



**HAL**  
open science

**Réalisation d'un banc automatisé pour la mesure des non-linearités quadratiques par génération de second harmonique en réflexion totale: application à la caractérisation de matériaux sous forme de poudres, de cristaux et de guides d'onde**

Régis Kremer

► **To cite this version:**

Régis Kremer. Réalisation d'un banc automatisé pour la mesure des non-linearités quadratiques par génération de second harmonique en réflexion totale: application à la caractérisation de matériaux sous forme de poudres, de cristaux et de guides d'onde. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT: 1999METZ051S . tel-01775803

**HAL Id: tel-01775803**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775803>**

Submitted on 24 Apr 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE METZ

6 162-889 SIM2 99/51

**Laboratoire**  
**Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques**  
**Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides**  
**U.F.R. Sci. F.A.**



Supélec

Ecole doctorale PROMEMA

---

**THESE**

---

Présentée à l'Université de Metz par

**Régis KREMER**

Pour obtenir le grade de **Docteur d'Université**

Spécialité : **Physique**

---

**REALISATION D'UN BANC AUTOMATISE POUR LA MESURE DES  
NON-LINEARITES QUADRATIQUES PAR GENERATION DE  
SECOND HARMONIQUE EN REFLEXION TOTALE :  
APPLICATION A LA CARACTERISATION DE MATERIAUX SOUS  
FORME DE POUDRES, DE CRISTAUX ET DE GUIDES D'ONDE.**

---

Soutenue le 8 janvier 1999 devant la Commission d'Examen :

A. FORT, Chargé de Recherches CNRS - Strasbourg (Rapporteur)  
P. GEORGES, Chargé de Recherches CNRS - Paris, (Rapporteur)  
A. LACOURT, Professeur à l'Université de Besançon (Examineur)  
D. REMIENS, Professeur à l'Université de Valenciennes (Examineur)  
A. IBANEZ, Chargé de recherches CNRS - Grenoble, (Examineur)  
J.C. LOULERGUE, Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)  
A. BOUDRIOUA, Maître de Conférences à l'Université de Metz (Examineur)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 304919 8

MOPS-CI

ETZ - France

6 01

S/M<sub>2</sub> 99/51

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1999.1495
Cote	S/M <sub>3</sub> 99/51
Loc	Magasin

## Remerciements

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Godefroy Kugel de m'avoir accueilli au Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides et Monsieur le Professeur Marc Fontana, pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Alain Faure et Patrick Georges en acceptant la pénible tâche de rapporteur.

J'adresse mes plus sincères remerciements aux membres du jury Messieurs les Professeurs Alain Lacourt, Denis Remiens et Monsieur Alain Ibanez qui ont accepté d'examiner et de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude et mes remerciements à Monsieur le Professeur Jean-Claude Loulergue, Directeur de cette thèse, qui m'a fait partager pendant ces quatre années ses connaissances, son enthousiasme et sa grande expérience de la recherche.

Je voudrais également remercier chaleureusement Monsieur Azzedine Boudrioua qui m'a fait profiter pendant toutes ces années, de ses connaissances tant sur le plan expérimental que théorique.

Enfin, je ne saurais terminer sans remercier Philippe Bindner et l'ensemble des membres du C.L.O.E.S pour leurs compétences, leur gentillesse et l'atmosphère de travail agréable qu'ils ont su créer durant ces quatre années.

# SOMMAIRE

---

**INTRODUCTION GENERALE ..... 7**

## Chapitre I : Optique non-linéaire quadratique

<b>I. OPTIQUE NON-LINEAIRE : RAPPELS FONDAMENTAUX .....</b>	<b>12</b>
I.1 INTRODUCTION .....	12
I.2 POLARISATION NON-LINEAIRE .....	12
<b>II. OPTIQUE NON-LINEAIRE QUADRATIQUE.....</b>	<b>13</b>
II.1 GENERALITES .....	13
<b>III. GENERATION DE SECONDE HARMONIQUE EN VOLUME .....</b>	<b>17</b>
<b>IV. GENERATION DE SECONDE HARMONIQUE PAR REFLEXION .....</b>	<b>20</b>
IV.1 GENERALITES .....	20
IV.2 SOLUTIONS DE L'EQUATION DE PROPAGATION.....	20
IV.3 DIRECTION DE PROPAGATION DES FAISCEAUX HARMONIQUES.....	23
IV.4 CALCUL DE L'AMPLITUDE DU CHAMP ELECTRIQUE DE L'ONDE HARMONIQUE REFLECHIE ..24	
<i>IV.4.1 Polarisation des champs électriques perpendiculaire au plan d'incidence .....</i>	<i>25</i>
<i>IV.4.2 Polarisation des champs électriques parallèle au plan d'incidence .....</i>	<i>26</i>
<b>V. MATERIAUX POUR L'OPTIQUE QUADRATIQUE .....</b>	<b>29</b>
V.1 HISTORIQUE .....	29
V.2 LES MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON-LINEAIRE QUADRATIQUE.....	31
<i>V.2.1 Les matériaux inorganiques.....</i>	<i>31</i>
<i>V.2.2 Les matériaux organiques.....</i>	<i>31</i>
V.2.2.1 Les cristaux moléculaires .....	32
V.2.2.2 Les polymères.....	32
V.2.2.3 Les couches de Langmuir-Blodgett.....	34
<i>V.2.3 Les matériaux hybrides organo-minéraux.....</i>	<i>35</i>
<b>VI. METHODES DE CARACTERISATION DES NON-LINEARITES DE SECOND ORDRE .....</b>	<b>37</b>
VI.1 GENERALITES .....	37
VI.2 LA METHODE DES POUDRES DE KURTZ ET PERRY .....	38

<b>VII. CONCLUSION.....</b>	<b>45</b>
<b>VIII. REFERENCES .....</b>	<b>47</b>

## Chapitre II : La technique SHEW

### Partie A : Analyse théorique de la technique SHEW

<b>I. GENERALITES .....</b>	<b>53</b>
<b>II. ANALYSE THEORIQUE DE LA SHEW.....</b>	<b>53</b>
II.1 CALCUL DE LA DIRECTION DE PROPAGATION DE L'ONDE HARMONIQUE DANS LE MILIEU LINEAIRE .....	54
II.2 EXPRESSION DE LA PUISSANCE DU FAISCEAU HARMONIQUE REFLECHI .....	56
<i>II.2.1 Le cas des poudres cristallines .....</i>	<i>56</i>
II.2.1.1 Puissance du faisceau harmonique réfléchi .....	56
II.2.1.2 Le coefficient non-linéaire effectif .....	69
<i>II.2.2 Application de la technique SHEW aux cristaux massifs.....</i>	<i>72</i>
II.2.2.1 Généralités .....	72
II.2.2.2 Expression de la puissance de seconde harmonique.....	73

### Partie B : Le dispositif expérimental

<b>I. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....</b>	<b>83</b>
I.1 LE LASER .....	84
I.2 LES COMPOSANTS OPTIQUES .....	84
I.3 LE PRISME, LE SUPPORT DE PRISME ET LA CELLULE CONTENANT LES POUDRES.....	84
I.4 LE DOUBLE GONIOMETRE.....	86
I.5 L'UNITE DE MESURE DU SIGNAL DE SECONDE HARMONIQUE.....	87
I.6 L'ACQUISITION DU SIGNAL HARMONIQUE .....	87
I.7 AUTOMATISATION DU DISPOSITIF .....	88
I.8 PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	89

<b>II. DETERMINATION DU COEFFICIENT NON-LINEAIRE ET DES INDICES DE REFRACTION DU MILIEU NON-LINEAIRE .....</b>	<b>91</b>
II.1 AJUSTEMENT DES COURBES THEORIQUES .....	91
II.2 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA DETERMINATION DU COEFFICIENT NON-LINEAIRE ET DES INDICES DE REFRACTION.....	94
<i>II.2.1 Influence des erreurs commises sur la mesure des angles d'incidence.....</i>	<i>95</i>
II.2.1.1 Influence des erreurs liées au « zéro » du montage .....	96
II.2.1.2 Influence des erreurs liées à la mesure des angles d'incidence .....	97
<i>II.2.2 Influence des fluctuations de la puissance du laser.....</i>	<i>98</i>
<i>II.2.3 Influence de l'étendue de la plage angulaire de détection du signal SHEW .....</i>	<i>100</i>
<b>III. CONCLUSION.....</b>	<b>102</b>
<b>IV. REFERENCES : .....</b>	<b>103</b>

**Chapitre III : Résultats expérimentaux :  
Etude des matériaux non-linéaires sous  
forme de poudres**

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>105</b>
<b>II. LES MATERIAUX ORGANIQUES .....</b>	<b>106</b>
II.1 PRESENTATION DES ECHANTILLONS .....	106
<i>II.1.1 Le NPP.....</i>	<i>106</i>
<i>II.1.2 Le POM.....</i>	<i>108</i>
<i>II.1.3 Le NPAN .....</i>	<i>109</i>
<i>II.1.4 Le MMONS .....</i>	<i>110</i>
II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	111
<i>II.2.1 Etude du NPP.....</i>	<i>111</i>
<i>II.2.2 Le POM, le NPAN et le MMONS.....</i>	<i>115</i>
II.3 CONCLUSION .....	118
<b>III. LES MATERIAUX HYBRIDES ORGANO-MINERAUX.....</b>	<b>119</b>
III.1 PRESENTATION DES MATERIAUX .....	119
III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	121
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>130</b>
<b>V. REFERENCES : .....</b>	<b>131</b>

## Chapitre IV : Résultats expérimentaux : Etude des cristaux non-linéaires

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>134</b>
<b>II. CARACTERISATION DES COEFFICIENTS NON-LINEAIRES DE CRISTAUX MASSIFS .....</b>	<b>135</b>
II.1 PRESENTATION DES ECHANTILLONS .....	135
II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	137
II.2.1 <i>Influence du contact optique</i> .....	138
II.2.2 <i>Mesure du coefficient <math>d_{33}</math> du Niobate de Lithium</i> .....	141
II.3 CONCLUSION .....	141
<b>III. MESURE DES NON-LINEARITES DE STRUCTURES GUIDANTES.....</b>	<b>142</b>
III.1 LES GUIDES D'ONDE PLANS : RAPPELS .....	142
III.2 PRESENTATION DES ECHANTILLONS .....	144
III.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	144
III.3.1 <i>Caractérisation optique linéaire des guides d'onde</i> .....	144
III.3.2 <i>Caractérisation optique non-linéaire</i> .....	148
III.3.2.1 Le guide LN:H <sup>+</sup> .....	148
III.3.2.2 Le guide LN:He <sup>+</sup> .....	151
III.4 CONCLUSION.....	153
<b>IV. REFERENCES : .....</b>	<b>154</b>
 <b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	 <b>156</b>

**INTRODUCTION GENERALE**

Le stockage de l'information par voie optique et l'impression laser sont aujourd'hui deux domaines en pleine expansion. Afin d'augmenter les capacités de stockage et améliorer la qualité d'impression, l'utilisation de sources lumineuses à courte longueur d'onde est primordiale. L'une des solutions envisageables pour obtenir de telles sources consiste à utiliser la conversion de fréquence et plus précisément le doublage de fréquence dans des cristaux non-linéaires sous forme massive ou de guides d'onde.

Le doublage de fréquence, encore appelé génération de seconde harmonique, repose en grande partie sur l'utilisation des propriétés optiques non-linéaires des matériaux. La réalisation de dispositifs de doublage de fréquence possédant des taux de conversion élevés nécessite l'emploi de matériaux à fortes non-linéarités. Les matériaux organiques par exemple présentent de nombreux intérêts pour l'optique non-linéaire. Des études récentes ont montré que certaines molécules possédaient des non-linéarités très importantes. Cependant, la croissance de cristaux ou la fabrication de guides d'onde est généralement une étape longue et délicate. Il est donc indispensable de pouvoir caractériser les propriétés optiques non-linéaires de ces matériaux avant leur mise en forme.

La méthode des poudres de Kurtz et Perry a longtemps été la seule méthode d'évaluation des non-linéarités à une étape précoce de la synthèse des matériaux. Toutefois, les résultats fournis par cette méthode sont peu fiables.

Récemment, une autre technique a été proposée par Kiguchi. Il s'agit de la méthode « SHEW » (Second Harmonic wave generated with Evanescent Wave) dont le principe repose sur la mesure de la puissance d'un faisceau de seconde harmonique créé par la réflexion totale d'un faisceau pompe incident sur le matériau à étudier.

Nous avons donc réalisé un banc de mesure automatisé de génération de seconde harmonique par réflexion pour la caractérisation des non-linéarités optiques des matériaux sous forme de poudre. Un autre objectif de cette thèse concerne l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux dans la détermination des non-linéarités et également l'utilisation du banc de mesure pour la caractérisation de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire quadratique.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du développement au sein du laboratoire des activités de recherches concernant l'optique non-linéaire quadratique.

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré aux rappels fondamentaux concernant l'optique non-linéaire quadratique et plus particulièrement la génération de seconde harmonique par réflexion. Nous proposerons à la suite de cela une rapide description des matériaux utilisés en optique quadratique et la méthode de caractérisation des non-linéarités de matériaux sous forme de poudre proposée par Kurtz et Perry.

Dans la première partie du deuxième chapitre nous présenterons l'étude théorique de la méthode « SHEW » ainsi que les outils mathématiques nécessaires pour le traitement des résultats expérimentaux. Le dispositif expérimental sera décrit dans la deuxième partie de ce chapitre. Nous discuterons également de l'influence des conditions expérimentales sur les résultats obtenus.

Les résultats expérimentaux feront l'objet du troisième et du quatrième chapitre.

Dans le troisième chapitre nous présenterons dans un premier temps les nouveaux résultats obtenus lors de l'étude du coefficient non-linéaire de matériaux organiques du type NPP, POM, NPAN et MMOONS. Puis, nous porterons notre attention sur l'étude de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire quadratique : les matériaux hybrides organo-minéraux et plus particulièrement la solution solide de 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogénophosphate-arséniate ( $2A5NPDP_{(1-x)}As_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )).

La technique SHEW a également été adaptée à la mesure des non-linéarités de cristaux. Dans le quatrième chapitre commenterons les résultats obtenus sur des cristaux de Niobate de Lithium. Puis une dernière partie nous utiliserons cette technique comme un outil permettant le contrôle non-destructif des effets provoqués par l'implantation ionique lors de la réalisation de guides d'onde par implantation d'ions légers dans du Niobate de Lithium.

Enfin, nous conclurons par une synthèse du travail réalisé et des résultats obtenus. Nous évoquerons aussi les perspectives concernant l'évolution du banc de mesure et son utilisation future.

