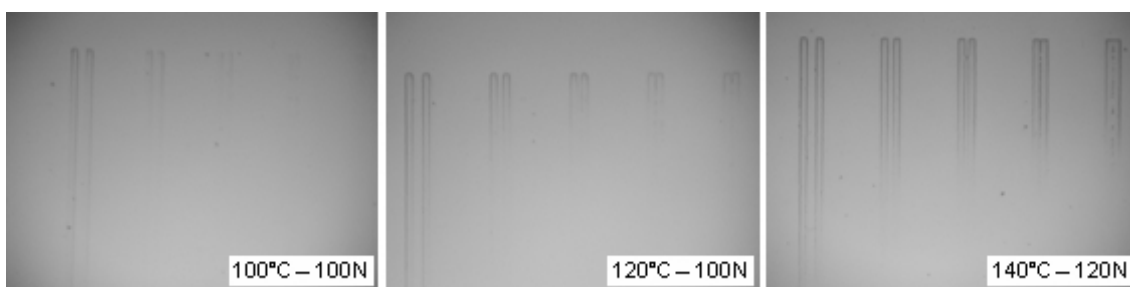


FIG. 5.8 – Photographies d'une zone à transfert incomplet de films de PIII, après un procédé d'emboutissage à chaud d'une durée de 30 min réalisé à différentes températures et forces d'impressions

Le transfert incomplet des motifs, même sous une charge de 120 N et à 140°C, température voisine de la température de réticulation du polymère, semble indiquer que la pression ($\sim 1,2$ GPa) appliquée sur le polymère n'est pas suffisante pour lui permettre de fluer dans les interstices du moule. Cette observation va se confirmer lors d'une série d'expérimentations complémentaires effectuées avec le second dispositif (actuateur piézoélectrique). Des transferts sur une profondeur de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{m}$ ont été obtenus en appliquant par exemple une force de 250 N ($\sim 2,5$ GPa) pendant 20 min à seulement 100°C (figure 5.9).

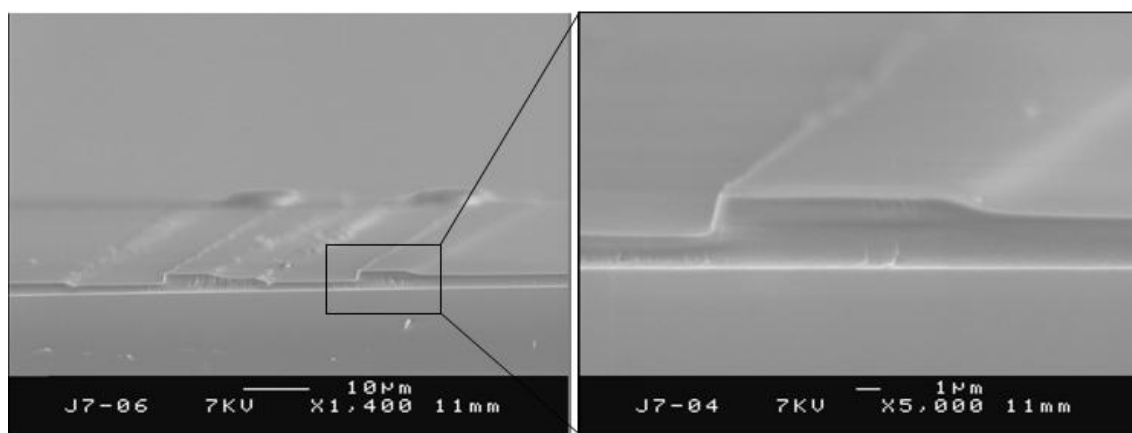


FIG. 5.9 – Images MEB de la tranche d'un film de polymère PIII après un procédé d'emboutissage à chaud réalisé à une température de 100°C sous une charge de 250 N ($\sim 2,5$ GPa) appliquée pendant 20 min

Cependant, cette seconde série de manipulations a également mis en lumière un certain nombre de problèmes, notamment celui d'arrachement de matériau lors du retrait du moule, lié aux propriétés d'adhésion entre le polymère et le moule, conséquence de la rugosité des flancs de ce dernier. Ainsi, à ce stade du développement, l'utilisation de moules présentant des motifs de faible rugosité recouvert d'une couche antiadhésive devient indispensable. Des problèmes d'uniformité de l'impression sur des surfaces supérieures à quelques mm^2 ont été également observés, vraisemblablement dus à un défaut de parallélisme entre les supports du moule et du substrat. Le système d'alignement par ressorts souples montre ici certainement ses limites. L'utilisation d'un dispositif d'impression, développé sur la base d'un aligneur de masque, permettrait certainement d'améliorer cette uniformité. Dans ces conditions, nous devons conclure que la mise en forme du polymère PIII par un procédé d'emboutissage à chaud semble possible mais nécessite un équipement d'une technicité beaucoup plus élaborée. L'objectif de nos études étant de mettre en forme les structures de

guides par une technologie la plus simple possible, nous avons donc décidé d'explorer les possibilités d'une autre technique, celle de la réplique par moulage.

5.4 Réalisation de guides d'onde par réplique par moulage

Pour mettre en œuvre le procédé de moulage nous avons utilisé indifféremment l'un ou l'autre de nos dispositifs d'impression, ainsi que des moules en PDMS réalisés à partir d'un kit bicomposant Sylgard 184 de chez Dow Corning, comprenant le polymère à base de silicone et son agent de réticulation.

La procédure de réalisation des moules consiste tout d'abord à mélanger le silicone avec son durcisseur dans les proportions massiques 10/1. Le mélange est ensuite dégazé sous vide ($\sim 10^{-1}$ Torr) afin d'enlever les inclusions d'air, puis coulé sur les motifs d'une résine photosensible obtenus par un procédé classique de photolithographie (figure 5.10). Le mélange va ensuite vulcaniser (ou réticuler) pour former un élastomère sur les motifs. Réalisée à température ambiante, cette étape nécessite environ 48 heures, mais prend seulement 45 min à 100°C .

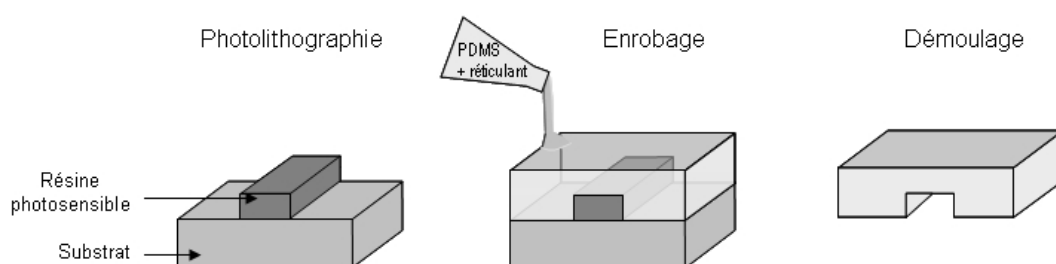


FIG. 5.10 – Représentation schématique des principales étapes de réalisation des moules en PDMS

Dans notre cas, l'étape de photolithographie a été réalisée avec une couche de résine photosensible S1818 d'une épaisseur de l'ordre de $3\mu\text{m}$. Un masque chromé, présentant des guides rectilignes de 25 mm de longueur et de largeurs variables entre 2 et $100\mu\text{m}$, ainsi que des motifs d'interféromètres Mach-Zehnder de dimensions comparables, a été utilisé. La mise en œuvre d'un procédé de réplique par moulage, avec un premier moule PDMS d'une surface d'environ 8cm^2 , nous a permis d'obtenir rapidement des motifs de guides de plusieurs centimètres de longueur, comme celui présenté sur la figure (5.11) gauche. Les problèmes de parallélisme précédemment

observés ne semblent pas apparaître à cause de la flexibilité du moule en élastomère. A noter, qu'un même moule peut être utilisé plus d'une dizaine de fois sans voir apparaître de défaut sur les motifs transférés.

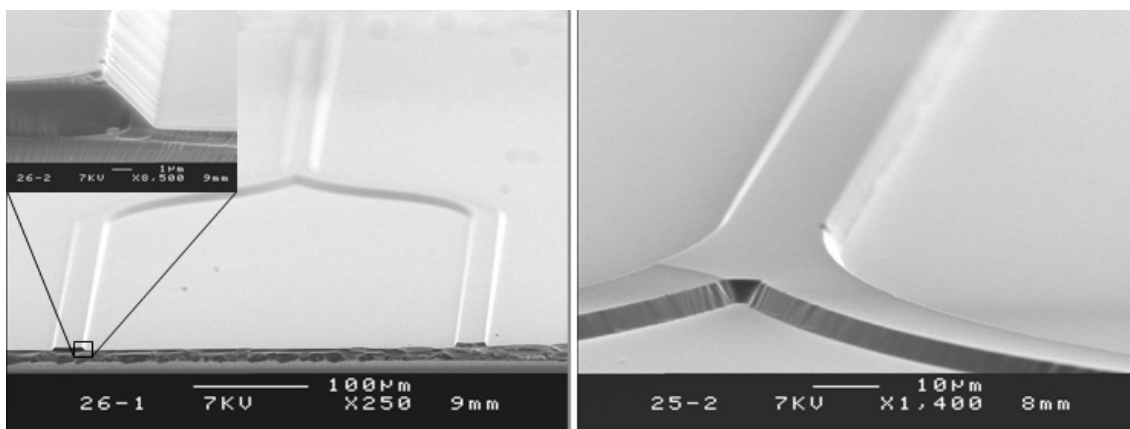


FIG. 5.11 – Images MEB de jonctions Y de motifs d'interféromètres Mach-Zehnder en PIII réalisées par moulage à partir d'une solution diluée à 70 g/L, en appliquant une charge de 80 N sur le moule pendant 20 min avec un chauffage à 70°C

Sur l'image de gauche, on constate que le motif du guide présente un profil trapézoïdal. L'inclinaison des flancs est de l'ordre de 45°, reproduisant la forme du moule définie par celle de la résine de photolithographie S1818 qui a des pentes du même ordre. L'utilisation d'une résine au profil vertical permettrait ainsi d'améliorer celui des guides. Le démoulage nécessiterait dans ce cas l'ajout éventuel en surface du moule PDMS d'un agent démoulant. Toutefois, le profil des guides dans l'état actuel est tout à fait satisfaisant pour une première série d'expérimentations destinées à évaluer l'influence des paramètres du procédé sur l'uniformité d'impression et sur l'épaisseur de la couche résiduelle.