# Optique non-linéaire quadratique

<b>I. OPTIQUE NON-LINEAIRE : RAPPELS FONDAMENTAUX .....</b>	<b>12</b>
I.1 INTRODUCTION.....	12
I.2 POLARISATION NON-LINEAIRE.....	12
<b>II. OPTIQUE NON-LINEAIRE QUADRATIQUE.....</b>	<b>13</b>
II.1 GENERALITES.....	13
<b>III. GENERATION DE SECONDE HARMONIQUE EN VOLUME.....</b>	<b>17</b>
<b>IV. GENERATION DE SECONDE HARMONIQUE DE SURFACE.....</b>	<b>20</b>
IV.1 GENERALITES.....	20
IV.2 SOLUTIONS DE L'EQUATION DE PROPAGATION.....	20
IV.3 DIRECTION DE PROPAGATION DES FAISCEAUX HARMONIQUES.....	23
IV.4 CALCUL DE L'AMPLITUDE DU CHAMP ELECTRIQUE DE L'ONDE HARMONIQUE REFLECHIE.....	24
<i>IV.4.1 Polarisation des champs électriques perpendiculaire au plan d'incidence</i> .....	25
<i>IV.4.2 Polarisation des champs électriques parallèle au plan d'incidence</i> .....	26
<b>V. MATERIAUX POUR L'OPTIQUE QUADRATIQUE .....</b>	<b>29</b>
V.1 HISTORIQUE.....	29
V.2 LES MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON-LINEAIRE QUADRATIQUE .....	31
<i>V.2.1 Les matériaux inorganiques</i> .....	31
<i>V.2.2 Les matériaux organiques</i> .....	31
V.2.2.1 Les cristaux moléculaires.....	32
V.2.2.2 Les polymères.....	32
V.2.2.3 Les couches de Langmuir-Blodgett.....	34
<i>V.2.3 Les matériaux hybrides organo-minéraux</i> .....	35
<b>VI. METHODES DE CARACTERISATION DES NON-LINEARITES DE SECOND ORDRE .....</b>	<b>37</b>
VI.1 GENERALITES.....	37
VI.2 LA METHODE DES POUDES DE KURTZ ET PERRY.....	38
<b>VII. CONCLUSION .....</b>	<b>45</b>
<b>VIII. REFERENCES .....</b>	<b>47</b>

## I. Optique non-linéaire : Rappels fondamentaux

### I.1 Introduction

La non-linéarité caractérise en physique la réponse d'un milieu soumis à des contraintes particulièrement importantes pour lesquelles le formalisme linéaire des processus mis en jeu n'est plus valide.

En optique, on comprend alors aisément que les non-linéarités n'aient été mises en évidence dans des matériaux non-linéaires [ 1 ] qu'après l'apparition des premiers lasers, seuls capables d'imposer à la matière des champs électromagnétiques suffisamment intenses (pour que l'approximation linéaire ne soit plus permise).

Au sein d'un matériau, les effets non-linéaires se manifestent par l'interaction du champ électrique des ondes lumineuses incidentes et par la création d'ondes de fréquence, de phase ou de polarisation nouvelle [ 2 ].

En particulier, en optique non-linéaire quadratique, l'interaction d'une onde lumineuse intense de pulsation  $\omega$  avec un matériau non-linéaire de symétrie adéquate, fait apparaître une onde de fréquence double : c'est la génération de seconde harmonique qui sera développée dans les paragraphes suivants.

### I.2 Polarisation non-linéaire

L'interaction du champ électrique  $\vec{E}$  d'une onde lumineuse et d'un milieu diélectrique (supposé non magnétique) est gouvernée par la polarisation  $\vec{P}$ . Cette polarisation représente la densité de moment dipolaire électrique par unité de volume et traduit le déplacement des charges faiblement liées du milieu sous l'influence du champ électrique. Lorsque ce champ est suffisamment intense la réponse du milieu (donc la polarisation) est une fonction non-linéaire

de l'excitation. La polarisation totale du milieu peut alors s'écrire sous forme d'une série de Taylor :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (I.1)$$

où  $\vec{P}_0$  est la polarisation spontanée du milieu,  $\epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}$  représente la polarisation linéaire du matériau et  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

$$\text{Enfin, le terme : } \vec{P}^{nl} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (I.2)$$

est appelé polarisation non-linéaire.

Les termes  $\chi^{(n)}$  sont les susceptibilités macroscopiques du milieu encore appelées susceptibilités non-linéaires d'ordre (n) et sont représentées par des tenseurs de rang (n+1).

La polarisation non-linéaire ( I.2 ) fait apparaître des produits tensoriels entre composantes qu'on exprime sous la forme suivante [ 3 ]:

$$\vec{P}_i^{nl} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \epsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \dots \quad (I.3)$$

avec :  $1 \leq i, j, k \leq 3$  où i,j est k est un repère définit dans le milieu diélectrique.

Dans le contexte de l'optique non-linéaire quadratique on s'intéressera exclusivement au premier terme de ce développement.

## II. Optique non-linéaire quadratique

### II.1 Généralités

L'optique non-linéaire quadratique concerne plus particulièrement les phénomènes liés à l'interaction de deux champs électriques de pulsation  $\omega_1$  et  $\omega_2$  avec un matériau non-linéaire.

La polarisation non-linéaire s'écrit dans ces conditions (cf. relation ( I.3)) :

$$\vec{P}_i^{nl} = \epsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (I.4)$$

avec :  $1 \leq i, j, k \leq 3$ .

Cette polarisation induite possède des composantes qui oscillent à de multiples fréquences qui ne sont en réalité que des combinaisons de fréquences (sommées, différences) des ondes incidentes. Elle agit donc comme une source de nouveaux champs électriques oscillants à de nouvelles fréquences. Les principaux phénomènes non-linéaire quadratiques sont :

- La rectification optique :

Si  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ , la polarisation non-linéaire possède une composante de pulsation nulle ( $\omega - \omega = 0$ ) qui induit un champ électrique statique dans le matériau.

- La génération de seconde harmonique :

Si  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ , la polarisation non-linéaire possède une composante de pulsation double ( $\omega + \omega = 2\omega$ ) qui engendre une onde de fréquence double.

- L'effet Pockels :

Si  $(\omega_1 = \omega) \gg \omega_2$ , l'application d'un champ électrique de pulsation faible (champ statique) devant la pulsation de l'autre champ électrique (champ optique) modifie les propriétés du matériau et notamment ses indices de réfraction (effet électro-optique linéaire) ce qui permet de changer la phase, l'amplitude ou le trajet d'une onde lumineuse qui le traverse.

- L'amplification paramétrique :

Un signal de faible intensité, de pulsation  $\omega_1$ , se couple avec un faisceau très intense (faisceau de pompe) de pulsation  $\omega_2$ , pour produire une onde de fréquence  $\omega_3$  ( $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ ) appelée onde conjuguée (« idler » en anglais). Cette onde se couple ensuite avec le faisceau pompe pour amplifier le signal de pulsation :  $\omega_1 = \omega_2 - \omega_3$ .

C'est en toute rigueur, la susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 (ou susceptibilité quadratique) qui est à la base de ces phénomènes d'optique quadratique. Il faut mentionner que seuls les milieux non-centrosymétriques possèdent une susceptibilité quadratique non nulle ( $\chi^{(2)} \neq 0$ ) et sont donc susceptibles de présenter des effets quadratiques.

Dans ce mémoire nous nous intéresserons en particulier au phénomène de la génération de seconde harmonique. Le tenseur de susceptibilité quadratique qui possède 27 composantes peut alors être simplifié. En effet, on remarque dans la relation ( I.4 ) de la  $i^{\text{ème}}$  composante de la polarisation induite, que les indices j et k (représentant les composantes des champs optiques des ondes fondamentales) peuvent permuter librement sans modifier cette polarisation. On utilise alors une notation contractée pour la susceptibilité quadratique qui prend alors la forme d'une matrice 3x6 (tenseur de rang 2) :

$$d_{ij}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (I.5)$$

avec la correspondance suivante :

	1	1	2	3	4	5	6
j,k	xx	yy	zz	zy	zx	xy	
	xx	yy	zz	yz	xz	yx	

d est le coefficient de génération de seconde harmonique.

La polarisation non-linéaire s'exprime alors sous la forme :

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)}(2\omega) \\ P_y^{(2)}(2\omega) \\ P_z^{(2)}(2\omega) \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} (E_x(\omega))^2 \\ (E_y(\omega))^2 \\ (E_z(\omega))^2 \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{pmatrix} \quad (I.6)$$

Lorsque le matériau non-linéaire est transparent aux fréquences fondamentale ( $\omega$ ) et harmonique ( $2\omega$ ), la dispersion des coefficients non-linéaires  $d_{ij}$  est négligeable et dans ces conditions ces coefficients sont invariants par permutation des indices : c'est la symétrie de Kleinman [ 4 ]. Cette symétrie permet de réduire le nombre des coefficients indépendants à 10

dans le cas le plus général (cristaux tricliniques). Enfin, des propriétés de symétrie particulières (axes de rotation, plans de symétrie...) permettent de réduire encore le nombre de ces coefficients indépendants.

Les phénomènes de génération de seconde harmonique permettent donc de générer des ondes de fréquences nouvelles. L'intérêt que l'on peut porter à ces phénomènes dépend de l'efficacité de conversion c'est-à-dire de la puissance transférée de l'onde fondamentale vers l'onde harmonique. Nous allons donc à présent déterminer l'expression de cette puissance.

Les ondes oscillant aux différentes fréquences dans le milieu non-linéaire échangent de l'énergie par l'intermédiaire des non-linéarités de ce milieu. Une description de ces transferts d'énergie peut être déduite à partir des équations de Maxwell [ 5 ]. Lorsque le milieu considéré est isolant (densité de courant nulle :  $\vec{J} = \vec{0}$ ) non magnétique ( $\mu = \mu_0$ ) et s'il ne possède pas de charges libres ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_{2\omega} = 0$ ) les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \\ \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(I.7.a)} \\ \text{(I.7.b)} \\ \text{(I.7.c)} \\ \text{(I.7.d)} \end{array}$$

$\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sont respectivement les champs électriques et magnétiques,  $\vec{D}$  est le déplacement électrique défini par:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} + \vec{P}^{NL} \quad \text{(I.8)}$$

$\vec{P}^{NL}$  la polarisation non-linéaire induite donnée par la relation ( I.6 ),  $\epsilon_0$  la permittivité du vide et  $\epsilon_r$  la permittivité relative du milieu non-linéaire.

Le calcul du rotationnel de l'équation ( I.7.c ) conduit, après combinaison avec les équations ( I.8 ) et ( I.7.d ) à la relation :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (I.9)$$

qui après simplifications s'écrit :

$$\Delta \vec{E} - \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (I.10)$$

Nous venons d'établir l'équation d'onde ( I.10 ) qui caractérise la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu non-linéaire. La résolution de cette équation permet de calculer les expressions des champs électriques des ondes harmoniques générées par l'onde fondamentale et par conséquent la puissance de ces ondes. Toutefois, la résolution de l'équation de propagation est différente lorsque l'on considère uniquement la propagation de l'onde fondamentale dans le milieu non-linéaire (génération de seconde harmonique en volume) et lorsque l'on s'intéresse aux effets de surface intervenant par exemple quand l'onde fondamentale se propage sous une incidence quelconque d'un milieu linéaire vers le milieu non-linéaire (génération de seconde harmonique de surface). Nous allons traiter dans les prochains paragraphes ces deux situations et calculer dans chaque cas les expressions du champ électrique et de la puissance des ondes harmoniques.

### III. Génération de seconde harmonique en volume

Dans cette situation, une onde fondamentale de pulsation  $\omega_F$  se propage dans le milieu non-linéaire selon une direction  $z$  et génère une onde harmonique de pulsation  $\omega_{SH} = 2\omega_F$ . Pour résoudre l'équation de propagation on utilise l'approximation du champ lentement variable qui s'applique lorsque l'amplitude du champ électrique varie très peu sur une distance de l'ordre d'une longueur d'onde. En outre, si l'on néglige la déplétion de l'onde fondamentale, le champ électrique de l'onde harmonique solution de l'équation ( I.10 ) a pour expression [ 5 ] :

$$\frac{d\vec{E}_{SH}}{dz} = -i\omega_F \sqrt{\frac{\mu_0 \epsilon_0}{\epsilon_r^{2\omega}}} d_{\text{eff}} \vec{E}_F \vec{E}_F e^{i(k_{SH} - 2k_F)z} \quad (I.11)$$

où  $\epsilon_r^{2\omega}$  est la permittivité relative du milieu non-linéaire à la fréquence harmonique,  $E_F$  est le champ électrique de l'onde fondamentale et  $d_{\text{eff}}$  le coefficient non-linéaire effectif du milieu.

On pose :

$$\Delta k = k_{\text{SH}} - 2k_F \quad (\text{I.12})$$

$\Delta k$  représente le désaccord de phase entre les ondes fondamentales et harmoniques.

En intégrant l'équation ( I.11 ) sur une longueur d'interaction  $L$  à l'intérieur du milieu non-linéaire avec comme condition initiale  $E_{\text{SH}}(0)=0$ , on obtient l'expression du champ électrique de l'onde harmonique :

$$\bar{E}_{\text{SH}}(L) = -i\omega_F \sqrt{\frac{\mu_0 \epsilon_0}{\epsilon_r}} d_{\text{eff}} E_F^2 \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{i\Delta k} \quad (\text{I.13})$$

L'intensité de l'onde harmonique est donnée par le vecteur de Poynting :

$$I_{\text{SH}} = \frac{P_{\text{SH}}}{A} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\mu_0}} |\bar{E}_{\text{SH}}|^2 \quad (\text{I.14})$$

$I_{\text{SH}}$  et  $P_{\text{SH}}$  sont respectivement l'intensité et la puissance du faisceau harmonique et  $A$  la surface d'interaction entre l'onde fondamentale et le milieu non-linéaire.

Finalement, en remplaçant la relation ( I.13 ) dans la relation ( I.14 ), on obtient :

$$I_{\text{SH}} = \frac{P_{\text{SH}}}{A} = 8 \frac{\mu_0^{\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon_0} \omega_F^2}{\epsilon_F \sqrt{\epsilon_{\text{SH}}}} d_{\text{eff}}^2 L^2 \frac{P_F^2}{A^2} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} \Delta k L\right)}{\left(\frac{1}{2} \Delta k L\right)^2} \quad (\text{I.15})$$

Nous venons d'établir l'expression de l'intensité ou de la puissance du faisceau harmonique. En général cette puissance est maximale lorsque l'accord de phase est réalisé c'est-à-dire lorsque :

$$\Delta k = k_{SH} - 2k_F = 0 \quad (I.16)$$

Dans ces conditions le sinus cardinal de l'expression ( I.15 ) est égal à 1. Dans tous les autres cas ce terme possède une valeur plus faible et par conséquent la puissance harmonique est moins importante.

Lorsque l'accord de phase est réalisé, les ondes fondamentale et harmonique se propagent dans le milieu non-linéaire avec la même vitesse de phase. Ces ondes « perçoivent » donc les mêmes indices de réfraction.

Si la condition d'accord de phase n'est pas respectée, les deux ondes se propagent avec des vitesses de phases différentes. Par conséquent à partir d'une certaine distance ( $z=L$ ) la polarisation localement induite à la fréquence harmonique par l'onde fondamentale n'est plus en phase avec l'onde harmonique générée lors de l'entrée du faisceau fondamental dans le milieu non-linéaire. Lorsque la différence de phase entre ces deux ondes atteint  $180^\circ$ , l'énergie transférée à l'onde harmonique revient vers l'onde fondamentale en conséquence, la puissance harmonique décroît.