Bien que l'uniformité de l'impression n'ait pas fait l'objet d'une étude rigoureuse, les différentes expérimentations effectuées nous ont permis de constater qu'elle était essentiellement influencée par la force appliquée sur le moule et par le volume de polymère dispensé sur le substrat. En effet, une force d'impression trop importante, dans notre cas typiquement supérieure à 100 N, engendre une déformation des motifs du moule et conduit à des guides en creux présentant une hauteur plus faible au centre qu'au niveau des bords. Au contraire, une force trop faible, inférieure à 10 N, ne permet pas d'étaler de manière régulière le polymère sous la surface du moule. Dans le même temps, on peut aisément comprendre que l'uniformité de l'impression, en terme de hauteur de motifs, est également liée au volume dispensé par rapport à

la surface du substrat à recouvrir. Lors des expérimentations, des forces d'impression de l'ordre de 50 N, correspondant à des pressions sur le moule de l'ordre de 60 MPa, sont ainsi apparues suffisantes pour mettre en forme le polymère PIII et pour ne pas induire de déformation préjudiciable du moule. L'utilisation de volumes de l'ordre de 0,150 ml ont permis d'obtenir des motifs complets, présentant une hauteur de l'ordre de $3\text{ }\mu\text{m}$ sur toute la surface couverte par le moule.

Les expérimentations nous ont également permis de constater que le temps du cycle d'impression n'avait pas d'influence significative sur la qualité du transfert à partir du moment où le solvant avait été correctement évacué, de manière à rigidifier le matériau et d'éviter l'arrachement de motifs au moment du démoulage. En pratique, un temps de cycle de 15 min à 20 min, correspondant à une impression réalisée à température ambiante suivie d'un chauffage progressif de l'échantillon jusqu'à des températures de l'ordre de 60°C à 70°C , est suffisant pour ne pas observer de problème lors du démoulage.

Concernant la couche résiduelle, située sous le motif de guide, son épaisseur semble essentiellement liée à la viscosité du polymère en solution. Des épaisseurs de l'ordre de $1,4\text{ }\mu\text{m}$ ont par exemple été obtenues lors de l'utilisation d'une solution de PIII saturée à 140 g/L (figure 5.12 gauche), alors qu'une solution diluée à 70 g/L conduit à une couche résiduelle de seulement environ 300 nm (figure 5.12 droite).

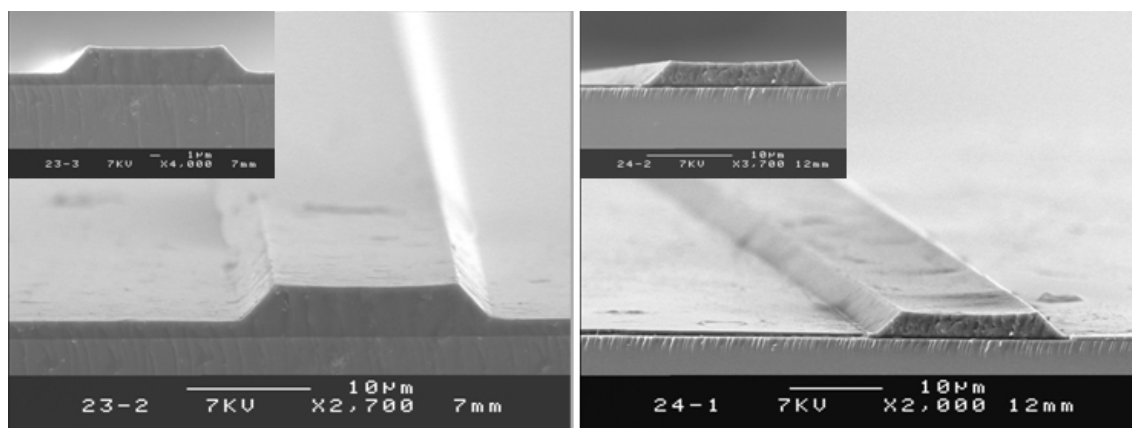


FIG. 5.12 – Images MEB de guides d'onde rectilignes en PIII obtenus par un procédé de réplique par moulage réalisé à partir d'une solution de PIII saturée à 140 g/L (image de gauche) et à partir d'une solution diluée à 70 g/L (image de droite), pour une charge de 50 N appliquée pendant 20 min à 70°C

Dans le but de minimiser l'épaisseur de la couche résiduelle, nous avons étudié l'évolution de son épaisseur, ainsi que celle des motifs de guides, en fonction de la concentration d'une solution de polymère PIII diluée avec du trichloroéthane. Les autres paramètres d'impression, laissés invariants, étant les suivants : un volume dispensé de 0,150 ml, une charge de 50 N (~ 60 MPa) et un chauffage de l'échantillon pendant 15 min jusqu'à 60°C . Les résultats de cette étude, réalisée par microscopie électronique à balayage, sont présentés sur la figure (5.13).

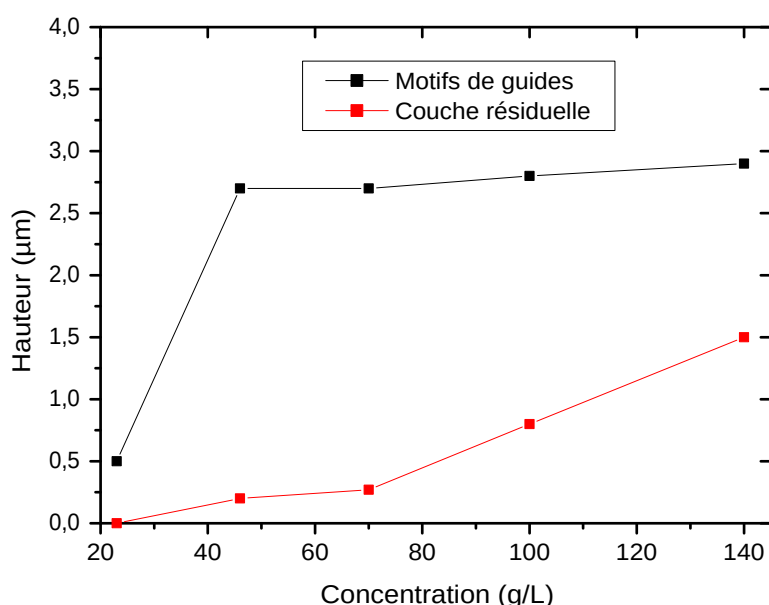


FIG. 5.13 – Evolution de la hauteur des motifs de guides et de l'épaisseur de la couche résiduelle en fonction de la concentration du PIII en solution dans du trichloroéthane

On constate effectivement que l'épaisseur de la couche résiduelle est d'autant plus faible que la dilution de la solution de PIII est importante. On obtient par exemple une couche résiduelle de l'ordre de 200 nm lors de l'utilisation d'une solution de PIII diluée à 46 g/L. Cependant, une chute de la hauteur des motifs est observée lorsque la concentration en PIII devient trop faible, elle n'est alors plus que de seulement 500 nm à 23 g/L. Toutefois, l'existence d'une fine couche résiduelle n'est pas forcément un problème pour le confinement de l'onde lumineuse. On se trouve alors dans la configuration d'un guide d'onde à nervure (*ridge*). Pour cette configuration, une épaisseur de couche résiduelle inférieure d'environ un ordre de grandeur

à celle du motif de guide ne modifie pas de manière significative le confinement de l'onde lumineuse. Dans le cas d'un guide *ridge* à section carrée de $3\mu\text{m}$, une couche résiduelle de l'ordre de 300 nm semble ainsi tout à fait acceptable, comme en témoigne la simulation numérique présentée sur la figure (5.14)¹. Dans ces conditions, nous retiendrons que des concentrations en PIII comprises entre 46 g/L et 70 g/L sont satisfaisantes pour mettre en forme les motifs de guides.

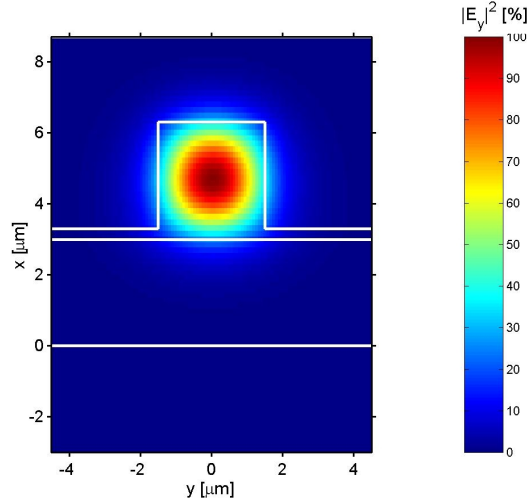


FIG. 5.14 – Profil simulé en intensité du champ lumineux en propagation dans un guide d'onde *ridge* en PIII de section carrée de $3\mu\text{m}$ avec une couche résiduelle de 300 nm , ceci dans le cas de gaines inférieure et supérieure présentant un écart d'indice de $2,5 \cdot 10^{-2}$ avec le cœur du guide à 1550 nm

A partir de l'optimisation des paramètres de moulage, il a ainsi été possible d'obtenir des motifs de guides à section micrométrique de plusieurs centimètres de longueur avec une épaisseur de couche résiduelle négligeable (figure 5.15). On observe en effet que la couche résiduelle est très faible ($< 200\text{ nm}$). Cependant, les motifs de guides ne présentent pas le profil trapézoïdal habituel et leur sommet présente une certaine rugosité, ce qui s'explique par le fait que la résine photosensible, utilisée pour réaliser le moule, était surdéveloppée. Ce résultat illustre, encore une fois, que la qualité des motifs est avant tout conditionnée par celle du moule et donc par la qualité de l'étape de photolithographie utilisée pour sa réalisation.