On définit alors une longueur utile du milieu non-linéaire nécessaire pour créer une onde harmonique. Cette longueur  $l_c$  s'appelle la longueur de cohérence. Elle est déduite de l'argument de la fonction sinus cardinal lorsque cette fonction est égale à l'unité :

$$l_c = \frac{2\pi}{\Delta k} \quad (I.17)$$

En pratique, la condition d'accord de phase est délicate à réaliser dans les cristaux. La raison principale de cette difficulté est liée à la dispersion des matériaux qui en général n'ont pas les mêmes indices de réfraction pour les deux longueurs d'onde. Une méthode communément employée pour obtenir l'accord de phase utilise la biréfringence naturelle existant dans les cristaux uniaxes ou biaxes pour compenser la différence des indices de réfraction due à la dispersion. Cette méthode consiste à trouver des directions de propagation à l'intérieur du cristal, de manière à ce que l'indice ordinaire à une fréquence donnée soit égal à l'indice extraordinaire correspondant à l'autre fréquence.

Les expressions du champ électrique et de la puissance présentées dans ce paragraphe sont valides si l'onde harmonique est générée lors de la propagation de l'onde fondamentale dans le volume du milieu non-linéaire. Si l'on s'intéresse, comme nous allons le faire à présent, aux effets de surface apparaissant par exemple lorsque l'onde fondamentale se propage sous une incidence quelconque d'un milieu linéaire vers le milieu non-linéaire ces relations ne sont plus valables. Nous allons donc dans le prochain paragraphe établir de nouvelles expressions de ces grandeurs.

## IV. Génération de seconde harmonique par réflexion

### IV.1 Généralités

C'est en 1962 que Bloembergen et Pershan [ 6 ] ont décrit et expliqué le phénomène de génération de seconde harmonique apparaissant au niveau de l'interface séparant un milieu linéaire d'un milieu non-linéaire.

En résolvant les équations de Maxwell dans le cas particulier de l'interaction de deux ondes lumineuses de pulsation  $\omega$  avec un milieu non-linéaire, Bloembergen et Pershan ont mis en évidence la création, à l'interface des deux milieux de deux ondes harmoniques de pulsation  $2\omega$ . L'un des faisceaux harmoniques se propage dans le milieu non-linéaire et porte le nom de faisceau harmonique transmis, le second est émis dans le milieu linéaire, on l'appelle faisceau harmonique réfléchi. Dans cette étude nous porterons principalement notre attention sur ce faisceau harmonique réfléchi et nous utiliserons donc le terme de génération de seconde harmonique par réflexion

### IV.2 Solutions de l'équation de propagation

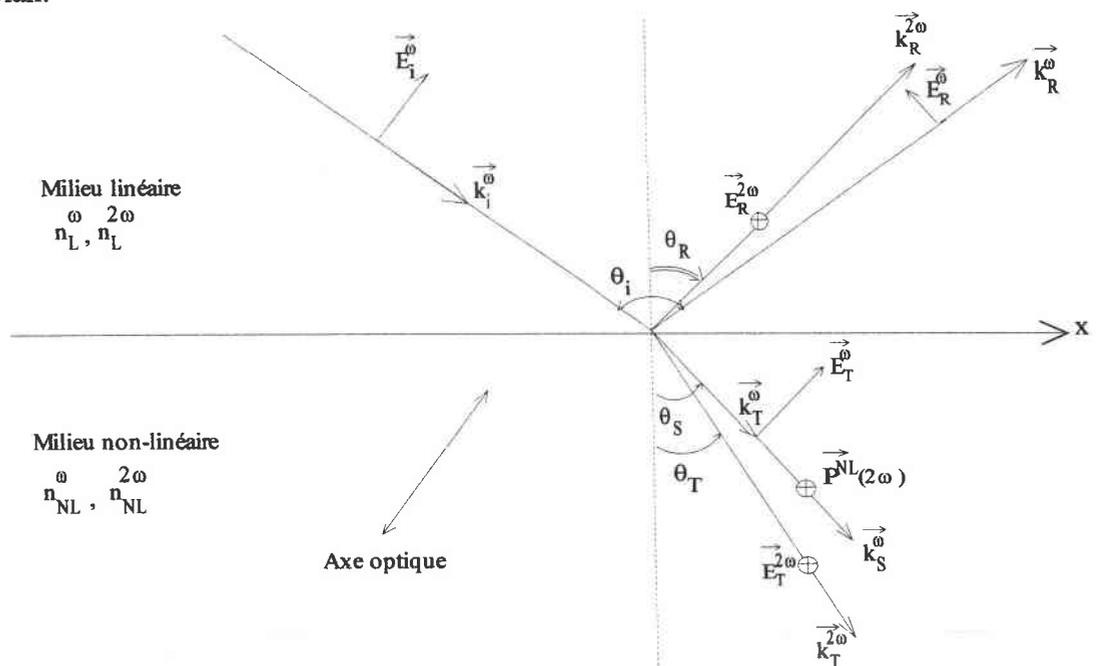
Dans le cas des phénomènes de surface, l'approximation de l'amplitude des champs électriques lentement variables n'est plus valable car il y a apparition au niveau de l'interface, dans le milieu linéaire d'un nouveau champ électrique. Il faut donc résoudre l'équation inhomogène ( I.10 ).

D'une façon générale, la solution d'une équation inhomogène est la somme d'une solution générale de l'équation homogène sans second membre et d'une solution particulière de l'équation inhomogène.

Dans notre cas, la solution de l'équation homogène correspond à une onde harmonique générée au niveau de l'interface de séparation des milieux. Cette onde harmonique se propage dans le milieu non-linéaire et porte le nom d'onde libre. La solution particulière de l'équation inhomogène correspond quant à elle à une onde harmonique créée lors de la propagation du faisceau fondamental dans le milieu non-linéaire. On l'appelle à ce titre onde liée (c'est la génération de seconde harmonique de volume évoquée dans le paragraphe précédent).

Les intensités des ondes harmoniques créées par réflexion étant très faibles, on néglige les transferts d'énergie du faisceau fondamental vers les faisceaux harmoniques et par conséquent la déplétion du faisceau fondamental.

Nous aborderons dans le cadre de ce travail l'étude des cristaux uniaxes, aussi, les relations seront établies dans ce cas précis mais pourront sans difficulté être généralisées à d'autres situations. La configuration adoptée est présentée figure ( I.1 ). L'axe optique du cristal est contenu dans le plan d'incidence et l'onde fondamentale est polarisée également dans ce plan.



**Figure I.1** : Faisceaux harmoniques réfléchis et transmis, générés au niveau de l'interface de séparation d'un milieu linéaire ( $n_L^\omega, n_L^{2\omega}$ ) et non-linéaire ( $n_{NL}^\omega, n_{NL}^{2\omega}$ ).

$$\text{Soit une onde plane : } \vec{E}_i^\omega = \vec{e}_i E_i^\omega \exp i(\omega t - \vec{k}_i^\omega \vec{r}) \quad (\text{I.18})$$

arrivant sous l'angle d'incidence  $\theta_i$  sur le milieu non-linéaire. Une partie de cette onde est réfractée dans le milieu non-linéaire. L'amplitude de l'onde réfractée  $E_T^\omega$  est déterminée par les relations de Fresnel et sa direction de propagation  $\vec{k}_T^\omega$  par les lois de Snell-Descartes.

L'onde réfractée induit dans le milieu non-linéaire une polarisation non-linéaire à la pulsation  $2\omega$  :

$$\vec{P}^{\text{NL}}(2\omega) = P^{\text{NL}} \vec{p} = \chi(-2\omega; \omega, \omega) E_T^\omega E_T^\omega \exp i(2\omega t - \vec{k}_s \vec{r}) \vec{p} \quad (\text{I.19})$$

où  $\vec{p}$  est un vecteur unitaire.

En toute rigueur, le vecteur d'onde de la polarisation non-linéaire (encore appelée onde source) est d'après la relation ( I.19 ) donné par :  $\vec{k}_s = 2\vec{k}_T^\omega$  ( I.20 )

La résolution de l'équation inhomogène ( I.10 ), donnée par Bloembergen et al. [ 5 ] permet d'exprimer les champs électriques et magnétiques des ondes harmoniques transmises et réfléchies. Dans le milieu non-linéaire ces champs sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{E}_T^{2\omega} = \vec{e}_T E_T^{2\omega} \exp i(2\omega t - \vec{k}_T^{2\omega} \vec{r}) - \frac{P^{\text{NL}} \epsilon_0^{-1}}{(n_{\text{NL}}^{2\omega})^2 - (n_{\text{NL}}^\omega)^2} \left[ \vec{p} - \frac{\vec{k}_s (\vec{k}_s \vec{p})}{|\vec{k}_T^{2\omega}|^2} \right] \exp i(2\omega t - \vec{k}_s \vec{r}) \\ \vec{H}_T^{2\omega} = \frac{c}{2\omega} (\vec{k}_T^{2\omega} \wedge \vec{e}_T) E_T^{2\omega} \exp i(2\omega t - \vec{k}_T^{2\omega} \vec{r}) - \frac{P^{\text{NL}} \epsilon_0^{-1}}{(n_{\text{NL}}^{2\omega})^2 - (n_{\text{NL}}^\omega)^2} (\vec{k}_s \wedge \vec{p}) \exp i(2\omega t - \vec{k}_s \vec{r}) \end{array} \right. \quad (\text{I.21})$$

Il est important de noter que la présence de l'onde harmonique réfléchie dans le milieu linéaire est imposée par les relations de continuité au niveau de l'interface. En effet, les composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques des ondes harmoniques doivent être continues en tout point de l'interface. Pour que cette condition soit vérifiée, il est indispensable qu'une onde harmonique soit générée dans le milieu linéaire. Les expressions des champs harmoniques dans ce milieu sont :

$$\begin{cases} \vec{E}_R^{2\omega} = \vec{e}_R E_R^{2\omega} \exp i(2\omega t - \vec{k}_R^{2\omega} \vec{r}) \\ \vec{H}_T^{2\omega} = \frac{c}{2\omega} (\vec{k}_R^{2\omega} \wedge \vec{e}_R) E_R^{2\omega} \exp i(2\omega t - \vec{k}_R^{2\omega} \vec{r}) \end{cases} \quad (I.22)$$

La direction des vecteurs d'onde  $\vec{k}_R^{2\omega}$  et  $\vec{k}_T^{2\omega}$ , des ondes harmoniques réfléchie et transmise, la direction des vecteurs unitaires  $\vec{e}_R$  et  $\vec{e}_T$  et l'amplitude des ondes réfléchie  $E_R^{2\omega}$  et transmise  $E_T^{2\omega}$  sont déterminées à partir des conditions aux limites sur l'interface de séparation des deux milieux.

Pour déterminer les amplitudes des champs électriques des ondes harmoniques il nous faut connaître les directions de propagation de ces ondes dans les différents milieux. Nous allons calculer ces directions dans le prochain paragraphe.

### IV.3 Direction de propagation des faisceaux harmoniques

Comme nous l'avons signalé précédemment, les composantes tangentielles des champs électriques et magnétiques doivent être continues le long de l'interface et cela, pour les ondes fondamentales comme pour les ondes harmoniques.

Pour que, à fréquence donnée, une relation entre les amplitudes puisse exister en tout point de l'interface et à tout instant, il est nécessaire que les termes de phase (de même fréquence) soient égaux. Cela se traduit au niveau des composantes tangentielles des vecteurs d'onde par les relations suivantes :

- Pour les ondes fondamentales :

$$k_{i,x}^{\omega} = k_{R,x}^{\omega} = k_{T,x}^{\omega} \quad (I.23)$$

- Pour les ondes harmoniques :

$$2k_{T,x}^{\omega} = k_{S,x}^{2\omega} = k_{R,x}^{2\omega} = k_{T,x}^{2\omega} \quad (I.24)$$

x étant un axe parallèle à l'interface de séparation des milieux.

Les relations ( I.23 ) et ( I.24 ) permettent de calculer les angles de réflexion et de réfraction des ondes harmoniques dans les différents milieux. Il suffit d'exprimer les vecteurs d'onde en fonction des indices de réfraction aux fréquences considérées. Par exemple pour l'onde harmonique réfléchie:

$$|\mathbf{k}_R^{2\omega}| = \frac{2\omega n_L^{2\omega}}{c} \quad (I.25)$$

où  $n_L^{2\omega}$  est l'indice du milieu linéaire à la fréquence harmonique.

En outre, d'après la figure ( I.1 ) :

$$\sin \theta_R = \frac{k_{R,x}^{2\omega}}{|\mathbf{k}_R^{2\omega}|} = \frac{2k_{i,x}^{\omega}}{2 \frac{|\mathbf{k}_i^{\omega}| n_L^{2\omega}}{n_L^{\omega}}} = \frac{n_L^{\omega}}{n_L^{2\omega}} \sin \theta_i \quad (I.26)$$

On procède de la même façon pour les différents faisceaux harmoniques et fondamentaux. Les résultats sont résumés ci dessous:

$$\begin{cases} n_L^{2\omega} \sin \theta_R = n_L^{\omega} \sin \theta_i & (I.27.a) \\ n_{NL}^{\omega} \sin \theta_S = n_L^{\omega} \sin \theta_i & (I.27.b) \\ n_{NL}^{2\omega} \sin \theta_T = n_L^{\omega} \sin \theta_i & (I.27.c) \end{cases}$$

Ces relations correspondent en réalité aux lois de Snell-Descartes sous leur forme non-linéaire [ 5 ].

#### IV.4 Calcul de l'amplitude du champ électrique de l'onde harmonique réfléchie

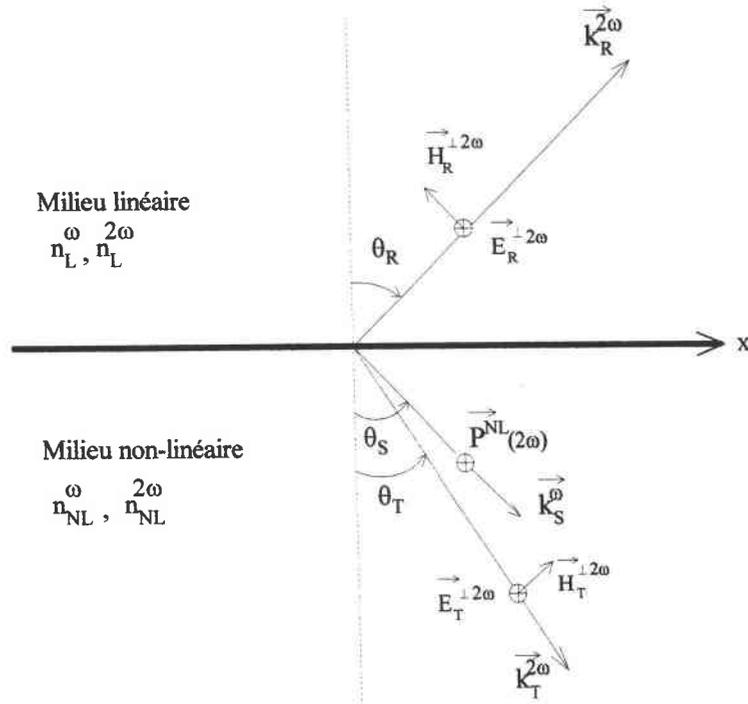
L'amplitude du champ électrique de l'onde harmonique réfléchie se calcule à partir de la relation de continuité des composantes tangentielles des champs ( I.21 ) et ( I.22 ) solutions de l'équation d'onde. Deux situations sont alors envisageables : le champ électrique des ondes harmoniques peut être soit perpendiculaire au plan d'incidence soit contenu dans le plan d'incidence.