¹Simulation effectuée avec le logiciel *WMM mode solver*

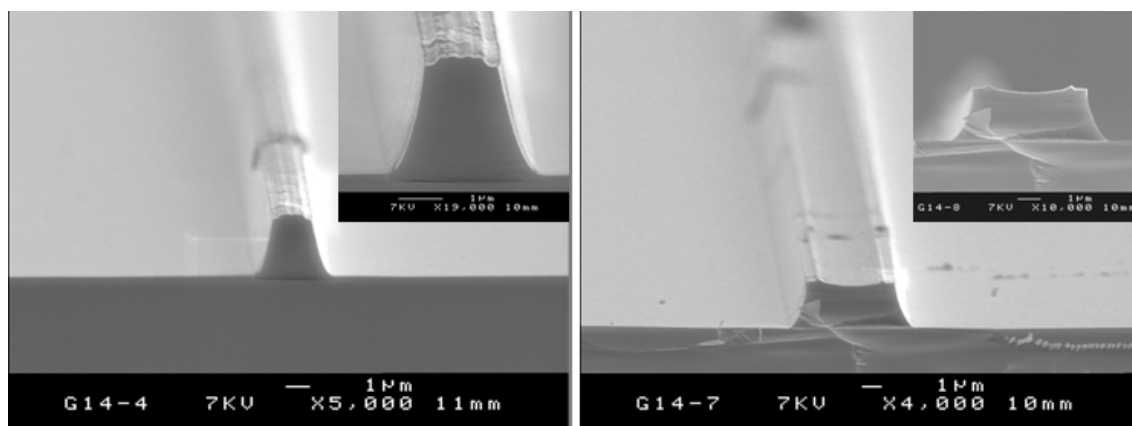


FIG. 5.15 – Images MEB de guides d'onde rectilignes en PIII de différentes largeurs, respectivement de gauche à droite 2 et 5 μm , obtenus par moulage à partir d'une solution diluée à 46 g/L sous une charge de 50 N appliquée sur un moule pendant 15 min à 60°C

Au regard des résultats obtenus, on peut conclure que la technique de réplique par moulage apparaît comme une solution très prometteuse, en alternative à la photolithographie, pour la mise en forme des matériaux organiques. L'intérêt de cette technique, outre sa simplicité de mise en œuvre et son faible temps de cycle, réside dans le fait qu'elle ne fait pas intervenir de températures ou de milieux chimiques susceptibles de dégrader les propriétés électro-optiques du matériau. De plus, des motifs de guides de plusieurs micromètres de hauteur et à faible rugosité sur les flancs peuvent être obtenus sans difficulté particulière.

5.5 Orientation des chromophores in situ

L'intégration d'une étape d'orientation de chromophores dans un dispositif d'impression de guides permettrait de considérablement simplifier la technologie de fabrication des modulateurs électro-optiques à base de matériaux organiques. Pour réaliser un tel dispositif, une solution consisterait à réaliser un *poling* plan-plan à l'issue de l'étape de mise en forme du matériau en chauffant le polymère au dessus de sa température de transition vitreuse (T_g) et en appliquant une tension statique entre le moule et le substrat. Cette méthode semble assez difficilement applicable dans le cas d'un procédé de réplique par moulage réalisé à partir d'un polymère en solution et avec un moule en élastomère isolant. Elle paraît cependant envisageable dans le cas d'un procédé d'emboutissage à chaud.

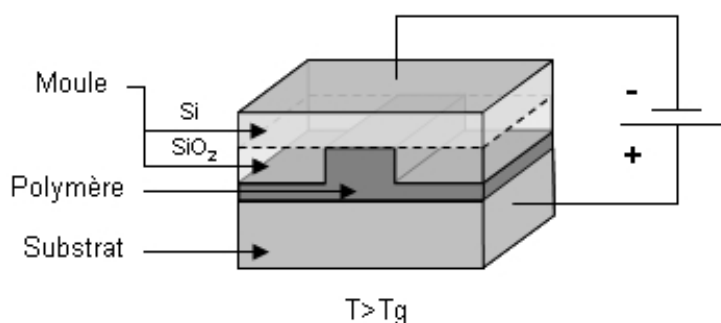


FIG. 5.16 – Représentation schématique d'une étape de *poling* plan-plan réalisé in situ lors d'un procédé d'impression de polymère

L'utilisation par exemple d'un moule en silicium dopé (figure 5.16), comportant des motifs en silice, avec un substrat également conducteur permettrait d'appliquer une tension entre la face arrière du moule et celle du substrat. La permittivité diélectrique de la silice (~ 4) étant sensiblement la même que celle du PIII ($\sim 4,5$), le champ électrique serait ainsi uniformément réparti entre l'interface silicium/silice et celle du polymère avec le substrat. Cette configuration correspond à celle d'un *poling* par électrodes en géométrie sandwich, décrit au chapitre II (§ 2.3.2). Des tensions de quelques centaines de volts, correspondant à un champ électrique de quelques dizaines de volts/ μm , permettent classiquement d'orienter dans cette configuration les chromophores d'un polymère électro-optique [105].

Dans l'objectif de valider une telle approche d'un *poling* plan-plan, réalisé in situ lors d'un procédé d'emboutissage à chaud, nous avons effectué des premières expérimentations en comprimant des moules de silicium dopé, dépourvus de motifs et de leur oxyde natif, sur des couches minces de PIII (figure 5.17). Ces films d'environ $1\mu\text{m}$ d'épaisseur sont déposés sur des substrats de verre recouverts d'une couche mince conductrice de ZnO ($\sim 50\Omega/\text{cm}$) servant d'électrode inférieure. Pour se prémunir d'éventuels problèmes de court-circuit, les films de PIII sont séchés sur plaque à 60°C pendant 1 heure avant utilisation. De plus, une couche mince de $4\mu\text{m}$ de SU-8 réticulée (60 min à 180°C) recouvre la surface des moules ($\sim 1\text{cm}^2$) afin d'éviter que leurs angles vifs ne traversent la couche de polymère électro-optique lors de la mise en compression du système. Un multimètre V branché au borne d'une résistance R de $1\text{k}\Omega$ permet de s'assurer des bonnes conditions de *poling*.

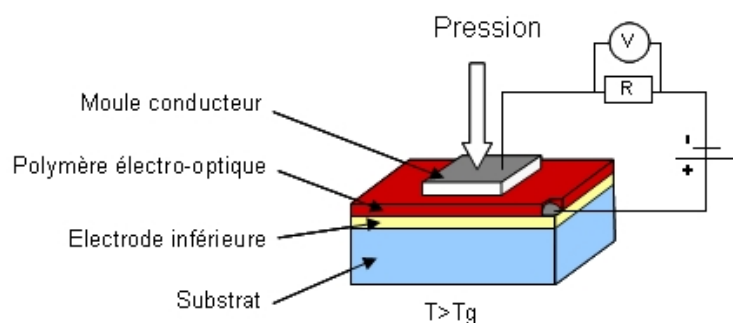


FIG. 5.17 – Représentation schématique de la configuration utilisée pour les expérimentations de *poling* plan-plan

La procédure expérimentale consiste, à comprimer dans un premier temps le moule sur le polymère électro-optique à température ambiante (avec une force de 50 N), puis à appliquer progressivement une tension (~ 1 V/s) sur l'échantillon. Une fois la tension stabilisée à la valeur désirée, la température de l'échantillon est alors portée en 20 min à 100°C . Après 30 min de palier, elle est ensuite portée à 140°C en 30 min, ce qui constitue la température limite qu'il est possible d'atteindre avec notre système de chauffage. Après 10 min à 140°C , le chauffage est coupé et l'échantillon retourne vers la température ambiante où la tension est enfin coupée.

Lors des expérimentations, des problèmes de court-circuit ont été fréquemment observés, conséquence de la présence de défauts sur l'un ou l'autre des films de polymère (PIII ou SU-8), conduisant systématiquement au « claquage » des films lors de l'application de la tension. L'utilisation de tension supérieure à 300 V, correspondant à un champ électrique de l'ordre de $75\text{ V}/\mu\text{m}$ au niveau des films de polymère, faisait également apparaître un courant de quelques microampères entre le moule conducteur et l'électrode inférieure en ZnO, indiquant la présence de zones de faible résistance au-dessous du moule. Cependant, après quelques tentatives infructueuses, un échantillon a pu passer avec succès la procédure de *poling* à 300 V sans faire apparaître de courant supérieur à quelques dizaines de nanoampères.

L'activité optique non linéaire quadratique de cet échantillon a ensuite été étudiée par génération de seconde harmonique (SHG). Le banc de caractérisation de l'IREENA étant indisponible à ce moment, les mesures ont été réalisées en collaboration avec le Pr. Rodriguez de l'ISM² de l'Université de Bordeaux I. Le montage expérimental de l'ISM utilise un laser émettant à 1064 nm (Nd : YAG nanoseconde Q-switché) qui, après focalisation, conduit à un faisceau incident sur l'échantillon présentant un diamètre de l'ordre de $80\mu\text{m}$. Grâce à cette résolution spatiale, des

²Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255.

mesures en transmission de l'intensité du signal de seconde harmonique (I_{2w}) ont pu être effectuées dans différentes zones de l'échantillon.

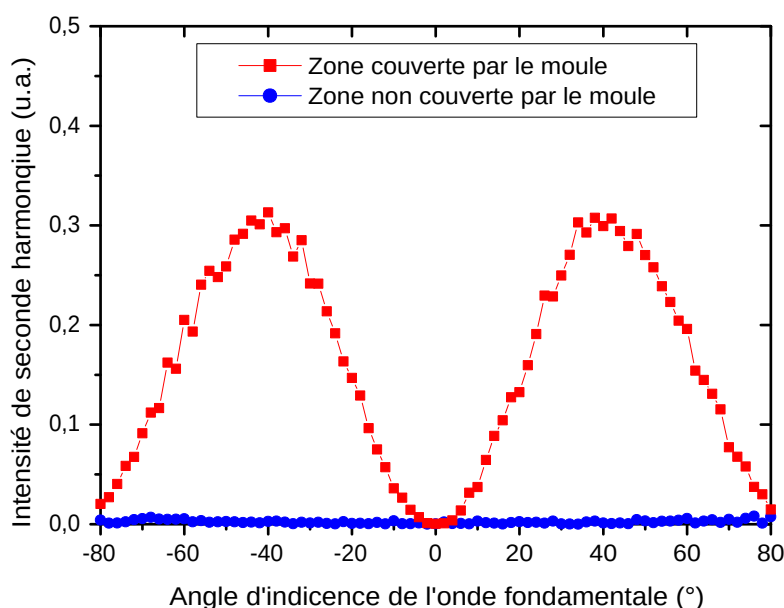


FIG. 5.18 – Intensité de seconde harmonique d'un film de PIII après un *poling* plan-plan réalisé dans la configuration d'un procédé d'emboutissage à chaud, avec une onde fondamentale polarisée p (parallèlement au plan d'incidence) et une mesure du signal de SHG également suivant une polarisation p

Sur la figure (5.18), on constate la présence d'une activité optique non linéaire quadratique non nulle dans la zone initialement couverte par le moule conducteur, ce qui n'est par contre pas le cas à l'extérieur de cette zone. Ce résultat démontre qualitativement qu'un *poling* in situ par électrodes planaires réalisé à l'issue d'un procédé d'emboutissage à chaud est viable. Toutefois, le taux d'orientation des chromophores est faible par rapport à celui obtenu par un procédé de *poling* par effet couronne. L'intensité maximum du signal de seconde harmonique observée n'est en effet seulement que de l'ordre de 10% comparativement à celle d'un film de PIII orienté et réticulé avec le dispositif de *poling* par effet couronne en géométrie triode (figure 5.19). Il faut cependant remarquer que le *poling* plan-plan n'a pas été optimisé et que le film de PIII orienté in situ n'a pas pu être réticulé après l'étape d'orientation du fait de la limitation à une température de 140°C du système de chauffage. Les analyses SHG n'ont pu être effectuées que 30 jours après les expérimentations, laissant ainsi la possibilité aux chromophores de relaxer. Dans ces conditions, l'ef-

ficacité du procédé de *poling* in situ est largement sous-évaluée. Des mesures de SHG réalisées immédiatement après le *poling* in situ devraient être effectuées. Une étude sur l'optimisation des paramètres d'orientation (tension, température, temps) devrait également permettre d'améliorer la qualité de l'orientation.

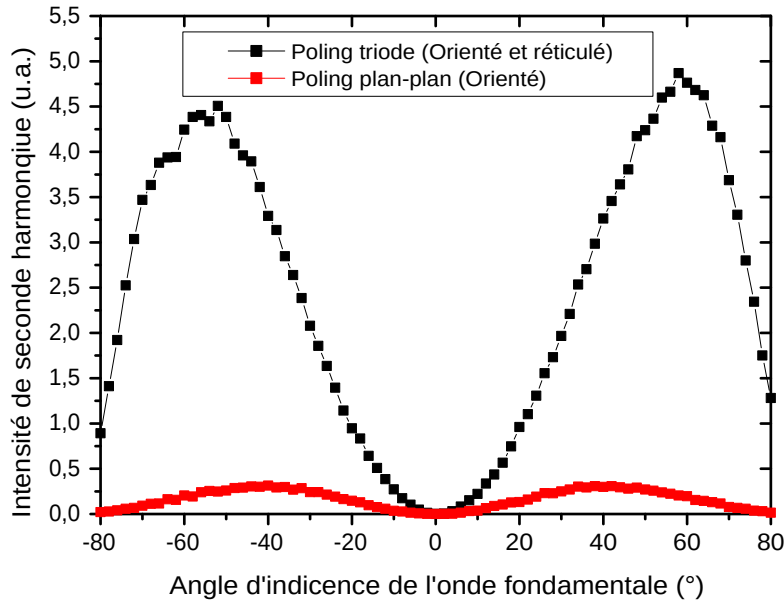


FIG. 5.19 – Intensité de seconde harmonique d'un film de PIII (orienté et réticulé) avec le dispositif de *poling* triode et signal de SHG 30 jours après le procédé d'orientation (sans réticulation) d'un film de PIII dans la configuration d'un procédé d'emboutissage à chaud

Les mesures de SHG réalisées à l'ISM sur le film orienté et réticulé avec le dispositif triode nous ont également permis de remonter à la susceptibilité quadratique $\chi_{33}^{(2)}$ du PIII grâce au modèle développé par le Pr. Rodriguez. Ce modèle repose sur une analyse ellipsométrique des franges de Makers [150] et sur un certain nombre de paramètres, liés au matériau et à l'échantillon, que sont : les indices de réfraction du polymère aux deux longueurs d'onde, l'absorption du matériau à 532 nm, l'hyperpolarisabilité du chromophore à 1064 nm, la densité de chromophores et l'épaisseur du film de polymère. Les indices du PIII à 1064 nm et 532 nm ont été estimés respectivement à 1,65 et 1,85 à partir de la mesure des angles de Brewster. L'absorbance du matériau, qui est de l'ordre de 1,52 à 532 nm, a été déterminée par spectroscopie UV-Visible. Pour l'hyperpolarisabilité du chromophore, nous avons retenu celle

du DR1, qui est de 585.10^{-30} esu à 1064 nm [55]. Concernant la densité de chromophores, nous l'avons estimée à 3.10^{+24} mole/m³ à partir du rapport de la densité du matériau, qui est typiquement de l'ordre de 1,2 kg/m³ pour un polymère, sur la masse moléculaire du PIII (241,2 g/mole). L'épaisseur du film de polymère, mesurée par microscopie électronique à balayage, est de 800 nm. A partir de ces valeurs, une simulation numérique utilisant une méthode itérative cherche à faire coïncider des courbes de SHG calculées aux courbes expérimentales de manière à déterminer les valeurs des tenseurs de susceptibilité quadratique du matériau. Des exemples de ces courbes sont présentées en annexe B. A l'issue de ces simulations, nous avons obtenu un $\chi_{33}^{(2)}$ de 60 pm/V à 1064 nm, avec un désaccord entre les courbes de l'ordre de 5%. Connaissant la valeur de ce tenseur, il a été possible d'estimer, à partir de l'équation (2.3), la valeur du coefficient électro-optique r_{33} du PIII à 16 pm/V à 1064 nm. Cette valeur semble en accord avec celle de 12 pm/V obtenue à 1320 nm par Liang sur le PIII [115] et confirme que les valeurs obtenues, au chapitre III, par la méthode de Teng et Man étaient sous-estimées.

5.6 Bilan

Les techniques d'emboutissage à chaud et de réplique par moulage apparaissent comme une alternative intéressante à la photolithographie pour la mise en forme de guides d'onde à base de matériaux organiques actifs en ONL. Outre leur simplicité de mise en œuvre et leur faible temps de cycle, ces techniques présentent l'intérêt de ne pas faire intervenir d'étape de gravure ionique réactive susceptible de dégrader les propriétés électro-optiques du matériau.

La technique de réplique par moulage est peu gourmande en matière première, puisqu'elle permet d'obtenir des motifs de plusieurs micromètres de hauteur à partir d'une solution faiblement concentrée en polymère. De plus, elle laisse envisager la possibilité de réaliser des *tapers* en utilisant des masques de photolithographie en niveau de gris pour réaliser les moules PDMS. L'utilisation de *tapers* devant permettre de réduire au minimum les pertes de couplage d'un mode issu d'une fibre vers un guide d'onde monomode. De surcroît, en évacuant le solvant lors d'un dégazage sous vide de l'échantillon plutôt que lors de son chauffage on étendrait le champ d'application de la technique au solution de polymère utilisant des solvants à haut point d'ébullition. Le procédé d'emboutissage à chaud semble, quant à lui, pouvoir permettre d'intégrer une étape de *poling* in situ lors de la mise en forme du matériau. Ceci permettrait de considérablement simplifier la technologie de réalisation des composants, abaissant du même coup leur prix de revient.

Toutefois, l'utilisation de ces techniques pour la structuration des polymères est encore relativement récente et demande à être étudiée plus systématiquement afin d'améliorer notamment l'homogénéité de l'impression sur de grandes surfaces et de réduire au minimum les problèmes d'arrachements de matériau au moment du retrait du moule. Concernant l'intégration d'une étape de *poling* in situ, un effort important est également à apporter de manière à limiter les risques de « claquage » du polymère électro-optique lors de l'application d'une tension entre un moule conducteur et un substrat également conducteur.

Conclusion

L'objectif de ce travail, réalisé dans le cadre du Contrat État-Région Pays de la Loire n°18007 « Photonique Micro-ondes », était de caractériser les propriétés optiques du PGMA-DR1 (PIII), ainsi que d'étudier sa mise en forme et son intégration dans une structure guidante en vue de la réalisation d'un convertisseur opto-hyperfréquence basé sur l'effet Pockels.

L'adaptation des paramètres de mise en forme du polymère d'étude, qui a conduit à l'obtention de films de plusieurs micromètres d'épaisseur, nous a permis dans un premier temps d'étudier les propriétés optiques non linéaires (ONL) et micro-ondes du matériau. La caractérisation de l'orientation des chromophores du PIII après réticulation par génération de seconde harmonique (SHG), a mis en évidence la capacité du matériau à conserver ses propriétés ONL du second ordre sur une durée de plus d'un an. En intégrant le polymère dans une structure d'antenne électro-optique planaire, la possibilité de convertir un signal hyperfréquence (3 GHz) vers un signal optique ($1,3\mu\text{m}$) a été démontrée.

La mesure par spectroscopie M-lines des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire du PIII, conduisant respectivement à des valeurs de 1,60 et 1,63 à 1550 nm, nous a par la suite permis de designer des guides d'onde canaux monomodes. Des simulations numériques ont montré la faisabilité de ces structures en utilisant des gaines optiques en matériaux organiques (résines SU-8 ou S1818). Des sections de plusieurs micromètres carrés seraient compatibles avec une injection lumineuse par fibre optique, ainsi qu'avec les possibilités technologiques de réalisation des guides dans le cadre de ces travaux.

La mise en œuvre des structures simulées a été entreprise en adaptant d'abord les paramètres de dépôt et de réticulation des polymères de gaines afin d'obtenir des films de plusieurs micromètres d'épaisseur insolubles au trichloroéthane. Une fois le polymère électro-optique mis en forme sur la gaine inférieure nous avons, dans un second temps, étudié sa segmentation par un procédé de photolithographie et de gravure ionique réactive. Cette étude nous a permis d'obtenir des motifs rectilignes d'environ 50 mm de longueur avec une résolution latérale minimale d'environ $2\mu\text{m}$,

présentant une rugosité de surface inférieure à 100 nm. L'enterrement de ces structures sous une gaine supérieure, a ensuite autorisé la caractérisation des propriétés de guidage du PIII.