### IV.4.1 Polarisation des champs électriques perpendiculaire au plan d'incidence

Les ondes harmoniques dont les champs électriques sont polarisés perpendiculairement au plan d'incidence sont créées par une polarisation non-linéaire elle aussi perpendiculaire au plan d'incidence (figure ( I.2 )).

La continuité des composantes tangentielles des champs ( I.21 ) et (I.22 ) le long de l'interface de séparation des milieux s'écrit

$$\begin{cases} \vec{E}_R^{\perp,2\omega} = \vec{E}_T^{\perp,2\omega} + \frac{\vec{P}^{NL,\perp} \epsilon_0^{-1}}{(n_{NL}^{2\omega})^2 - (n_{NL}^\omega)^2} \\ -n_L^{2\omega} E_R^\perp \cos\theta_R = n_{NL}^{2\omega} E_T^{\perp,2\omega} \cos\theta_T + n_{NL}^\omega \frac{\vec{P}^{NL,\perp} \epsilon_0^{-1}}{(n_{NL}^{2\omega})^2 - (n_{NL}^\omega)^2} \cos\theta_S \end{cases} \quad (I.28)$$



**Figure I.2 :** Ondes harmoniques générées à l'interface du milieu non-linéaire, dont les champs électriques sont polarisés perpendiculairement au plan d'incidence.

Après élimination de la composante  $E_T^{\perp,2\omega}$  entre ces deux équations, l'amplitude du champ électrique réfléchi s'écrit :

$$E_R^{2\omega,\perp} = -\frac{P^{NL,\perp} \epsilon_0^{-1}}{\left(n_{NL}^{2\omega}\right)^2 - \left(n_{NL}^\omega\right)^2} \frac{n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_T - n_{NL}^\omega \cos\theta_S}{n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_T + n_L^{2\omega} \cos\theta_R} \quad (I.29)$$

Si l'on tient compte des considérations suivantes :

$$\boxed{\left(n_{NL}^{2\omega}\right)^2 - \left(n_{NL}^\omega\right)^2 = \left(n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_T + n_{NL}^\omega \cos\theta_S\right)\left(n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_T - n_{NL}^\omega \cos\theta_S\right) + \left(n_{NL}^{2\omega} \sin\theta_T + n_{NL}^\omega \sin\theta_S\right)\left(n_{NL}^{2\omega} \sin\theta_T - n_{NL}^\omega \sin\theta_S\right)} \quad (I.30)$$

En outre, d'après l'équation ( I.24 ) :  $k_{S,x}^{2\omega} = k_{T,x}^{2\omega}$

$$\text{donc :} \quad n_{NL}^{2\omega} \sin\theta_T = n_{NL}^\omega \sin\theta_S \quad (I.31)$$

En combinant ( I.30 ), ( I.31 ) et ( I.29 ), l'amplitude du champ électrique réfléchi prend la forme suivante :

$$E_R^{2\omega,\perp} = -P^{NL,\perp} \epsilon_0^{-1} \frac{1}{\left(n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_T + n_{NL}^\omega \cos\theta_S\right)\left(n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_T + n_L^{2\omega} \cos\theta_R\right)} \quad (I.32)$$

#### IV.4.2 Polarisation des champs électriques parallèle au plan d'incidence

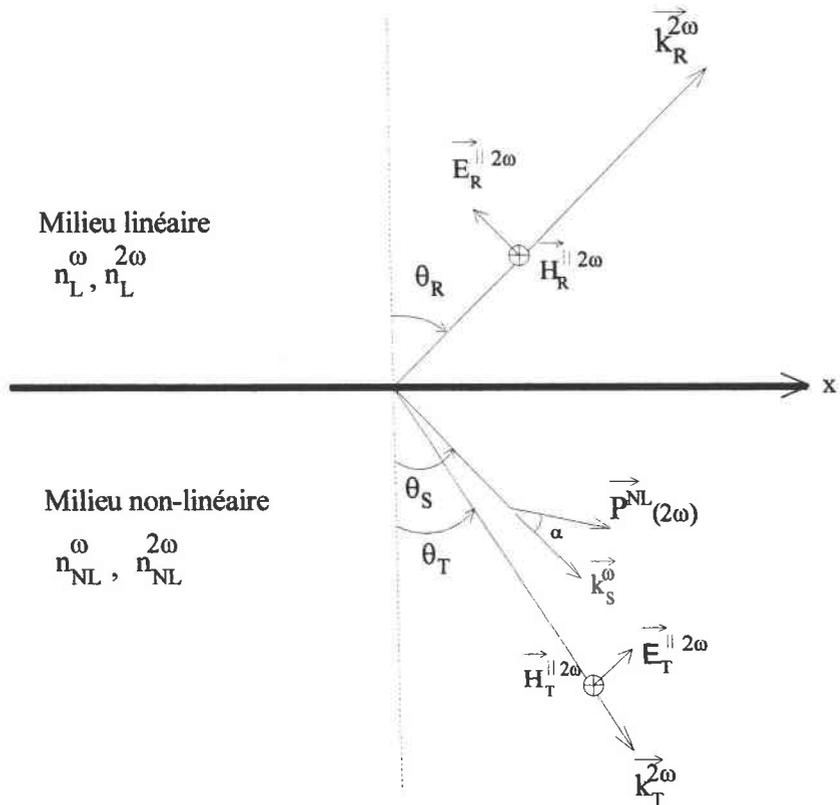
Les ondes harmoniques polarisées parallèlement au plan d'incidence sont générées lorsque la polarisation non-linéaire est contenue dans le plan d'incidence. Toutefois, dans cette situation, la polarisation non-linéaire n'est plus strictement orthogonale à sa direction de propagation (figure ( I.3 )) et possède alors des composantes transverses et longitudinales.

La continuité des composantes tangentielles des champs ( I.21 ) et ( I.22 ) le long de l'interface de séparation des milieux s'écrit cette fois :

$$\left\{ \begin{array}{l} -E_R^{\parallel, 2\omega} \cos\theta_R = E_T^{\parallel, 2\omega} \cos\theta_T + \frac{P^{NL, \parallel} \epsilon_0^{-1}}{(n_{NL}^{2\omega})^2 - (n_{NL}^{\omega})^2} \sin\alpha \cos\theta_S - \frac{P^{NL, \parallel} \epsilon_0^{-1}}{(n_{NL}^{2\omega})^2} \cos\alpha \sin\theta_S \\ -n_L^{2\omega} E_R^{\parallel, 2\omega} = -n_{NL}^{2\omega} E_T^{\parallel, 2\omega} - n_{NL}^{2\omega} \frac{P^{NL, \parallel} \epsilon_0^{-1}}{(n_{NL}^{2\omega})^2 - (n_{NL}^{\omega})^2} \sin\alpha \end{array} \right. \quad (I.33)$$

Après élimination de la composante  $E_T^{\parallel, 2\omega}$  entre ces deux équations, l'amplitude du champ électrique réfléchi s'écrit :

$$E_R^{\parallel, 2\omega} = \frac{P^{NL, \parallel} \epsilon_0^{-1} \sin\alpha}{(n_L^{2\omega} \cos\theta_T + n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_R)} \frac{n_{NL}^{\omega} \cos\theta_T - n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_S}{(n_{NL}^{2\omega})^2 - (n_{NL}^{\omega})^2} - \frac{P^{NL, \parallel} \epsilon_0^{-1} \cos\alpha}{n_{NL}^{2\omega} (n_L^{2\omega} \cos\theta_T + n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_R)} \quad (I.35)$$



**Figure I.3** : Ondes harmoniques à l'interface d'un milieu non-linéaire, dont le champ électrique est polarisé dans le plan d'incidence. La polarisation non-linéaire possède cette fois des composantes transverses et longitudinales.

En tenant compte des considérations suivantes :

$$\checkmark \frac{n_{NL}^{\omega} \cos\theta_T - n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_S}{(n_{NL}^{2\omega})^2 - (n_{NL}^{\omega})^2} = \frac{(n_{NL}^{\omega})^2 \cos^2 \theta_T - (n_{NL}^{2\omega})^2 \cos^2 \theta_S}{\left((n_{NL}^{2\omega})^2 - (n_{NL}^{\omega})^2\right)(n_{NL}^{\omega} \cos\theta_T + n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_S)} \quad (I.35)$$

et d'après les relations de Snell-Descartes ( I.27 ) :

$$\checkmark \begin{cases} \cos^2 \theta_T = 1 - \sin^2 \theta_T = 1 - \left(\frac{n_L^{2\omega}}{n_{NL}^{2\omega}}\right)^2 \sin^2 \theta_R \\ \cos^2 \theta_S = 1 - \sin^2 \theta_S = 1 - \left(\frac{n_L^{2\omega}}{n_{NL}^{\omega}}\right)^2 \sin^2 \theta_R \end{cases} \quad (I.36)$$

Finalement en combinant ( I.34 ) et les relations ( I.35 ) et ( I.36 ) l'amplitude du champ électrique de l'onde harmonique réfléchie s'exprime sous la forme suivante :

$$E_R^{||,2\omega} = \frac{P^{NL,||} \sin \alpha}{(n_L^{2\omega} \cos\theta_T + n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_R)} \frac{\left(1 - \left(\frac{1}{(n_{NL}^{\omega})^2} + \frac{1}{(n_{NL}^{2\omega})^2}\right)(n_L^{2\omega})^2 \sin^2 \theta_R\right)}{n_{NL}^{\omega} \cos\theta_T + n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_S} \quad (I.37)$$

$$+ \frac{P^{NL,||} \cos \alpha \sin \theta_S}{n_{NL}^{2\omega} (n_L^{2\omega} \cos\theta_T + n_{NL}^{2\omega} \cos\theta_R)}$$

Nous avons présenté en détail les expressions de l'amplitude du champ électrique de l'onde harmonique réfléchie dans le milieu linéaire car nous utiliserons dans ce mémoire la génération de seconde harmonique par réflexion pour caractériser les non-linéarités et plus particulièrement les coefficients non-linéaires de matériaux sous forme de poudres et de cristaux massifs. Le but du prochain paragraphe sera de présenter les différents matériaux utilisés en optique non-linéaire quadratique.

## V. Matériaux pour l'optique quadratique

### V.1 Historique

La génération de seconde harmonique a été mise en évidence pour la première fois en 1961 sur une lame de Quartz [ 1 ]. Depuis cette date, l'optique non-linéaire s'est considérablement développée mais les expériences, principalement durant les premières années, ont surtout concerné les oxydes minéraux (quartz, Niobate de Lithium...) [ 7 ]. De nombreuses raisons avaient motivé le choix de ces matériaux. Tout d'abord leurs cristallogénèses étaient déjà bien maîtrisées ce qui garantissait des cristaux de bonne qualité optique. En outre, ces matériaux avaient l'avantage de présenter de larges fenêtres de transparence s'étendant de l'ultraviolet au proche infrarouge, et de fortes résistances aux dommages optiques (cf. Tableau I.1). Ces qualités faisaient des matériaux inorganiques, de bons candidats pour des applications d'optique non-linéaire.

Aujourd'hui encore, la quasi-totalité des dispositifs d'optique non-linéaire commercialisés est constituée de matériaux inorganiques.

Néanmoins, dans les années 80, les cristaux moléculaires sont apparus et ont suscité beaucoup d'intérêt notamment à cause de leur coefficients non-linéaires nettement supérieurs dans le domaine visible, à ceux des cristaux inorganiques. De plus, en raison de leur origine strictement électronique, les réponses non-linéaires de ces matériaux sont pratiquement instantanées et permettent d'obtenir des dispositifs à très large bande passante (de quelques dizaines à une centaine de GHz) [ 8,9 ]. Malgré des potentialités intéressantes, les matériaux organiques ne sont intégrés que dans de rares applications industrielles [ 10 ]. Les principales raisons de cette faible industrialisation sont liées à la stabilité thermique, chimique et mécanique insuffisante de ces matériaux.

Depuis quelques années de nouvelles stratégies apparaissent. Elles visent à concilier la forte efficacité non-linéaire des matériaux organiques avec les avantages qu'offrent les cristaux inorganiques. Pour cela, des molécules organiques actives sont stabilisées dans des matrices hôtes (polymères, verres, cristaux).

Dans les prochains paragraphes nous allons évoquer ces grandes familles de matériaux utilisés en optique non-linéaire quadratique.

	Matériaux	Coefficients $ d_{ij} $ (pm/V)	Domaine de transparence ( $\mu\text{m}$ )	Seuil de dommage optique ( $\text{GW}/\text{cm}^2$ )	Références
Cristaux inorganiques	$\text{LiNbO}_3$	$d_{33}=27$	0,400 - 5	0,3 (1064nm, 10ns)	[ 11,12 ]
	$\text{KTiOPO}_4$ (KTP)	$d_{15}=1,4$ $d_{24}=2,65$ $d_{33}=10,7$	0,35 - 4,5	0,16 (1064nm,20ns)	[ 11,13 ]
	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ( $\beta\text{BBO}$ )	$d_{11}=1,6$	0,198 - 2,6	23 (1064nm, 14ns)	[ 11,14 ]
Cristaux organiques	Urée	$d_{36}=0,96$	0,21 - 1,4	5 (1064nm, -)	[ 15 ]
	POM	$d_{14}=d_{25}=d_{36}=9,63$	0,5 - 2	2 (1064 nm, -)	[ 15,16 ]
	NPP	$d_{21}=84$	0,5 - 2	0,05 (1064 nm, -)	[ 17,18 ]
	MMONS	$d_{24}=71$ $d_{33}=184$	0,51 - 2,1		[ 19 ]
	MNA	$d_{11}=251$ $d_{12}=38$	0,48 - 2	0,2 (1064 nm, -)	[ 20 ]

**Tableau I.1 :** Comparaison de quelques propriétés optiques pour différents cristaux minéraux et organiques.

Abréviations utilisées :

POM : 3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde.

NPP : N-(4-nitrophényl)-L-prolinol.

MMONS : 3-méthyl-4-methoxy-4'-nitrostiblène.

MNA : 2-méthyl-4-nitroaniline

## V.2 Les matériaux pour l'optique non-linéaire quadratique

### V.2.1 Les matériaux inorganiques

Comme nous l'avons expliqué au cours de l'historique, ces matériaux ont été les premiers étudiés dans le cadre de l'optique non-linéaire. Ces cristaux (car il s'agit principalement de cristaux) offrent beaucoup d'avantages comme par exemple leur grand domaine de transparence, leur forte résistance aux dommages optiques, leur très grande qualité cristalline ou bien encore leur bonne stabilité thermique et chimique. Néanmoins, dans ces matériaux, les électrons responsables des phénomènes non-linéaires, sont très peu polarisables car déjà engagés dans de fortes liaisons chimiques. Leurs coefficients non-linéaires sont donc relativement faibles. Toutefois le compromis transparence-efficacité-stabilité les place en bonne position pour la réalisation de dispositifs non-linéaires à l'échelle industrielle.

### V.2.2 Les matériaux organiques

Les structures organiques utilisées en optique non-linéaire quadratique sont des molécules à transfert de charge intramoléculaire. Ces molécules présentent, dans de nombreux cas, des hyperpolarisabilités moléculaires  $\beta$  très élevées. De telles structures sont constituées d'un système central appelé transmetteur, comportant un ensemble d'électrons  $\pi$  délocalisés (cycles aromatiques, doubles liaisons...) aux extrémités duquel sont fixés un groupement donneur (D) et un groupement accepteur (A) d'électrons. Ces molécules sont appelées molécules « push-pull » ( cf. figure I.2 ).



**Figure I.2 :** Représentation schématique d'une molécule « push-pull ».

Les molécules « push-pull » soumises à un champ optique intense, présentent des oscillations anharmoniques (diode moléculaire) [ 21 ] responsables des effets non-linéaires. L'ingénierie moléculaire permet de concevoir des structures « push-pull » en nombre quasi illimité en modifiant les groupements (A), (D) ou la nature du groupement transmetteur. Il est alors possible de réaliser des cristaux, ou des couches minces possédant de fortes nonlinéarités, lorsque l'arrangement final des molécules demeure non-centrosymétrique.

### V.2.2.1 Les cristaux moléculaires

La grande richesse de la chimie organique a permis ces dernières années, la synthèse de nombreux cristaux moléculaires par des techniques proches de celles employées pour les matériaux inorganiques. La diversité des cristaux obtenus ne doit cependant pas masquer les problèmes liés à la croissance cristalline. En effet, ces matériaux cristallisent souvent suivant un arrangement centrosymétrique (interactions électrostatiques minimales au sein de la maille cristalline). De plus leurs qualités cristallines sont nettement inférieures à celles des minéraux. Les cristaux moléculaires présentent souvent de faibles tenues mécaniques et thermiques ce qui complique leur mise en forme (découpe, polissage) et limite leur emploi à des applications de faibles puissances (seuil de dommage optique très faible).

L'ingénierie moléculaire a néanmoins permis la synthèse de plusieurs cristaux possédant de très fortes non-linéarités quadratiques [ 16,17 ].

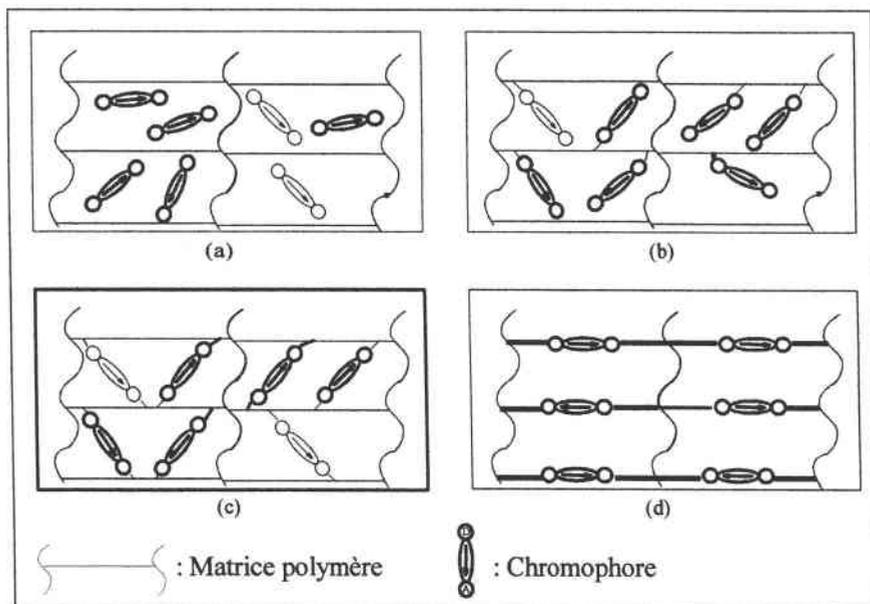
### V.2.2.2 Les polymères

La possibilité de déposer ces matériaux sur de grandes surfaces et les substrats les plus divers, a certainement été un facteur déterminant dans le développement fulgurant qu'ont connu les polymères ces dernières années.

Cette famille regroupe un ensemble de matériaux qui utilisent les fortes hyperpolarisabilités des molécules organiques, en les stabilisant dans des matrices amorphes de polymères. Plusieurs techniques ont été développées pour stabiliser les molécules non-linéaires appelées chromophores.

La première d'entre elles conduit à l'obtention de polymères dopés ( cf. figure I.3 (a) ) et consiste à mélanger deux solutions, l'une contenant le polymère, l'autre les chromophores. Le dépôt du mélange sur le substrat est réalisé par centrifugation. Dans cette situation le film obtenu est centrosymétrique. Il est donc nécessaire pour rompre l'orientation aléatoire et faire apparaître les non-linéarités, d'orienter les chromophores soit sous champ électrique [ 22 ] en chauffant le film à une température proche de sa température de transition vitreuse puis en refroidissant l'ensemble, soit sous champ optique laser, si le chromophore est photo-isomérisable [ 23 ].

Toutefois, les films obtenus présentent quelques inconvénients. Ils possèdent en effet de très faibles résistances mécaniques et sont par conséquent très fragiles. De plus, la concentration en chromophores dans le polymère reste limitée, une trop forte concentration étant synonyme de problèmes de solubilité. Mais le principal défaut des polymères dopés provient de la faible stabilité des propriétés non-linéaires induites [ 24,25 ], la matrice n'étant pas suffisamment rigide pour empêcher une relaxation de l'ordre orientationnel obtenu lors de la polarisation des chromophores.



**Figure I.3** : Les différents polymères pour l'optique non-linéaire quadratique :

(a) : polymère dopé, (b) : Polymère fonctionnalisé.

(c) : Polymère réticulé, (d) : Polymère à chromophores intégrés dans le squelette.

Pour résoudre ces problèmes, d'autres solutions sont rapidement apparues, dans lesquelles le chromophore est intégré au polymère soit à partir d'une chaîne latérale soit directement dans son squelette.

Lorsque le chromophore est greffé sous forme de chaînes latérales via un espaceur, au squelette du polymère, on parle de polymères fonctionnalisés [ 26 ] (cf. figure I.3 (b)). Ces polymères permettent d'obtenir de fortes concentrations en chromophores. La stabilité de leurs propriétés non-linéaires est meilleure que celle des polymères dopés mais on observe néanmoins une décroissance de ces propriétés après quelques mois.

Une variante de cette technique consiste à lier le chromophore par ses deux extrémités au réseau polymérique (cf. figure I.3 (c)). Cette opération s'appelle la réticulation et le polymère obtenu porte le nom de polymère réticulé [ 27 ]. La réticulation a pour effet de rigidifier la matrice de polymère et permet ainsi de diminuer la mobilité des chromophores. La stabilité des propriétés non-linéaires s'en trouve augmentée. L'inconvénient des polymères réticulés est lié à la complexité de leur synthèse.

Enfin, une dernière solution consiste à inclure directement le chromophore dans le squelette du polymère (cf. figure I.3 (d)). De bons résultats ont été obtenus en terme de stabilité des propriétés non-linéaires [ 27, 28 ].

Une autre voie a également été explorée pour déposer les molécules actives sous forme de couches sur des substrats solides : c'est la technique de Langmuir-Blodgett.

### **V.2.2.3 Les couches de Langmuir-Blodgett**

Les films de Langmuir-Blodgett sont constitués par des empilements de couches monomoléculaires déposées sur un substrat solide.

Le principe de dépôt de ces couches est le suivant [ 29 ] : sur des molécules à forte hyperpolarisabilité, deux fonctionnalités sont ajoutées : un premier groupement hydrophobe ( appelé « queue ») et un second hydrophile ( nommé « tête »). Les molécules sont déposées à la surface d'une cuve remplie d'eau et s'orientent, parallèles entre elles, leur « queue » hydrophobe émergeant du liquide. L'immersion du substrat dans la cuve permet le dépôt d'une première couche de molécules suivant un alignement quasi perpendiculaire à la surface

et qui assure la non-centrosymétrie. L'épaisseur désirée est obtenue en effectuant des cycles successifs « immersion-émersion » du substrat dans la cuve.

La technique de Langmuir-Blodgett permet d'obtenir de fortes concentrations en molécules actives et assure également un contrôle précis de l'épaisseur de la couche déposée (à quelques nanomètres près).

Néanmoins, les films obtenus présentent quelques inconvénients. En premier lieu, la qualité optique des couches n'est pas toujours très bonne, des défauts apparaissant lors du dépôt de plusieurs centaines de monocouches. D'autre part, leur tenue mécanique est généralement très faible. Enfin, la stabilité des propriétés optiques est relativement courte, des réarrangements moléculaires conduisant à un état centrosymétrique énergétiquement plus stable, ont tendance à se produire quelques heures après le dépôt.

Les solutions du « tout minéral » ou du « tout organique » comme nous venons de le voir sont sources d'inconvénients.

Ces dernières années, une nouvelle stratégie a vu le jour. L'idée est de combiner les fortes non-linéarités des matériaux organiques avec les avantages que proposent les minéraux en stabilisant les molécules organiques dans des matrices minérales. C'est de ces matériaux hybrides organo-minéraux dont il va maintenant être question.

### V.2.3 Les matériaux hybrides organo-minéraux

Une première approche consiste à doper une matrice minérale passive (un verre) à l'aide de molécules organiques. Les verres traditionnels sont fabriqués à haute température (entre 1300 et 1400 degrés) aussi, les molécules organiques sensibles à la chaleur seraient rapidement dégradées si de telles méthodes de fabrication étaient employées. Une autre technique est donc de rigueur : c'est le procédé sol-gel.

La technique sol-gel conduit également à des matrices vitreuses (ou des céramiques) mais d'une manière radicalement différente et à des températures bien inférieures. A partir d'un mélange de précurseurs en solutions (le sol), on réalise une réaction chimique de polymérisation inorganique. Les précurseurs se lient alors entre eux et forment un réseau : c'est le gel. Le séchage de ce gel conduit à un matériau poreux et amorphe : le xérogel.

Les xérogels sont en général portés à haute température pour densifier leur structure. Cependant, certains xérogels sont denses à température ambiante ce qui permet de les doper avec des molécules organiques [ 30 ]. La non-centrosymétrie des couches obtenues est assurée par une polarisation des chromophores sous champ électrique. C'est un procédé qui permet d'obtenir des couches minces de bonne qualité déjà utilisées en optique comme filtres, miroirs ou couches antireflet. Néanmoins, les molécules organiques étant libres de se réorienter dans les pores de la matrice, ces matériaux ne sont pas optimisés pour l'optique non-linéaire quadratique. Une variante de cette technique consiste à greffer les molécules dopantes sur la matrice [ 31 ]. Cette voie permet d'augmenter la concentration en molécules actives par rapport au simple dopage de la matrice. En outre, le greffage réduit considérablement la mobilité des molécules donc les réarrangements centrosymétriques. La stabilité temporelle des propriétés non-linéaires s'en trouve nettement améliorée [ 32 ].

Enfin, une dernière solution consiste à réaliser des cristaux hybrides organo-minéraux dans lesquels les molécules organiques sont solidement attachées à la matrice hôte minérale. Dans ces cristaux, la matrice possède plusieurs fonctions. Elle permet notamment de réaliser des structures non-centrosymétriques mais contribue aussi, grâce aux liaisons fortes qu'elle établit avec les molécules organiques, à augmenter d'une part, la stabilité temporelle des effets non-linéaires et d'autre part, la solidité des cristaux [ 33 ]. Nous reviendrons plus en détail sur ces matériaux dans le chapitre III ( §III.1 p 119). Les propriétés de ces matériaux en font de très bons candidats pour des applications d'optique non-linéaire [ 34 ].

Nous venons de passer en revue les différentes familles de matériaux utilisées en optique non-linéaire quadratique. Dans ce mémoire, nous porterons plus particulièrement notre attention sur les molécules organiques et les matériaux hybrides organo-minéraux. En vue d'application pour l'optique non-linéaire quadratique, et quelle que soit leur forme finale (cristaux, sols gels, polymères dopés ou greffés), les matériaux doivent, au préalable, être caractérisés de manière à déterminer leur efficacité non-linéaire ou plus précisément leurs coefficients non-linéaires. Nous allons dans les prochains paragraphes décrire les différentes méthodes de caractérisation des non-linéarités de second ordre.

## VI. Méthodes de caractérisation des non-linéarités de second ordre

### VI.1 Généralités

La caractérisation des non-linéarités peut s'effectuer à différents stades de la synthèse des matériaux.

Une première estimation des non-linéarités peut être obtenue par la détermination de l'hyperpolarisabilité moléculaire  $\beta$ . Plusieurs techniques permettent de réaliser de telles mesures. Au rang de ces méthodes on compte entre autres :

☑ La méthode de génération de seconde harmonique sous champ statique dite méthode EFISHG [ 35,36 ] : les molécules sont mises en solution et orientées (lorsqu'elles sont polaires) par un champ électrique statique intense de façon à créer une non-centrosymétrie artificielle. Le signal de seconde harmonique, généré par le passage d'un faisceau laser dans la solution, permet d'estimer avec une bonne précision la valeur de l'hyperpolarisabilité  $\beta$ .

☑ La méthode de solvatochromie [ 37 ] : l'énergie de résonance d'une molécule dépend de la polarité du solvant dans lequel cette molécule est dissoute. Les spectres d'absorption UV-visible de la molécule dissoute dans des solvants de polarité connue permettent d'estimer la valeur du  $\beta$  moléculaire.

Ces techniques fournissent, par la mesure des non-linéarités microscopiques des molécules, des renseignements très précieux pour l'optimisation et la synthèse de nouvelles structures organiques. Toutefois, du point de vue macroscopique, il n'est pas toujours permis de tirer parti des très fortes non-linéarités observées à l'échelle microscopique car les molécules organiques cristallisent souvent en adoptant des dispositions centrosymétriques. Il est donc nécessaire de disposer de méthodes de caractérisation des non-linéarités macroscopiques des composés organiques.

La cristallogénèse des matériaux organiques est une étape très délicate qui présente énormément de difficultés. La préparation de monocristaux organiques massifs est peu réaliste surtout lorsqu'il s'agit de caractériser les non-linéarités d'un vaste ensemble d'échantillons.

Par conséquent, l'emploi des techniques classiques de caractérisation comme les franges de Maker, qui nécessitent l'emploi d'un cristal de grande surface n'est pas envisageable.

Toutefois, beaucoup de composés organiques sont, après recristallisation dans un solvant, obtenus sous forme de poudres. Il serait donc très pratique de disposer d'un test sur poudres, permettant d'évaluer les non-linéarités quadratiques des matériaux. Ce test a été proposé pour la première fois en 1968 par Kurtz et Perry [ 38 ].

## VI.2 La méthode des poudres de Kurtz et Perry

La méthode de Kurtz et Perry est une technique simple et rapide qui permet de déterminer les non-linéarités macroscopiques de matériaux sous forme de poudres. Cette technique permet en outre de prédire si le cristal massif sera ou non accordable en phase.

Le dispositif expérimental de la technique de Kurtz et Perry est rappelé sur la figure ( I.4 ). Un laser incident vient illuminer sous incidence normale un échantillon de poudre. Cet échantillon est placé dans une sphère intégrante pour augmenter la sensibilité de la mesure. Une partie du faisceau incident est déviée vers un bras de référence de façon à contrôler les fluctuations du laser. Le signal de second harmonique est détecté par un photomultiplicateur.

Les échantillons de poudre à tester demandent relativement peu de préparation. Les poudres doivent toutefois être tamisées de façon à obtenir des grains de taille sensiblement identique. Ces poudres sont ensuite compactées dans une cellule d'épaisseur connue (0.2 mm par exemple). Kurtz et Perry ont montré qu'une condition sur la taille moyenne  $\langle r \rangle$  des particules, sur l'épaisseur  $L$  de la cellule et sur le diamètre  $D$  du faisceau laser incident était de rigueur pour valider leur expérience. Les mesures sont réalisées pour :

$$\langle r \rangle \ll L \ll D \quad (I.38)$$

Le respect de cette condition garantit que le faisceau incident illumine un nombre suffisamment grand de particules orientées de façon aléatoire et assure ainsi une représentation statistique correcte de ces orientations.