L'étude de la propagation d'une onde lumineuse dans les structures à cœur en PIII et à gaines en SU-8, notamment lors des mesures en champ proche, nous a permis d'observer un guidage monomode jusqu'à une largeur de guide de $4\text{ }\mu\text{m}$ dans le cas de couches de polymères électro-optiques de $2,5\text{ }\mu\text{m}$ de hauteur. Cependant, l'étude des pertes optiques par propagation dans ces structures a mise en évidence une atténuation linéique non négligeable, comprise entre 3 dB/cm et 10 dB/cm à la longueur d'onde de $1,55\text{ }\mu\text{m}$ suivant les conditions de mesure. L'origine de ces pertes est vraisemblablement à attribuer à des phénomènes d'absorption et de diffusion. Une étude systématique des pertes permettrait de mieux dissocier la part de chacune de ces contributions. Les pertes par diffusion de volume pourraient être réduites en améliorant la filtration à $0,1\text{ }\mu\text{m}$ des solutions de polymère PIII avant leur dépôt en couches minces [134]. Les pertes liées à la diffusion de surface pourraient être réduites lors de l'optimisation des paramètres de gravure sèche du PIII et en employant éventuellement un lissage de la surface par une étape supplémentaire de traitement thermique, dans le cas d'un film non réticulé. Concernant les pertes par absorption, une modification de la formulation du polymère devrait permettre de les réduire, en remplaçant par exemple les liaisons C-H par des liaisons fluorées, moins absorbantes dans le domaine de l'infrarouge [151]. Toutefois, ceci nécessiterait un travail conséquent en chimie sur le développement de nouvelles voies de synthèse du matériau.

Dans l'objectif de simplifier la technologie d'intégration du polymère PIII, nous avons également étudié les techniques d'emboutissage à chaud et de réplique par moulage, qui au regard des résultats obtenus apparaissent comme une alternative intéressante aux procédés de photolithographie et de gravure ionique. Outre la simplicité de mise en œuvre et leurs faible temps de cycle, ces techniques sont a priori moins sensibles à la nature du polymère qu'un procédé de gravure sèche. Le principal critère qui conditionne la mise en forme du matériau est en effet sa viscosité, qui peut être contrôlée par le chauffage ou la mise en solution du polymère. De premières réalisations montrent une reproduction des motifs à l'identique de ceux présents sur le moule, permettant ainsi la structuration du PIII en guides d'une section comparable à celle des guides élaborés par gravure ionique. En ce qui concerne la rugosité des flancs du guide, nous avons constaté qu'elle est également du même ordre de grandeur que celle obtenue par gravure sèche. Cependant, n'ayant pas à notre disposition de moules adéquats, la limite de résolution de notre dispositif n'a pas encore pu être déterminée. Toutefois, le dispositif de lithographie par impression

développé demande encore à être optimisé afin d'améliorer notamment l'homogénéité de l'impression sur de grandes surfaces et de réduire les problèmes d'arrachement du matériau au moment de retrait du moule.

Enfin, nous avons démontré la possibilité d'effectuer l'orientation des chromophores à l'aide d'un procédé de *poling* par électrodes, réalisé lors de la mise en forme des guides d'onde par emboutissage à chaud. Avant l'optimisation du procédé, la caractérisation des films par SHG montre une activité optique non linéaire encore considérablement plus faible par rapport à un *poling* par effet couronne. Cependant, la mise en œuvre d'un procédé de *poling* in situ permettrait de considérablement simplifier les étapes technologiques de réalisation des modulateurs électro-optiques intégrés. Toutefois, un effort important serait à apporter de manière à limiter les risques de « claquage » du polymère électro-optique lors de l'application d'une tension entre un moule conducteur et un substrat également conducteur.

Une voie supplémentaire à exploiter pour l'orientation des chromophores, consisterait à utiliser les électrodes de commande de la structure finale du convertisseur opto-hyperfréquence avant de les utiliser pour appliquer le signal de modulation. Dans cette voie, le procédé de réplique par moulage pourrait être utilisé pour réaliser des structures actives [143]. Ceci permettrait de surcroît, en appliquant une tension de signe opposé sur chacun des bras d'un interféromètre de Mach-Zehnder pour effectuer le *poling*, de réaliser un modulateur en configuration *pull-push*.

Finalement, dans un cadre plus large que celui du projet « Photonique Micro-ondes », les résultats concernant la mise en forme, l'intégration et la caractérisation optique du PIII, ont encouragé la poursuite de ces travaux et ont contribué à la proposition de projets de recherche régionaux et nationaux. C'est ainsi que l'action MATTADOR (Matériaux, Technologies, Traitements et Architectures pour les systèmes et Dispositifs Optiques et Radiofréquences utilisés en communications) du projet MILES, retenu en 2006 par la Région des Pays de la Loire, permet de pérenniser la recherche sur ce thème au niveau local. Dans le projet ANR¹ MODPOL (MODulateurs à base de POLymères électro-optiques), le périmètre des acteurs a été élargi au niveau national et un partenaire industriel s'est joint au consortium, témoignant de l'intérêt économique potentiel que représente ce sujet de recherche.

¹Agence Nationale de la Recherche

Annexes

Annexe A : Diamètre de mode à 1330 nm des structures de guides PIII- SU8

TAB. A.1 – Mesures du nombre de modes et du diamètre de mode à 1330 nm de motifs guides (PIII- SU8) de $2,5\ \mu\text{m}$ de hauteur et de largeur variables

Largeur du guide (μm)	Guide n°	Diamètre du mode (μm)		Guidage
		FWHM _x	FWHM _y	
2	1	2,60	2,60	monomode
	2	2,60	2,60	monomode
	3	2,60	2,97	monomode
	4	2,23	2,34	monomode
	5	2,60	2,60	monomode
	6	2,23	2,23	monomode
	7	2,60	2,60	monomode
4	0	2,23	2,97	monomode
6	0	2,60	-	multimode
8	0	2,23	-	multimode
10	0	2,60	-	multimode
4	5	2,23	3,34	monomode
	4	-	-	pas de guidage
	3	3,34	3,34	monomode
	2	2,60	3,34	monomode
	1	2,60	3,34	monomode

Annexe B : Courbes de SHG expérimentales et calculées d'un film de PIII orienté et réticulé

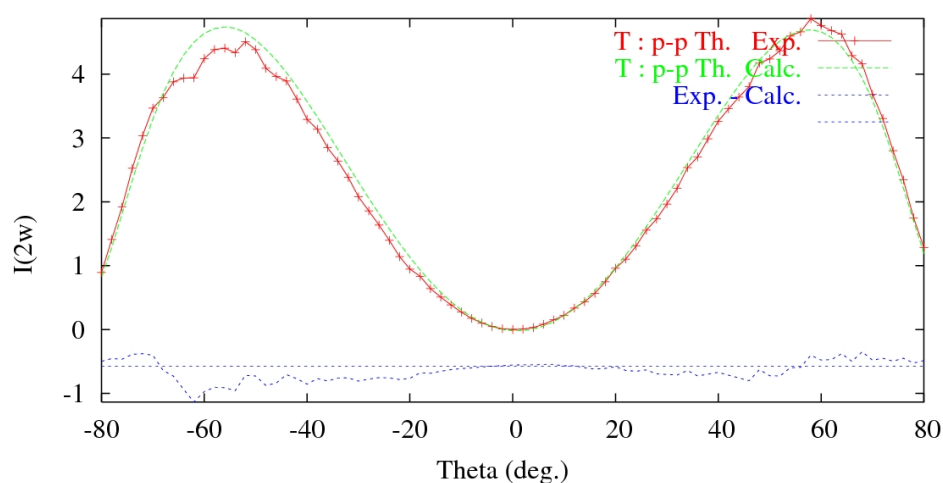


Fig. B.1 – Courbes de SHG d'un film de PIII dans le cas d'une analyse angulaire en polarisation pp , présentant un désaccord (exp. - calc.) de 5,8%

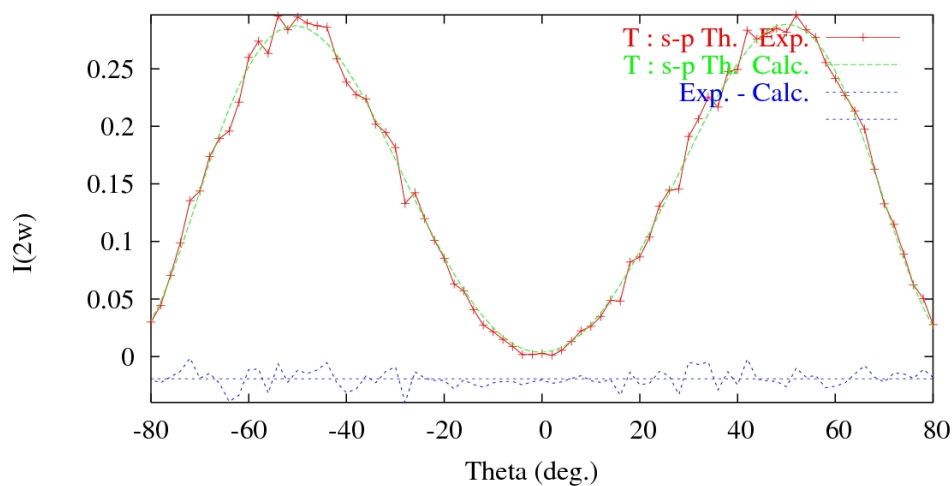


Fig. B.2 – Courbes de SHG d'un film de PIII dans le cas d'une analyse angulaire en polarisation sp , présentant un désaccord (exp. - calc.) de 4,3%