Dans cette situation, le signal de seconde harmonique est diffusé vers l'avant de la cellule mais aussi vers l'arrière en raison de phénomènes de réflexion et de réfraction intervenant à la surface des particules. Par conséquent, pour collecter l'ensemble des faisceaux diffusés et améliorer la sensibilité de la mesure, il est nécessaire de placer la cellule au centre d'une sphère réfléchissante (cf. figure ( I.4 )). On peut également, lorsque les poudres le permettent, placer ces dernières dans un liquide d'adaptation d'indice. Les phénomènes de réflexion sont alors fortement diminués et le signal harmonique émerge à l'avant de la cellule dans une direction bien précise.

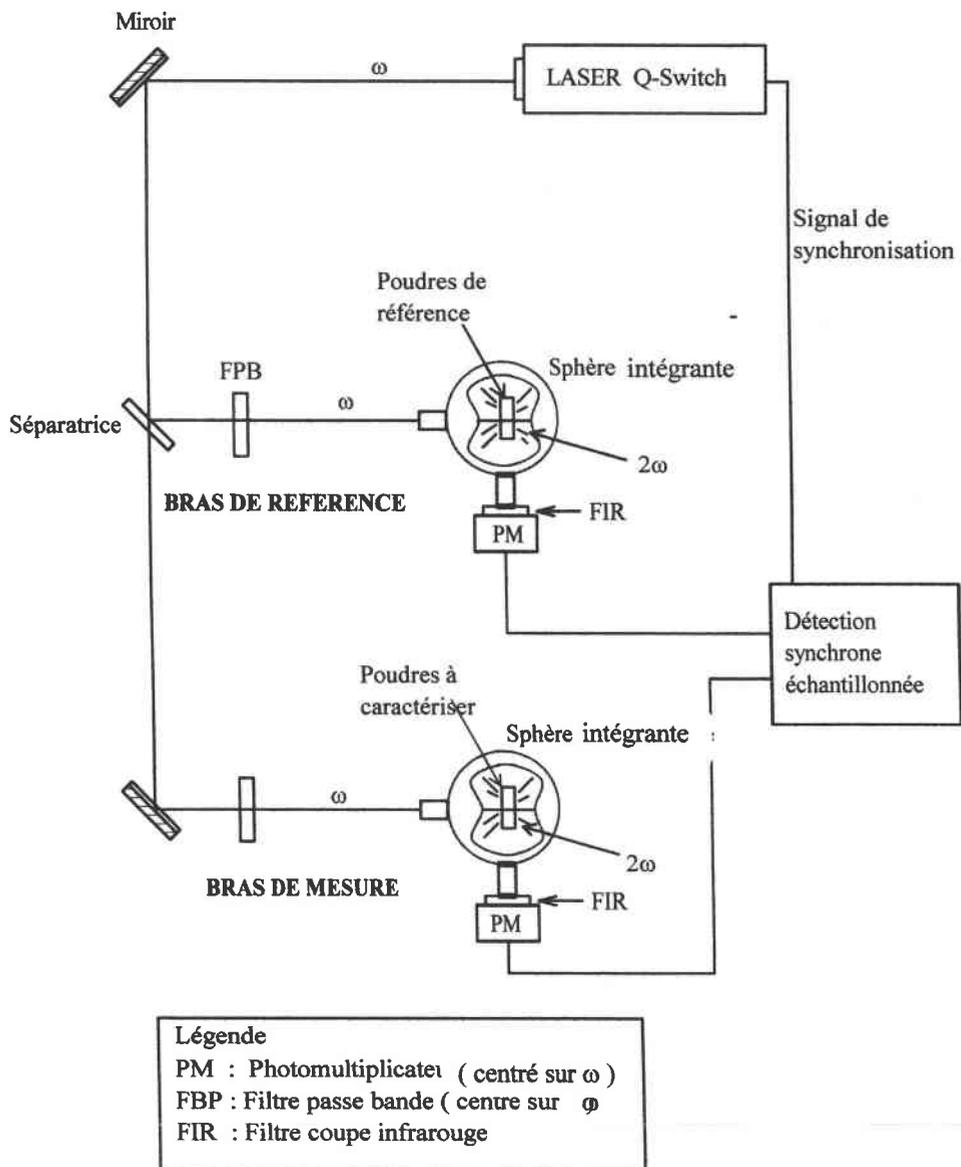


Figure I.4 : Dispositif expérimental de la méthode des poudres de Kurtz et Perry

La théorie développée par Kurtz et Perry démontre que pour un matériau non absorbant, faiblement dispersif, l'intensité de seconde harmonique générée (sous incidence normale) par une unique particule est :

$$I^{2\omega} \propto d^2 L_c^2 \sin^2 \left( \frac{\pi r}{2 L_c} \right) \quad (I.39)$$

où  $r$  est la taille de la particule,  $d$  le coefficient non-linéaire moyenné sur les orientations des particules et  $L_c$  la longueur de cohérence définie par :

$$L_c = \frac{\lambda}{4(n^{2\omega} - n^\omega)} \quad (I.40)$$

$n^\omega$  et  $n^{2\omega}$  étant respectivement les indices de réfraction de la particule aux fréquences fondamentales et harmoniques et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau fondamental.

L'intensité de seconde harmonique totale, provenant du système constitué par l'ensemble des particules soumises au faisceau fondamental, se calcule de façon très différente lorsque le matériau est accordable en phase et lorsqu'il ne l'est pas.

☑ **Lorsque le matériau n'est pas accordable en phase :**

On définit une longueur de cohérence moyenne donnée par :

$$\langle L_c \rangle = \left\langle \frac{\lambda}{4(n^{2\omega} - n^\omega)} \right\rangle \quad (I.41)$$

$\langle L_c \rangle$  est une longueur de cohérence moyenne calculée pour toutes les particules de taille moyenne  $\langle r \rangle$ . Les ondes harmoniques sont effectivement générées sur une longueur  $\langle L_c \rangle$  si bien que deux comportements très différents sont observés lorsque la taille moyenne des particules est inférieure ou supérieure à  $\langle L_c \rangle$ .

• Si  $\langle r \rangle \gg \langle L_c \rangle$  :

L'intensité de seconde harmonique totale est la somme des contributions individuelles de chaque particule. Cette intensité s'obtient en effectuant le produit de l'intensité de seconde harmonique générée par une particule (équation ( I.39 )) et du nombre moyen de particules rencontrées par le faisceau fondamental lors de la traversée de la cellule  $\left(\frac{L}{\langle r \rangle}\right)$ . En outre, pour tenir compte de l'orientation aléatoire des particules, on introduit un coefficient moyen  $\langle d^2 \rangle$  (cf. Tableau I.2). Enfin, lorsque la taille des particules est supérieure à la longueur de cohérence moyenne, le comportement oscillatoire de l'intensité de seconde harmonique dû au terme  $\sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{\langle r \rangle}{\langle L_c \rangle}\right)$ , disparaît. L'intensité harmonique totale s'exprime de la façon suivante :

$$I^{2\omega} \propto \langle d^2 \rangle L \langle L_c \rangle \frac{\langle L_c \rangle}{\langle r \rangle} \quad (I.42)$$

En conclusion, on constate que pour un matériau non accordable en phase et lorsque  $\langle r \rangle \gg \langle L_c \rangle$ ,  $I^{2\omega}$  est inversement proportionnel à la taille moyenne des particules [ 38 ].

Groupes de symétrie	Coefficients $d_{ij}$ non nuls	$\langle d^2 \rangle$
32	$d_{11} = -d_{12} = -d_{26}$	$\frac{50}{105} d_{11}^2$
$\bar{4}3m, \bar{4}2m$	$d_{14} = d_{25} = d_{36}$	$\frac{5}{7} d_{14}^2$
6mm, 4mm	$d_{31} = d_{32} = d_{24} = d_{15}$	$\frac{19}{105} d_{33}^2 + \frac{26}{105} d_{33} d_{31} + \frac{114}{105} d_{15}^2$
3m	$d_{31} = d_{32} = d_{24} = d_{15}$ $d_{21} = d_{16} = -d_{22}$	$\frac{19}{105} d_{33}^2 + \frac{26}{105} d_{33} d_{31} + \frac{114}{105} d_{15}^2 + \frac{10}{21} d_{22}^2$

**Tableau I.2** : Coefficients non linéaires moyens pour différents groupes de symétrie.

• Si  $\langle r \rangle \ll \langle L_c \rangle$  :

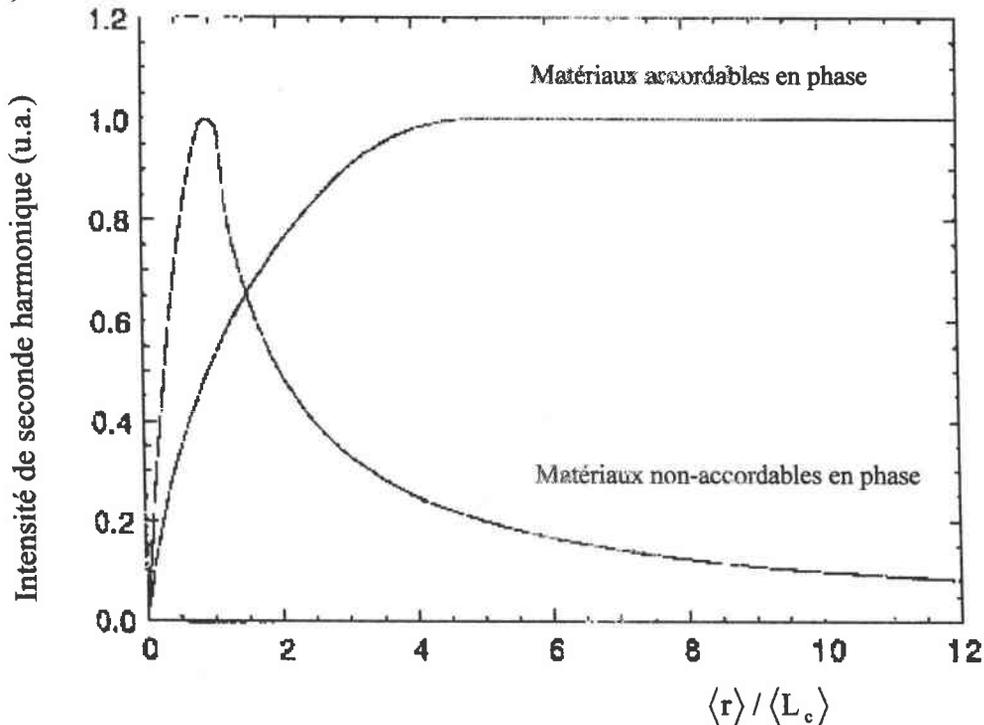
on considère en première approximation que le terme  $\sin^2\left(\frac{\pi \langle r \rangle}{2 \langle L_c \rangle}\right)$  peut être

remplacé par  $\left(\frac{\pi \langle r \rangle}{2 \langle L_c \rangle}\right)^2$ . L'intensité de seconde harmonique s'écrit alors :

$$I^{2\omega} \propto \langle d^2 \rangle \frac{L}{\langle L_c \rangle} \frac{\langle r \rangle}{\langle L_c \rangle} \quad (\text{I.43})$$

$I^{2\omega}$  est cette fois proportionnelle à la taille moyenne des particules [ 38 ].

Le comportement de l'intensité de seconde harmonique exprimée en fonction de la taille moyenne des particules, pour un matériau non accordable en phase, est représenté sur la figure ( I.4 ).



**Figure I.4 :** Comportement de l'intensité de seconde harmonique en fonction de la taille moyenne des particules pour des matériaux accordables et non-accordables en phase.

☑ **Lorsque le matériau est accordable en phase :**

Les directions d'accord de phase correspondent à des directions selon lesquelles le transfert d'énergie entre la polarisation non-linéaire et l'onde harmonique est optimal. Suivant ces directions particulières, la longueur de cohérence peut devenir très grande. Toutefois la plage angulaire sur laquelle l'accord de phase se produit est généralement très restreinte, ce qui implique que peu de particules ont une orientation correcte permettant cet accord de phase. Par conséquent le terme sensible à l'orientation des particules n'est plus le coefficient non-linéaire (comme ce fut le cas pour les matériaux non accordables en phase) mais la longueur de cohérence définie cette fois par :

$$L_c = \frac{\lambda_\omega}{4(n_{2\omega}^o - n_{2\omega}^e) \sin \theta_{pm} (\theta - \theta_{pm})} \quad (I.44)$$

$n_{2\omega}^o$  et  $n_{2\omega}^e$  désignent les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire à la fréquence harmonique,  $\theta_{pm}$  l'angle entre la direction d'accord de phase et l'axe optique du cristal, et  $\theta$  l'angle entre la direction du faisceau fondamental et l'axe optique.

En tenant compte de toutes les orientations  $\theta$  possibles pour les  $\frac{L}{\langle r \rangle}$  particules rencontrées par le faisceau fondamental, l'intensité de seconde harmonique s'écrit :

$$I^{2\omega} \propto (d_{\text{eff}})^2 L \Gamma_{PM} \quad (I.45)$$

avec :

$$\Gamma_{pm} \cong \frac{\pi \sin \theta_{pm}}{k_\omega \rho} \quad (I.46)$$

Le coefficient  $d_{\text{eff}}$  est une combinaison des différents éléments  $d_{ij}$  intervenant lors de l'accord de phase.  $\rho$  est l'angle de « walk-off » c'est-à-dire l'angle existant entre le vecteur champ électrique et le vecteur d'onde lors de la propagation de cette onde dans un milieu biréfringent. (Dans le domaine des longueurs d'onde visibles,  $\Gamma_{pm} \sim 1-10 \mu\text{m}$  selon les matériaux)

• Lorsque  $\langle r \rangle \gg \frac{\Gamma_{pm}}{\sin \theta_{pm}}$  : le terme  $\frac{\Gamma_{pm}}{\sin \theta_{pm}}$  est traité comme une longueur de cohérence fictive pour les matériaux accordables en phase. L'intensité de seconde harmonique est dominée par les coefficients accordables en phase, les autres n'apportant qu'une très faible contribution ( $I^{2\omega} \propto \frac{\langle L_c \rangle}{\langle r \rangle}$ ). Lorsque les particules vérifient la condition ci-dessus, l'intensité de seconde harmonique est indépendante de la taille moyenne des particules.

• Lorsque  $\langle r \rangle \ll \frac{\Gamma_{pm}}{\sin \theta_{pm}}$  les expressions proposées ci-dessus (( I.45 ) - ( I.46 )) ne sont plus valables mais un raisonnement identique à celui établi pour les matériaux non-accordables en phase prévoit que dans ce domaine de taille, l'intensité de seconde harmonique est proportionnelle à la taille des particules :

$$I^{2\omega} \propto \langle r \rangle \quad (I.47)$$

Le comportement de l'intensité de seconde harmonique en fonction de la taille des particules pour des matériaux accordables en phase est également représenté sur la figure ( I.4 ).