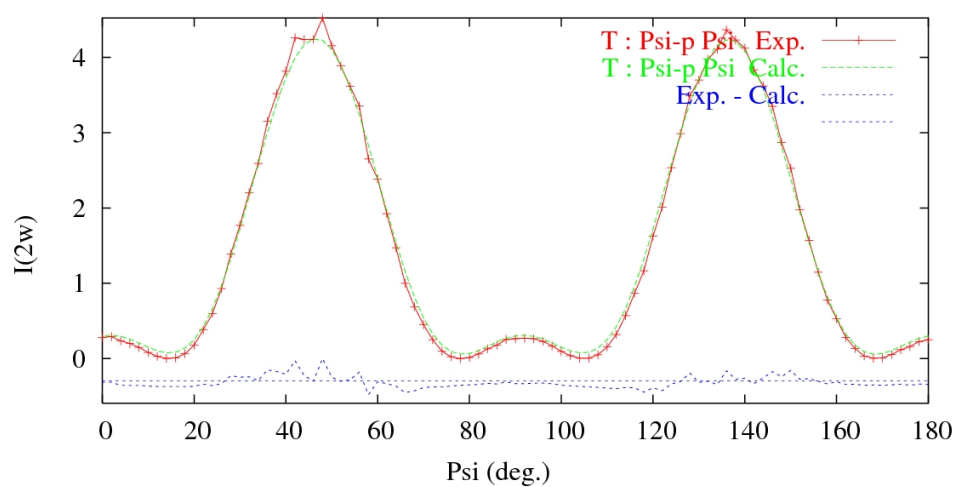


Fig. B.3 – Courbes de SHG d'un film de PIII dans le d'une analyse ellipsométrique en polarisation p , présentant un désaccord (exp. - calc.) de 3,9%

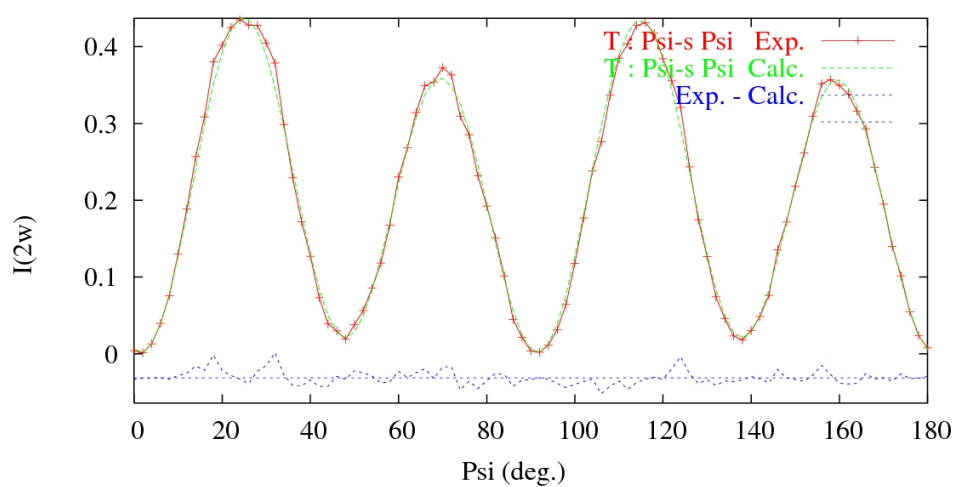


Fig. B.4 – Courbes de SHG d'un film de PIII dans le cas d'une analyse ellipsométrique en polarisation s , présentant un désaccord (exp. - calc.) de 4,2%

Bibliographie

- [1] T.H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187(1) :493, 1960.
- [2] 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.
- [3] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4) :118, 1961.
- [4] R.W. Terhune, P.D. Maker, and C.M. Savage. Optical harmonic generation in calcite. *Physical Review Letters*, 8(10) :404, 1962.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] F. Sanchez. *Optique non-linéaire cours et problèmes résolus Universités. Physique*. Ellipses, 1999.
- [8] R.W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2003.
- [9] P.N. Prasad and D.J. Williams. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*. J. Wiley & sons, 1991.
- [10] G.R. Agrawal. *Nonlinear Fiber Optics*. Elsevier, 2001.
- [11] J.Y. Courtois. Optique non linéaire. *Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales chez EDP Sciences*, 2002, 1996.
- [12] 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.

-
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Y. Silberberg and B.G. Sfez. All-optical phase- and power-controlled switching in nonlinear waveguide junctions. *Optics Letters*, 13(12) :1132, 1988.
- [21] M.L. Farwell, Z.Q. Lin, E. Wooten, and W.S.C. Chang. An electrooptic intensity modulator with improved linearity. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 3(9) :792–795, 1991.
- [22] G. Tellier. *Contribution à l'étude des propriétés électro-optiques de matériaux polymères : Orientation des molécules et caractérisation par génération de seconde harmonique*. PhD thesis, Université de Nantes, 2006.
- [23] S.E. Miller. Integrated optics - An introduction(Laser beam circuitry miniaturization facilitating laser circuit assembly isolation from thermal, mechanical and ambient changes). *Bell System Technical Journal*, 48 :2059–2069, 1969.
- [24] A. Yariv and P. Yeh. *Optical waves in crystals*. Wiley New York, 1984.
- [25] C. Vassalo. *Théorie des Guides d'Ondes Électromagnétiques, Tomes 1 et 2*. Editions Eyrolles, 1985.

-
- [26] J.D. Jackson and R.F. Fox. Classical Electrodynamics. *American Journal of Physics*, 67 :841, 1999.
 - [27] H. A. Haus. *Waves and fields in optoelectronics*. Englewood Cliffs, N.J. , Prentice-Hall, 1984.
 - [28] D. Marcuse. *Theory of dielectric optical waveguides*. New York : Academic Press, 1974.
 - [29] A. Yariv. *Optical electronics in modern communications*. Oxford University Press New York, 1997.
 - [30] E.J. Murphy. *Integrated Optical Circuits and Components : Design and Applications*. Marcel Dekker, 1999.
 - [31] J. Cardin. *Elaboration et caractérisation de couches minces ferroélectriques pour des applications optiques*. PhD thesis, Université de Nantes, 2004.
 - [32] T. Schneider. *Elaboration, étude et analyse par spectroscopie M-lines de guides d'ondes composites multicouches*. PhD thesis, Université de Nantes, 2006.
 - [33] B. Azzedine. *Optique intégrée : théorie et applications*. lavoisier, 2006.
 - [34] D. Mihalache, M. Bertolotti, and C. Sibilia. Nonlinear wave propagation in planar structures. *Progress in optics*, 27 :227–313, 1989.
 - [35] G.B. Hocker and W.K. Burns. Mode dispersion in diffused channel waveguides by the effective index method. *Applied Optics*, 16(1) :113–18, 1977.
 - [36] J. Jin. *The finite element method in electromagnetics*. Wiley New York, 1993.
 - [37] K. Bierwirth, N. Schulz, and F. Arndt. Finite-Difference Analysis of Rectangular Dielectric Waveguide Structures. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 34(11) :1104–1114, 1986.
 - [38] J. Van Roey, J. van der Donk, and PE Lagasse. Beam propagation method : analysis and assessment. *J. Opt. Soc. Am*, 71(7) :803–810, 1981.
 - [39] M. Lohmeyer, N. Bahlmann, and P. Hertel. Geometry tolerance estimation for rectangular dielectric waveguide devices by means of perturbation theory. *Optics Communications*, 163(1) :86–94, 1999.
 - [40] M. Lohmeyer. Wave-matching method for mode analysis of dielectric waveguides. *Optical and Quantum Electronics*, 29(9) :907–922, 1997.
 - [41] B.E.A. Saleh and M.C. Teich. Fundamentals of photonics. *Research supported by NSF, Center for Telecommunications Research, and Joint Services Electronics*, 1991.

-
- [42] L. Arizmendi. Photonic applications of lithium niobate crystals. *Physica Status Solidi(a)*, 201(2) :253–283, 2004.
- [43] M.G. Kuzyk and C.W. Dirk. *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*. Marcel Dekker, 1998.
- [44] C.M. Kim and R.V. Ramaswamy. Overlap integral factors in integrated optic modulators and switches. *Lightwave Technology, Journal of*, 7(7) :1063–1070, 1989.
- [45] A. Moliton. *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants. Collection technique et scientifique des télécommunications*. Springer, 2003.
- [46] L.R. Dalton. Rational design of organic electro-optic materials. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :R897–R934, 2003.
- [47] S.S. Lee, S.M. Garner, V. Chuyanov, H. Zhang, W.H. Steier, F. Wang, L.R. Dalton, A. Udupa, and H.R. Fetterman. Optical intensity modulator based on a novel electrooptic polymer incorporating high $\mu\beta$ chromophore. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 36(5) :527–532, 2000.
- [48] C. Zhang, L.R. Dalton, M.C. Oh, H. Zhang, and W.H. Steier. Low V- π electrooptic modulators from CLD-1 : Chromophore design and synthesis, material processing, and characterization. *Chem. Mater*, 13(9) :3043–3050, 2001.
- [49] D. Chen, H.R. Fetterman, A. Chen, W. H. Steier, L. R. Dalton, W. Wang, and Y. Shi. Demonstration of 110 GHz electro-optic polymer modulators. *Appl. Phys. Lett.*, 70 :3335–3337, 1997.
- [50] D.H. Chang, H. Erlig, M.C. Oh, C. Zhang, W.H. Steier, L.R. Dalton, H.R. Fetterman. Time stretching of 102-GHz millimeter waves using novel 1.55 μm polymer electrooptic modulator. *IEEE, Photonics Technology Letters*, 12(5) :537–539, 2000.
- [51] Y. Shi, C. Zhang, H. Zhang, J.H. Bechtel, L.R. Dalton, B.H. Robinson, and W.H. Steier. Low (Sub–1–Volt) Halfwave Voltage Polymeric Electro-optic Modulators Achieved by Controlling Chromophore Shape. *Science*, 288(5463) :119, 2000.
- [52] L. Eldada and L.W. Shacklette. Advances in polymer integrated optics. *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, 6 :54–68, 2000.
- [53] P. Labbe, A. Donval, R. Hierle, E. Toussaere, and J. Zyss. Electro-optic polymer based devices and technology for optical telecommunication : Photonique moléculaire : matériaux, physique et composants. *Comptes rendus. Physique*, 3(4) :543–554, 2002.

-
- [54] L.R. Dalton, W.H. Steier, B.H. Robinson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, et al. From molecules to optochips : organic electro-optic materials. *J. Mater. Chem*, 9 :1905–1920, 1999.
- [55] L.R. Dalton. *Nonlinear Optical Polymeric Materials : From Chromophore Design to Commercial Applications*. Springer, 2002.
- [56] J.P. Mercier and P. Godard. *Chimie organique (une initiation)*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1995.
- [57] C. Bosshard, M. Florsheimer, J. Hulliger, R. Bonnett, C.B. Bosshard, P. Kaatz, and P. Pretre. *Organic Nonlinear Optical Materials*. Taylor & Francis, 1995.
- [58] M.G. Kuzyk and C.W. Dirk. *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*. Marcel Dekker, 1998.
- [59] J.L. Oudar and D.S. Chemla. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *The Journal of Chemical Physics*, 66 :2664, 1977.
- [60] T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, and S. Tomaru. Vertically stacked coupler and serially grafted waveguide : Hybrid waveguide structures formed using an electro-optic polymer. *Journal of Applied Physics*, 83 :639, 1998.
- [61] E. Toussaere and P. Labbé. Linear and non-linear gratings in DR1 side chain polymers. *Optical Materials*, 12(2-3) :357–362, 1999.
- [62] D. Bosc, A. Rousseau, A. Morand, P. Benech, and S. Tedjini. Design and synthesis of low refractive index polymers for modulation in optical waveguides. *Optical Materials*, 13(2) :205–209, 1999.
- [63] R.G. Denning. Chromophores for second-order non-linear optic materials. *J. Mater. Chem*, 5 :365–378, 1995.
- [64] C. Samyn, T. Verbiest, and A. Persoons. Second-order non-linear optical polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 21(1) :1–15, 2000.
- [65] M. He, T.M. Leslie, J.A. Sinicropi, S.M. Garner, and L.D. Reed. Synthesis of Chromophores with Extremely High Electro-optic Activities. 2. Isophorone- and Combined Isophorone-Thiophene-Based Chromophores. *Chem. Mater*, 14(11) :4669–4675, 2002.
- [66] W.H. Steier, A. Chen, S.S. Lee, S. Garner, H. Zhang, V. Chuyanov, L.R. Dalton, F. Wang, A.S. Ren, C. Zhang, et al. Polymer electro-optic devices for integrated optics. *Chem. Phys*, 245(3) :487–506, 1999.

-
- [67] B.H. Robinson, L.R. Dalton, A.W. Harper, A. Ren, F. Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Anisfeld, S. Garner, et al. The molecular and supramolecular engineering of polymeric electro-optic materials. *Chemical Physics*, 245(1) :35–50, 1999.
- [68] M. He, T.M. Leslie, and J.A. Sinicropi. Synthesis of Chromophores with Extremely High Electro-Optic Activity. 1. Thiophene-Bridge-Based Chromophores. *Chem. Mater*, 14(11) :4662–4668, 2002.
- [69] A. Chen, V. Chuyanov, S. Garner, H. Zhang, W.H. Steier, J. Chen, J. Zhu, F. Wang, M. He, H. Mao, et al. Low-Vp electro-optic modulator with a high-mb chromophore and a constant-bias field. *Optics Letters*, 23(6) :478–480, 1998.
- [70] Y. Shi et al. Electro-optic polymer modulators with 0.8 V half-wave voltage. *Applied Physics Letters*, 77(1) :1, 2000.
- [71] M. He, T.M. Leslie, J.A. Sinicropi, S.M. Garner, and L.D. Reed. Synthesis of Chromophores with Extremely High Electro-optic Activities. 2. Isophorone- and Combined Isophorone-Thiophene-Based Chromophores. *Chem. Mater*, 14(11) :4669–4675, 2002.
- [72] M.A. Mortazavi, A. Knoesen, 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. *J. Opt. Soc. Am. B*, 6(4) :733–741, 1989.
- [73] D. Brown, A. Natansohn, and P. Rochon. Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 5. Orientation and Dipolar Interactions of Azobenzene Side Groups in Copolymers and Blends Containing Methyl Methacrylate Structural Units. *Macromolecules*, 28(18) :6116–6123, 1995.
- [74] C.C. Teng, M.A. Mortazavi, and G.K. Boudoughian. Origin of the poling-induced optical loss in a nonlinear optical polymeric waveguide. *Applied Physics Letters*, 66 :667, 1995.
- [75] J. Reyes-Esqueda, B. Darracq, J. García-Macedo, M. Canva, M. Blanchard-Desce, F. Chaput, K. Lahlil, JP Boilot, A. Brun, and Y. Lévy. Effect of chromophore-chromophore electrostatic interactions in the NLO response of functionalized organic-inorganic sol-gel materials.
- [76] G.J. Ashwell. Langmuir-Blodgett films : molecular engineering of non-centrosymmetric structures for second-order nonlinear optical applications. *J. Mater. Chem*, 9 :1991–2003, 1999.
- [77] J. Wu, Y. Cui, and A. Leyderman. Pockels and Kerr cells fabricated with thin organic crystal films. *SPIE proceedings series*, pages 694–699.

-
- [78] R.A. Hill, A. Knoesen, and M.A. Mortazavi. Corona poling of nonlinear polymer thin films for electro-optic modulators. *Applied Physics Letters*, 65 :1733, 1994.
- [79] J.C. Dubois. Advanced polymers for electrooptics. *Polymers for Advanced Technologies*, 6(1) :10–14, 1995.
- [80] S. Ermer, J.F. Valley, R. Lytel, and G.F. Lipscomb. DCM-polyimide system for triple-stack poled polymer electro-optic devices. *Applied Physics Letters*, 61(19) :2272–2274, 1992.
- [81] H. Her Yu and S.J. Hwang. EO functional waveguide using the electric-field-poled polymeric material for integrated-optic devices. *Optics Communications*, 219(1) :183–192, 2003.
- [82] W. Wang, D. Chen, H.R. Fetterman, Y. Shi, W.H. Steier, and L.R. Dalton. Traveling wave electro-optic phase modulator using cross-linked nonlinear optical polymer. *Applied Physics Letters*, 65 :929, 1994.
- [83] J.W. Kang. All-optical Mach–Zehnder modulator using a photochromic dyedoped polymer. *Applied Physics Letters*, 80(10) :1710, 2002.
- [84] PA Ribeiro, DT Balogh, J.L.C. Fonseca, and JA Giacometti. Chromophore relaxation in a side-chain methacrylate copolymer functionalized with 4-[N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)] amino-2'-chloro-4'-nitroazobenzene. *Macromolecules*, 37(7) :2618–2624, 2004.
- [85] D.M. Burland, R.D. Miller, and C.A. Walsh. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems. *Chemical Reviews*, 94(1) :31–75, 1994.
- [86] E. Gubbelmans, 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.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] 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.

-
- [90] E. Gubbelmans, T. Verbiest, M. Van Beylen, A. Persoons, and C. Samyn. Chromophore-functionalised polyimides with high-poling stabilities of the nonlinear optical effect at elevated temperature. *Polymer*, 43(5) :1581–1585, 2002.
- [91] C. Samyn, T. Verbiest, E. Kesters, K. Van den Broeck, M. Van Beylen, and A. Persoons. High glass transition chromophore functionalised poly (maleimide-styrene) s for second-order nonlinear optical applications. *Polymer*, 41(16) :6049–6054, 2000.
- [92] 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.
- [93] 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.
- [94] M.A. Hubbard, T.J. Marks, J. Yang, and G.K. Wong. Poled polymeric nonlinear optical materials. enhanced second harmonic generation stability of cross-linkable matrix-chromophore ensembles. *Chemistry of Materials*, 1 :167, 1989.
- [95] 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.
- [96] K.H. Park, M.G. Kwak, W.S. Jahng, C.J. Lee, and N. Kim. Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores III. Synthesis and characterization of self-crosslinkable glycidyl methacrylate copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, 40(1) :41–49, 1999.
- [97] 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(4) :974–982, 1999.
- [98] D. Briers, I. Picard, T. Verbiest, A. Persoons, and C. Samyn. Nonlinear optical active poly (adamantyl methacrylate-methyl vinyl urethane) s functionalised with phenyltetraene-bridged chromophore. *Polymer*, 45(1) :19–24, 2004.
- [99] Y. Atassi, J. Chauvin, J.A. Delaire, J.F. Delouis, I. Fanton-Maltey, and K. Nakatani. Photoinduced manipulations of photochromes in polymers : Anisotropy, modulation of the NLO properties and creation of surface gratings. *Pure Appl. Chem*, 70(11) :2157–2166, 1998.
- [100] N. Kawatsuki, H.W. Schmidt, and K. Pakbaz. Crosslinkable, nonlinear optical copolymers : Processing, corona poling, and second harmonic generation studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 50(9) :1575–1582, 1993.

-
- [101] Z. Li, Y. Zhao, J. Zhou, and Y. Shen. Synthesis and characterisation of a modified crosslinkable polyurethane non-linear optical polymer. *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 9(5) :195–203, 1999.
- [102] J. Hao, M.J. Han, Y. Yang, Y. Shen, L. Qiu, X. Meng, Q. Shen, and Z. Cao. A device-quality thermosetting polyurethane with improved processability and high thermal stability of dipole alignment for electro-optic applications. *Reactive and Functional Polymers*, 66(8) :832–839, 2006.
- [103] C.J. Lawrence. The mechanics of spin coating of polymer films. *Physics of Fluids*, 31 :2786, 1988.
- [104] C.J. Brinker and A.J. Hurd. Fundamentals of sol-gel dip-coating. *J. Phys. III France*, 4 :1231–1242, 1994.
- [105] A. Otomo, G.I. Stegeman, W.H.G. Horsthuis, and G.R. Möhlmann. Strong field, in-plane poling for nonlinear optical devices in highly nonlinear side chain polymers. *Applied Physics Letters*, 65 :2389, 1994.
- [106] R. Blum, M. Sprave, J. Sablotny, and M. Eich. High-electric-field poling of nonlinear optical polymers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15 :318–328, 1998.
- [107] M. Dumont, G. Froc, and S. Hosotte. Alignment and orientation of chromophores by optical pumping. *Nonlinear Optics, Overseas Publishers*, pages 327–358, 1995.
- [108] S. Brasselet and J. Zyss. Multipolar molecules and multipolar fields : probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media. *J. Opt. Soc. Am. B*, 15 :257–288, 1998.
- [109] 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(2-3) :215–219, 1999.
- [110] W.N. Herman and L.M. Hayden. Maker fringes revisited : second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials. *J. Opt. Soc. Am. B*, 12(3) :416–427, 1995.
- [111] C.C. Teng and H.T. Man. Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers. *Applied Physics Letters*, 56 :1734, 1990.
- [112] S.H. Han and J.W. Wu. Single-beam polarization interferometry measurement of the linear electro-optic effect in poled polymer films with a reflection configuration. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(5) :1131–1137, 1997.
- [113] A. Gardelein. *Conception d’un capteur électrooptique de rayonnement électromagnétique à base de matériaux polymères*. PhD thesis, Université de Nantes, 2006.