Comme nous venons de le voir, la théorie développée par Kurtz et Perry nous apprend que l'intensité de seconde harmonique, mesurée en fonction de la taille des particules, a un comportement différent lorsque le matériau est accordable en phase et lorsqu'il ne l'est pas. Par conséquent, d'un point de vue expérimental, une gamme d'échantillons de poudres dont la taille des particules s'échelonne de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres est suffisante pour déterminer si le matériau en question est accordable en phase.

Kurtz et Perry préconisent, pour la mesure des coefficients non-linéaires, de travailler avec des poudres dont la taille des particules avoisine 100  $\mu\text{m}$ . Pour ces ordres de grandeur, les matériaux accordables en phase ont une intensité de seconde harmonique maximale, indépendante de la taille des particules qu'il est aisé de mesurer à l'aide du dispositif décrit figure ( I.4 ).

En résumé, la technique de Kurtz et Perry est une méthode simple et rapide qui permet de sélectionner, parmi de nombreux candidats, les matériaux accordables en phase et qui présentent de fortes non-linéarités. Cette technique est également très intéressante car les mesures sont réalisables sur des poudres et ne nécessitent donc pas la préparation de monocristaux massifs dont la synthèse est souvent très problématique.

Toutefois, cette méthode présente plusieurs inconvénients :

- ↳ En premier lieu, les résultats fournis par cette technique manquent de précision. Les erreurs commises sur les valeurs des coefficients non-linéaires sont supérieures à 25% [3].
- ↳ En outre, elle ne permet de mesurer que les coefficients accordables en phase. Les coefficients non-accordables en phase, souvent plus élevés et qui peuvent être utilisés dans des applications de conversion de fréquence en onde guidée, ne sont pas décelables.
- ↳ Enfin, cette technique n'est pas appropriée lorsque le matériau est absorbant aux fréquences fondamentales ou harmoniques.

## VII. Conclusion

L'ingénierie moléculaire permet de synthétiser un très grand nombre de molécules « push-pull ». Toutefois, avant de mettre en place de coûteux et laborieux programmes de croissance cristalline ou de disperser ces molécules dans des matrices d'accueil (sol-gel ou polymères), il est indispensable de caractériser les non-linéarités macroscopiques des composés obtenus.

La technique développée par Kurtz et Perry, utilisant des poudres cristallines permet un test rapide de ces non-linéarités. Néanmoins, cette méthode présente quelques inconvénients. En effet, la mesure des non-linéarités de matériaux non-accordables en phase n'est pas permise. En outre, les résultats sont sujets à caution.

Il paraît alors indispensable de développer une technique de caractérisation de poudres cristallines permettant :

- d'obtenir des résultats plus précis,

- la mesure des non-linéarités de matériaux non-accordables en phase,
- la mesure des non-linéarités de matériaux absorbants,

Cette technique, que nous allons détailler dans le chapitre 2, est la méthode SHEW (Second Harmonic wave generated with Evanescent Wave), proposée en 1992 par Kiguchi et al [ 39 ].

## VIII. Références

- [ 1 ] P.A. Franken; A.E. Hill, C.W. Peters et G. Weinreich,  
Phys. Rev. Lett., 7, 118, (1961).
  
- [ 2 ] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing et P.S. Pershan,  
Phys. Rev., 127, 1918, (1962).
  
- [ 3 ] R.L. Sutherland, Handbook of nonlinear optics, United Press of America,(1995).
  
- [ 4 ] D.A. Kleinman,  
Phys. Rev.,126, 1977, (1967).
  
- [ 5 ] A. Yariv, P. Yeh,  
« Optical Waves in Crystals », John Wiley & Sons, (1984).
  
- [ 6 ] N. Bloembergen et P.S. Pershan,  
Phys. Rev., 128, 606, (1962).
  
- [ 7 ] J.A. Giordmaine,  
Phys. Rev. Letters, 8, 19, (1962).
  
- [ 8 ] R. Pinsard-levenson, J. Liang, E. Toussaere, N. Bouadma, A. Carencio, J. Zyss, G.  
Froyer, M. Guilbert, Y. Pelous et D. Bosc,  
Nonlinear Optics, 4, 233, (1993).
  
- [ 9 ] C.C. Teng,  
Appl. Phys. Lett., 60, 1538, (1992).
  
- [ 10 ] M. Wher,  
Colloque « Opportunités Industrielles en Photonique Moléculaire »,CNET, Issy les  
Moulineaux, (février 1997).

- [ 11 ] P.F. Bordui, M.M Fejer,  
An. Rev. Mat. Sc., **23**, 321, (1993).
  
- [ 12 ] Reviews of lithium niobate property data,  
Crystal Technology, Inc., Palo Alto, california.
  
- [ 13 ] B. Boulanger, J.P. Fève, G. Marnier, B. Ménaert, X. Cabirol, P. Villeval et C. Bonnin,  
J. Opt. Soc. Am. B, **5**, 750, (1994).
  
- [ 14 ] R.S. Adhav, S.R. Adhav, et J.M. Pelaprat,  
Laser Focus, **9**, 88, (1987).
  
- [ 15 ] J. Zyss,  
J. Non-Cryst. Sol., **47**, 2, (1982).
  
- [ 16 ] J. Zyss, D.S. Chemla et J.F. Nicoud,  
J. Chem. Phys., **74**, 4800, (1981).
  
- [ 17 ] J. Zyss, J.F. Nicoud, M. Coquillay,  
J. Chem. Phys., **81**, 4160, (1984).
  
- [ 18 ] S. Khodja,  
« Interactions paramétriques optiques dans les cristaux organiques et organo-  
minéraux », thèse de l'Ecole Polytechnique, (1995).
  
- [ 19 ] J.D. Bierlin, L.K. Cheng, Y. Wang et W. Tam,  
Appl. Phys. Lett., **56**, 423, (1990).
  
- [ 20 ] B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thurmond, R.T. Lynch et J.L. Bernstein,  
J. Appl. Phys., **50**, 2523, (1979).
  
- [ 21 ] J.Zyss et I. Ledoux,

- L'écho des recherches, **127**,19, (1987).
- [ 22 ] S. Herminghaus, B.A. Smith et J.D. Swalen,  
Journal of the Optical Society of America B, **8**, 2311, (1991).
- [ 23 ] C. Fiorini, F. Charra, J.M. Nunzi, P. Raymond,  
Nonlinear Optics, **9**, 539, (1995).
- [ 24 ] B.K. Mandal, Y.M. Chen, J.R. Jeng, T. Takahashi, J.C. Huang, J. Kumar, S. Tripathy,  
European Polymer Journal, **27**, 735, (1991).
- [ 25 ] M. Ahlheim, F. Lehr,  
Macromol. Chem. Phys., **195**, 361, (1994).
- [ 26 ] B. Zysset, M. Ahlheim, M. Stähelin, F. Lher, P. Prêtre, P. Kaatz et P. Günter,  
SPIE conference Proceedings, vol. 2025, Nonlinear Optical Properties of Organic  
Materials VI, San Diego (1993).
- [ 27 ] S.R. Marder et J.W. Perry,  
Science, **263**, 1706, (1994).
- [ 28 ] L. Cheng, R.P. Foss, G.R. Meredith, W. Tam, et F.C. Zumsteg  
Nonlinear Optics, **4**, 211, (1993).
- [ 29 ] K.B. Blodgett,  
J. Opt. Soc. Am., **57**, 1007, (1935).
- [ 30 ] C. Sanchez, P. Griesmar, G. Pucetti, I. Ledoux, E. Toussaere et J. Zyss,  
Nonlinear Optics, **4**, 245, (1993).
- [ 31 ] D. Rhiel, F. Chaput, A. Roustamian, Y. Levy, J.P. Boilot,  
Nonlinear Optics, **9**, 305, (1995).

- [ 32 ] F. Chaput, J.P. Boilot, F. Devreux, M.Canva, A. Brun, P. Georges,  
Pour la science, 191, **46**, (1993).
- [ 33 ] Julien Zaccaro,  
« Cristallogénèse et caractérisation de la solution solide Dihydrogénophosphate-  
arséniate de 2-Amino-5-Nitropyridinium, cristaux organo-minéraux pour l'optique  
non- linéaire », Thèse, Université Joseph Fourier - Grenoble I - 15 mai 1998.
- [ 34 ] Z. Kotler, R. Hierle, D. Josse, J. Zyss, R. Masse,  
J. Opt. Soc. Am. B, **9**, 534, (1992).
- [ 35 ] B.F. Levine et C.G. Bethea,  
J. Chem. Phys., **63**, 2666, (1975).
- [ 36 ] J.L. Oudar,  
J. Chem. Phys., **67**,446, (1977).
- [ 37 ] W. Liptay,  
Excited States, E. C. Lim. Ed., Academic Press, NY.
- [ 38 ] S.K. Kurtz et T.T. Perry,  
J. Appl. Phys., **39**, 3798, (1968).
- [ 39 ] M. Kiguchi, M. Kato, M. Okunaka et Y. Taniguchi,  
Appl. Phys. Lett., **60**, 1933, (1992).

# La technique SHEW

## Partie A: Analyse théorique de la partie SHEW ..... 52

<b>I. GENERALITES.....</b>	<b>53</b>
<b>II. ANALYSE THEORIQUE DE LA SHEW .....</b>	<b>53</b>
II.1 CALCUL DE LA DIRECTION DE PROPAGATION DE L'ONDE HARMONIQUE DANS LE MILIEU LINEAIRE .....	54
II.2 EXPRESSION DE LA PUISSANCE DU FAISCEAU HARMONIQUE REFLECHI .....	56
II.2.1 <i>Le cas des poudres cristallines.....</i>	<i>56</i>
II.2.1.1 Puissance du faisceau harmonique réfléchi.....	56
II.2.1.2 Le coefficient non-linéaire effectif.....	69
II.2.2 <i>Application de la technique SHEW aux cristaux massifs.....</i>	<i>71</i>
II.2.2.1 Généralités.....	72
II.2.2.2 Expression de la puissance de seconde harmonique .....	73

## Partie B: Le dispositif expérimental

<b>I. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....</b>	<b>83</b>
I.1 LE LASER .....	84
I.2 LES COMPOSANTS OPTIQUES.....	84
I.3 LE PRISME, LE SUPPORT DE PRISME ET LA CELLULE CONTENANT LES POUDRES .....	84
I.4 LE DOUBLE GONIOMETRE .....	86
I.5 L'UNITE DE MESURE DU SIGNAL DE SECONDE HARMONIQUE .....	87
I.6 L'ACQUISITION DU SIGNAL HARMONIQUE .....	87
I.7 AUTOMATISATION DU DISPOSITIF .....	88
I.8 PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	89
<b>II. DETERMINATION DU COEFFICIENT NON-LINEAIRE ET DES INDICES DE REFRACTION DU MILIEU NON-LINEAIRE.....</b>	<b>91</b>
II.1 AJUSTEMENT DES COURBES THEORIQUES .....	91
II.2 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR LA DETERMINATION DU COEFFICIENT NON-LINEAIRE ET DES INDICES DE REFRACTION .....	94
II.2.1 <i>Influence des erreurs commises sur la mesure des angles d'incidence .....</i>	<i>95</i>
II.2.1.1 Influence des erreurs liées au « zéro » du montage .....	96
II.2.1.2 Influence des erreurs liées à la mesure des angles d'incidence .....	97
II.2.2 <i>Influence des fluctuations de la puissance du laser .....</i>	<i>98</i>
II.2.3 <i>Influence de l'étendue de la plage angulaire de détection du signal SHEW .....</i>	<i>100</i>
<b>III. CONCLUSION.....</b>	<b>102</b>
<b>IV. REFERENCES : .....</b>	<b>103</b>

## Partie A

# Analyse théorique de la technique SHEW

## I. Généralités

Les limites de la méthode des poudres proposée par Kurtz et Perry, que nous venons de rappeler dans le chapitre précédent, ont conduit Kiguchi et al. [ 1 ] à développer en 1992 une nouvelle technique de caractérisation des non-linéarités quadratiques de poudres cristallines. Cette technique nommée SHEW (Second Harmonic wave generated with Evanescent Wave) repose sur un phénomène décrit et expliqué en 1962 par Bloembergen et Pershan [ 2 ]. Il s'agit de la création d'une onde de seconde harmonique au niveau de l'interface séparant un milieu linéaire d'un milieu non-linéaire. Nous avons utilisé la technique SHEW pour réaliser cette étude.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude théorique de la technique SHEW. Nous aborderons dans un premier temps l'étude des poudres cristallines et nous établirons l'expression de la puissance du faisceau harmonique réfléchi. Nous essayerons à la suite de cela, d'appliquer cette technique à la mesure des non-linéarités quadratiques de cristaux massifs.

Nous présenterons le dispositif expérimental de la technique SHEW dans une deuxième partie.

Enfin, nous terminerons en mettant l'accent sur la méthode d'ajustement qui nous permettra, à partir des enregistrements expérimentaux et du modèle théorique de la puissance, de déterminer le coefficient non-linéaire des échantillons. Nous évaluerons à ce stade l'influence de différents paramètres expérimentaux sur la détermination du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction des matériaux testés.

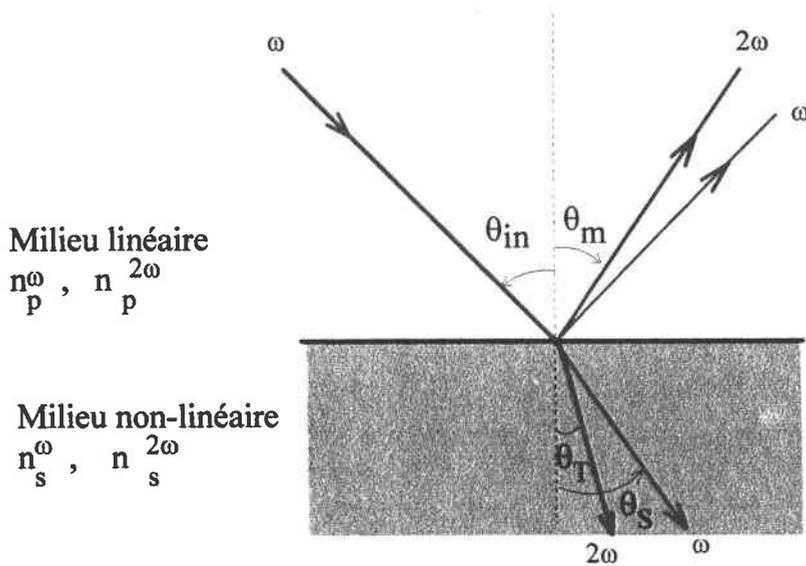
## II. Analyse théorique de la SHEW

La technique SHEW repose sur le phénomène décrit dans le chapitre I.

Soit une interface séparant un milieu linéaire d'un milieu non-linéaire (figure II.1). Une onde fondamentale provenant du milieu linéaire, transmise dans le milieu non-linéaire, crée dans ce dernier une polarisation non-linéaire qui rayonne au niveau de l'interface de séparation deux ondes harmoniques. L'une de ces ondes est émise dans le milieu non-linéaire suivant une

direction  $\theta_T$  (ou suivant deux directions distinctes lorsque le milieu est anisotrope), l'autre se propage dans le milieu linéaire : c'est le faisceau harmonique réfléchi.

Le principe de la technique SHEW consiste à enregistrer la puissance du faisceau harmonique réfléchi dans le milieu linéaire en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. Pour mener à bien cet enregistrement, il est indispensable de connaître la direction exacte de propagation  $\theta_m$  du faisceau harmonique dans le milieu linéaire. Nous allons maintenant porter notre attention sur le calcul de cette direction de propagation.