-
- [114] Y. Shuto and M. Amano. Reflection measurement technique of electro-optic coefficients in lithium niobate crystals and poled polymer films. *Journal of Applied Physics*, 77 :4632, 1995.
- [115] 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.
- [116] 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.
- [117] C. Monnereau. *Synthèse de nouveaux matériaux organiques et organométalliques pour l'optique non-linéaire du deuxième ordre*. PhD thesis, Université de Nantes, 2005.
- [118] B. Illien M. Paris C. Monnereau, E. Blart and F. Odobel. Study of the cross-linking mechanism of a copolymer containing an electrooptic chromophore. *J. Phys. Org. Chem.*, 18 :1050–1058, 2005.
- [119] G. Tellier, D. Averty, E. Blart, C. Boisrobert, H. Gundel, S. Le Tacon, C. Monnereau, F. Odobel, and R. Seveno. Polymer poling characterization using second harmonic generation (SHG). *Proceedings of SPIE*, 6192 :61922L, 2006.
- [120] H. Gundel (Edt.). *Rapport final du Contrat État - Région n°18007 « Photonique Micro-ondes » (STIC2)*. Université de Nantes, Juillet 2007.
- [121] A. Gardelein, S. Le Tacon, E. Tanguy, N. Breuil, and T. Razban. Electrooptic microwave antenna using organic poled polymers. *Proceedings of SPIE*, 6192 :619213, 2006.
- [122] A. Gardelein, S. Le Tacon, E. Tanguy, N. Breuil, and T. Razban. Characterization of electrooptic polymer applied to microwave sensing. *Microwave Photonics, 2006. MWP'06. International Topical Meeting on*, pages 1–4, 2006.
- [123] A. Gardelein, S. Le Tacon, E. Tanguy, N. Breuil, and T. Razban-Haghighi. Passive electro-optic antenna using polymer material. *Electronics Letters*, 43(9) :489–491, 2007.
- [124] C. Cornic. *Réalisation par gravure RIBE de guides optiques en polyimide Contribution à leur caractérisation dans un modulateur électrooptique Réalisation par gravure RIBE de guides optiques en polyimide*. PhD thesis, Université de Limoges, 2003.
- [125] Microchem. NanoTM su-8 2000. http://www.microchem.com/products/pdf/SU-82000DataSheet2000_5thru2015Ver4.pdf.

-
- [126] A. Borreman, S. Musa, AAM Kok, MBJ Diemeer, and A. Driessen. Fabrication of polymeric multimode waveguides and devices in SU-8 photoresist using selective polymerization. *Proceedings 2002 Seventh Annual Symposium of the IEEE LEOS Benelux Chapter*, pages 83–86.
- [127] TC Sum. Proton beam writing of low-loss polymer optical waveguides. *Applied Physics Letters*, 83(9) :1707, 2003.
- [128] E. Gaviot B. Beche, N. Pelletier and J. Zyss. Single-mode TE₀₀-TM₀₀ optical waveguides on SU-8 polymer. *Optics Communications*, 230(1-3) :91–94, 2004.
- [129] A. Weill, P. Paniez, and E. Dechenaux. Etude Calorimétrique de la Rétention de l'Eau par les Résines Novolaques.
- [130] Shipley. Microposit[©] s1800[©] series photo resists. http://cmi.epfl.ch/materials/Data_S1800.pdf.
- [131] Q. Zhou. *Electro-optic Modulators Based on Polymeric Y-fed Directional Couplers*. PhD thesis, University of Texas at Austin, 2004.
- [132] H. Ma, A.K.Y. Jen, L.R. Dalton. Polymer-based optical waveguides : Materials, processing, and devices. *Advanced materials*, 14(19) :1339–1365, 2002.
- [133] L. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, and M. Lee. Polymeric Electro-optic Modulators : From Chromophore Design to Integration with Semiconductor Very Large Scale Integration Electronics and Silica Fiber Optics. *Ind. Eng. Chem. Res*, 38(1) :8–33, 1999.
- [134] A. Maalouf. *Contribution à l'étude des procédés de réalisation de circuits intégrés optiques en matériaux polymères*. PhD thesis, Université de Rennes I, 2007.
- [135] C. Lupi. *Réalisation et mise au point d'un banc de réflectométrie optique à faible cohérence : Etude de fiabilité et caractérisation de fibres optiques passives et actives et de divers composants*. PhD thesis, Université de Nantes, 2001.
- [136] L.J. Guo. Recent progress in nanoimprint technology and its applications. *J. Phys. D : Appl. Phys*, 37 :R123–R141, 2004.
- [137] J.A. Rogers and R.G. Nuzzo. Recent progress in soft lithography. *Materials Today*, 8(2) :50–56, 2005.
- [138] B.D. Gates, Q. Xu, J.C. Love, D.B. Wolfe, and G.M. Whitesides. Unconventional Nanofabrication. *Annual Review of Materials Research*, 34(1) :339–372, 2004.
- [139] Y. Xia and G.M. Whitesides. Soft lithography. *Angew. Chem. Int. Ed*, 37(5) :550–75, 1998.

-
- [140] M.D. Austin et al. Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters*, 84(26) :5299, 2004.
- [141] C. Chao and L.J. Guo. Polymer microring resonators fabricated by nanoimprint technique. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 20 :2862, 2002.
- [142] Y. Huang, G. Paloczi, J. Scheuer, and A. Yariv. Soft lithography replication of polymeric microring optical resonators. *Optics Express*, 11(20) :2452–2458, 2003.
- [143] Y. Huang, G.T. Paloczi, A. Yariv, C. Zhang, and L.R. Dalton. Fabrication and replication of polymer integrated optical devices using electron-beam lithography and soft lithography. *J. Phys. Chem. B*, 108(25) :8606–8613, 2004.
- [144] G.T. Paloczi. Replica-molded electro-optic polymer Mach–Zehnder modulator. *Applied Physics Letters*, 85(10) :1662, 2004.
- [145] LJ Heyderman, H. Schiff, C. David, J. Gobrecht, and T. Schweizer. Flow behaviour of thin polymer films used for hot embossing lithography. *MICROELECTRON ENG*, 54(3) :229–245, 2000.
- [146] H.C. Scheer and H. Schulz. A contribution to the flow behaviour of thin polymer films during hot embossing lithography. *Microelectronic Engineering*, 56(3-4) :311–332, 2001.
- [147] RW Jaszewski, H. Schiff, B. Schnyder, A. Schneuwly, and P. Gröning. The deposition of anti-adhesive ultra-thin teflon-like films and their interaction with polymers during hot embossing. *Applied Surface Science*, 143(1-4) :301–308, 1999.
- [148] Y. Xia, J.J. McClelland, R. Gupta, D. Qin, X.M. Zhao, L.L. Sohn, R.J. Celotta, and G.M. Whitesides. Replica molding using polymeric materials : A practical step toward nanomanufacturing. *Advanced Materials*, 9(2) :147–149, 1997.
- [149] G.T. Paloczi, Y. Huang, J. Scheuer, and A. Yariv. Soft lithography molding of polymer integrated optical devices : Reduction of the background residue. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 22 :1764, 2004.
- [150] V. Rodriguez and C. Sourisseau. General Maker-fringe ellipsometric analyses in multilayer nonlinear and linear anisotropic optical media. *Journal of the Optical Society of America B*, 19(11) :2650–2664, 2002.
- [151] A. Yenyay, R. Gao, K. Takayama, R. Gao, and A.F. Garito. Ultra-Low-Loss Polymer Waveguides. *Journal of Lightwave Technology*, 22(1) :154–158, 2004.

Résumé :

Les besoins en dispositifs opto/hyperfréquences, pour moduler les informations en transit sur les réseaux de télécommunications fibrés et hertziens, ont conduit au développement de matériaux organiques actifs en optique non linéaire, prometteurs en terme de performance mais limités par une faible stabilité dans le temps de leurs propriétés.

L'objectif de ce travail était de caractériser les propriétés optiques du polymère PGMA-DR1 (PIII), ainsi que d'étudier sa mise en forme et son intégration dans une structure guidante en vue de la réalisation d'un modulateur électro-optique.

La caractérisation de l'orientation des chromophores du PIII par génération de seconde harmonique a mis en évidence la capacité du matériau, après réticulation, à conserver ses propriétés sur une durée de plus d'un an. La structuration du polymère d'étude sous la forme d'un guide d'onde canal monomode, par un procédé de photolithographie et de gravure ionique réactive, nous a permis d'étudier ses propriétés de guidage, conduisant à des atténuations linéiques comprises entre 10 dB/cm et 3 dB/cm à 1,55 μ m. De plus, des techniques alternatives de structuration du polymère par impression ont été étudiées. Les procédés d'emboutissage à chaud et de réplique par moulage permettent de simplifier la technologie de réalisation des guides. Finalement, la possibilité de réaliser in-situ l'étape d'orientation des chromophores, par procédé de *poling* en géométrie plan-plan, lors de la mise en forme du matériau a été démontrée.

Mots clés : guides d'onde, modulateurs electro-optiques, polymères, gravure ionique réactive, lithographie par impression, caractérisation optique

Summary :

The need of opto-hyperfrequency hybrid devices for signal modulation in optical fiber and free space telecommunication networks has induced the development of non linear optical organic materials, which are rather promising in terms of performance, however, are limited in stability of its properties and thus in life time.

Objective of the present work was the characterization of the optical properties of the polymer PGMA-DR1 (PIII), as well as the study of material shaping and integration into a wave guiding structure in order to realize an electro-optic modulator.

Characterization of the chromophores' orientation in the PIII by second harmonic generation after cross-linking has shown the materials capacity to preserve its properties for at least one year. Shaping of the polymer into a linear monomode wave guide by conventional photolithography and reactive ion beam etching techniques, allowed to study the light guiding properties and resulted in an attenuation between 3 dB/cm and 10 dB/cm at 1.55 μ m wavelength. Alternative polymer shaping techniques, using imprint lithography, were employed. Hot embossing and replica molding allow simplifying the realization technology. Finally, the possibility to realize *in situ* orientation of the chromophores during shaping of the material by poling in a parallel plate condenser geometry has been shown.

Keywords : waveguides, electro-optics modulators, polymers, reactive ion etching, imprint lithography, optical characterization