**Figure II.1** : Génération de seconde harmonique au niveau de l'interface séparant

un milieu linéaire d'un milieu non-linéaire.

## II.1 Calcul de la direction de propagation de l'onde harmonique dans le milieu linéaire

Les relations de Snell-Descartes sous leur forme non-linéaire (cf. chapitre I - équations (I.27)) nous renseignent sur la direction de propagation  $\theta_m$  de l'onde harmonique dans le

milieu linéaire. Si  $n_p^\omega$  et  $n_p^{2\omega}$  sont respectivement les indices de réfraction aux fréquences fondamentale et harmonique du milieu linéaire, la relation (I.27.a) s'écrit :

$$n_p^\omega \sin \theta_{in} = n_p^{2\omega} \sin \theta_m \quad (II.1)$$

La relation ( II.1 ) traduit, pour les vecteurs d'onde, l'égalité de leurs composantes tangentielles à l'interface. En d'autres termes, à fréquence donnée, les phases des ondes fondamentales et harmoniques le long de l'interface sont égales. En particulier,  $\theta_m$  est la direction selon laquelle les phases des ondes harmoniques générées à l'interface sont égales et ce, quel que soit le milieu non-linéaire considéré puisque la relation ( II.1 ) ne possède pas de paramètres relatifs à ce milieu. En conséquence, il existe toujours une onde harmonique se propageant dans la direction  $\theta_m$ . Pour cette raison, les matériaux non-accordables en phase peuvent également être caractérisés par la technique SHEW. L'angle  $\theta_m$  est appelé angle d'accord de phase.

D'une manière générale et en raison de la dispersion du milieu linéaire, les angles  $\theta_{in}$  et  $\theta_m$  sont différents. Les faisceaux fondamental et harmonique réfléchis sont donc nettement séparés ce qui, d'un point de vue expérimental, facilite la détection du signal harmonique.

Les études que nous avons entreprises dans le cadre de ce travail peuvent se classer en deux catégories : la première concerne l'étude et la caractérisation des non-linéarités d'un milieu constitué par des poudres cristallines. La seconde est consacrée plus particulièrement à la caractérisation de cristaux massifs uniaxes.

Nous allons dans un premier temps porter notre attention sur l'étude des poudres cristallines.

## II.2 Expression de la puissance du faisceau harmonique réfléchi

### II.2.1 Le cas des poudres cristallines

#### II.2.1.1 Puissance du faisceau harmonique réfléchi

Dans cette partie, on considère que le milieu linéaire est un prisme hémicylindrique (cf. figure( II.2 )). L'onde de seconde harmonique réfléchie peut avoir deux états de polarisation : son champ électrique peut être soit parallèle au plan d'incidence (polarisation TM) soit perpendiculaire à ce plan (polarisation TE). Ces deux états de polarisation dépendent entre autres de la symétrie du milieu. Dans le cas des poudres, les grains sont orientés de façon aléatoire et le milieu ne présente globalement aucune direction privilégiée. Les polarisations TE et TM sont donc équivalentes. En outre, puisque toutes les orientations des grains sont possibles dans le milieu non-linéaire, une onde incidente polarisée TE induit aussi bien des ondes harmoniques polarisées TE que des ondes polarisées TM.

Nous utiliserons dans le cadre de nos expériences une onde fondamentale polarisée TE et nous étudierons principalement l'onde harmonique également polarisée TE. Dans un premier temps nous allons donc rappeler l'expression du champ électrique cette onde harmonique réfléchie et en expliciter les différents termes.

Lorsque l'onde harmonique réfléchie est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, l'amplitude du champ électrique de cette onde est donnée par la relation ( I.32 ) :

$$E^{2\omega} = -P^{NL} \epsilon_0^{-1} \frac{1}{\left( n_s^{2\omega} \cos \theta_T + n_s^\omega \cos \theta_S \right) \left( n_s^{2\omega} \cos \theta_T + n_p^{2\omega} \cos \theta_m \right)} \quad (\text{II.2})$$

Les angles  $\theta_S$  et  $\theta_T$  correspondent aux directions de propagation respectives des ondes fondamentale et harmonique dans le milieu non-linéaire. Ces angles sont déterminés à partir des relations de Snell-Descartes ( I.27 ) :

$$n_p^\omega \sin \theta_{in} = n_s^\omega \sin \theta_S = n_s^{2\omega} \sin \theta_T \quad (\text{II.3})$$

$P^{NL}$  est la polarisation non-linéaire de second ordre définie par (cf. ( I.6 )) :

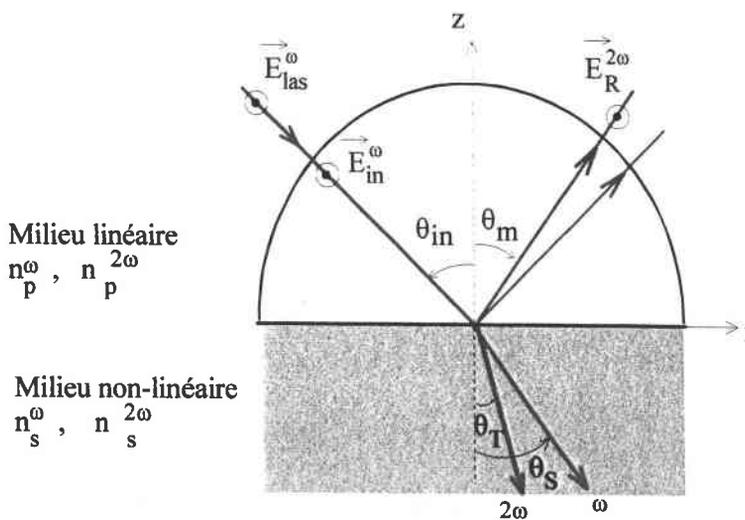
$$P^{NL} = d_{\text{eff}} |\vec{E}^\omega|^2 \quad (\text{II.4})$$

$d_{\text{eff}}$  est le coefficient non-linéaire effectif des poudres cristallines. Ce coefficient a été introduit pour tenir compte de l'orientation aléatoire de poudres. Nous reviendrons ultérieurement sur son expression.

$\vec{E}^\omega$  est le champ électrique de l'onde fondamentale dans le milieu non-linéaire. L'amplitude de ce champ s'exprime en fonction de l'amplitude  $|\vec{E}_{\text{in}}^\omega|$  du champ électrique de l'onde fondamentale dans le milieu linéaire (cf. figure ( II.2 )), par l'intermédiaire du coefficient de transmission de Fresnel :

$$|\vec{E}^\omega| = \frac{2n_p^\omega \cos\theta_{\text{in}}}{n_p^\omega \cos\theta_{\text{in}} + n_s^\omega \cos\theta_s} |\vec{E}_{\text{in}}^\omega| \quad (\text{II.5})$$

De la même façon que précédemment, l'amplitude  $|\vec{E}_{\text{in}}^\omega|$  du champ électrique de l'onde fondamentale dans le milieu linéaire se calcule en fonction du champ laser incident  $\vec{E}_{\text{las}}^\omega$  et du coefficient de transmission de Fresnel  $t^\omega$  dans le cas d'une onde polarisée TE.



**Figure II.2 :** Une onde fondamentale incidente polarisée TE crée à l'interface du milieu non-linéaire une onde harmonique également polarisée TE.

Le milieu linéaire considéré est un prisme hémicylindrique (cf. figure II.2) si bien que l'onde laser fondamentale est en permanence en incidence normale à la surface cylindrique de ce prisme. Par conséquent le coefficient  $t^\omega$  est donné par la relation :

$$t^\omega = \frac{2n_p^\omega}{1 + n_p^\omega} \quad (\text{II.6})$$

et l'amplitude du champ électrique dans le milieu linéaire a pour expression :

$$|\vec{E}_{in}^\omega| = t^\omega |\vec{E}_{las}^\omega| \quad (\text{II.7})$$

Finalement, compte tenu des relations ( II.5 ) et ( II.6 ), l'amplitude du champ électrique de l'onde fondamentale dans le milieu non-linéaire prend la forme suivante :

$$|\vec{E}^\omega| = \frac{2n_p^\omega \cos\theta_{in}}{n_p^\omega \cos\theta_{in} + n_s^\omega \cos\theta_s} t^\omega |\vec{E}_{las}^\omega| \quad (\text{II.8})$$

Nous connaissons maintenant les expressions des différents termes intervenant dans le calcul de l'amplitude du champ électrique de l'onde harmonique réfléchie. Nous pouvons à présent calculer la puissance moyenne  $P^{2\omega}$  de cette onde harmonique dans le milieu linéaire. Pour ce faire, on calcule d'abord le vecteur de Poynting  $\vec{S}$  qui caractérise le déplacement de l'énergie dans le milieu linéaire. Ce vecteur est défini par la relation :

$$\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E}_R^{2\omega} \wedge \vec{B}_R^{2\omega} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E}_R^{2\omega} \wedge \left( \frac{\vec{k}_R^{2\omega} \wedge \vec{E}_R^{2\omega}}{2\omega} \right) \quad (\text{II.9})$$

où  $\vec{E}_R^{2\omega}$ ,  $\vec{B}_R^{2\omega}$ ,  $\vec{k}_R^{2\omega}$  désignent respectivement le champ électrique, le champ magnétique et le vecteur d'onde de l'onde harmonique réfléchie et  $\mu_0$  la permittivité magnétique de l'air.

En tenant compte du coefficient de Fresnel  $t^{2\omega}$  en incidence normale pour calculer le champ électrique de l'onde harmonique à l'extérieur du prisme, cette expression prend la forme :

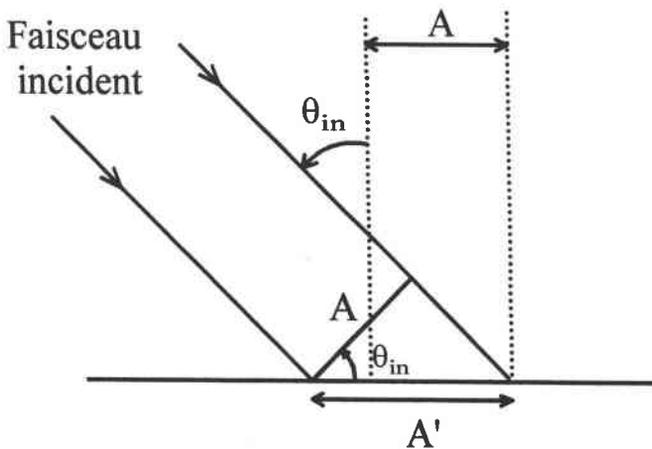
$$\vec{S} = \frac{(t^{2\omega})^2}{\mu_0} \vec{E}_R^{2\omega} \wedge \left( \frac{\vec{k}_R^{2\omega} \wedge \vec{E}_R^{2\omega}}{2\omega} \right) \quad (\text{II.10})$$

Soit, après simplification (cf. figure II.2) :

$$\vec{S} = \frac{(t^{2\omega})^2}{2\omega\mu_0} |\vec{E}_R^{2\omega}|^2 \vec{k}_R^{2\omega} = \frac{(t^{2\omega})^2}{2\omega\mu_0} |\vec{E}_R^{2\omega}|^2 |\vec{k}_R^{2\omega}| (\sin\theta_m \vec{x} + \cos\theta_m \vec{z}) \quad (\text{II.11})$$

La puissance  $P^{2\omega}$  est égale au flux moyen du vecteur de Poynting à travers une surface unité de l'interface de séparation des milieux. Par convention la surface unité est orientée suivant l'axe z (cf. figure ( II.2 )). Elle est égale à la section A du faisceau fondamental. Lorsque le faisceau s'écarte de l'incidence normale la surface unité augmente passant alors de A à A' (cf. figure ( II.3 )). Dans ces conditions, la puissance  $P^{2\omega}$  s'écrit :

$$P^{2\omega} = \langle \vec{S} \rangle \left( \frac{A}{\cos\theta_{in}} \vec{z} \right) = \frac{A(t^{2\omega})^2 |\vec{k}_R^{2\omega}|}{2\omega\mu_0} |\vec{E}_R^{2\omega}|^2 \frac{\cos\theta_m}{\cos\theta_{in}} \quad (\text{II.12})$$



**Figure II.3** : Lorsque le faisceau fondamental s'écarte de la normale (pointillés),

la surface unité passe de A à A' ( avec  $A' = \frac{A}{\cos\theta_{in}}$  ).

Compte tenu des relations ( II.2 ) et ( II.12 ) on trouve :

$$P^{2\omega} = \varepsilon_0 c n_p^{2\omega} (t^{2\omega})^2 \left| \frac{P^{NL} \varepsilon_0^{-1}}{(n_s^{2\omega} \cos\theta_T + n_s^\omega \cos\theta_S)(n_s^{2\omega} \cos\theta_T + n_p^{2\omega} \cos\theta_m)} \right|^2 \frac{\cos\theta_m}{\cos\theta_{in}} A \quad (II.13)$$

où  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

Par combinaison avec ( II.4 ) et ( II.8 ) l'expression de  $P^{2\omega}$  devient :

$$P^{2\omega} = \frac{c n_p^{2\omega} (t^{2\omega})^2}{\varepsilon_0} \left| \frac{d_{eff} \left( \frac{2n_p^\omega \cos\theta_{in}}{n_p^\omega \cos\theta_{in} + n_s^\omega \cos\theta_S} t^\omega |\vec{E}_{las}^\omega| \right)^2}{(n_s^{2\omega} \cos\theta_T + n_s^\omega \cos\theta_S)(n_s^{2\omega} \cos\theta_T + n_p^{2\omega} \cos\theta_m)} \right|^2 \frac{\cos\theta_m}{\cos\theta_{in}} A \quad (II.14)$$

Les mesures de puissance harmonique que nous serons amenés à effectuer sont des mesures relatives. Le principe de ces mesures consiste à enregistrer la puissance de seconde harmonique de nos échantillons et à la comparer à celle d'un matériau de référence. Par conséquent, si les conditions expérimentales restent les mêmes durant les enregistrements, les paramètres  $A$ ,  $t^\omega$ ,  $t^{2\omega}$ ,  $\vec{E}_{las}^\omega$ , indépendants des échantillons, ne varient pas et ne nécessitent donc pas d'être déterminés. Dans la suite du manuscrit, la puissance harmonique sera donc exprimée à un coefficient de proportionnalité près.

Examinons plus en détail la relation ( II.14 ). Les angles de propagation des faisceaux fondamental et harmonique dans les différents milieux peuvent s'exprimer en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental dans le milieu linéaire par l'intermédiaire des relations de Snell-Descartes ( I.27 ), de la façon suivante :

$$\begin{cases} \cos\theta_s = \sqrt{1 - \sin^2\theta_s} = \frac{1}{n_s^\omega} \sqrt{(n_s^\omega)^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}} \\ \cos\theta_T = \sqrt{1 - \sin^2\theta_T} = \frac{1}{n_s^{2\omega}} \sqrt{(n_s^{2\omega})^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}} \\ \cos\theta_m = \sqrt{1 - \sin^2\theta_m} = \frac{1}{n_p^{2\omega}} \sqrt{(n_p^{2\omega})^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}} \end{cases} \quad (II.15)$$

En remplaçant les relations ( II.15 ) dans l'expression de la puissance ( II.14 ) on obtient :

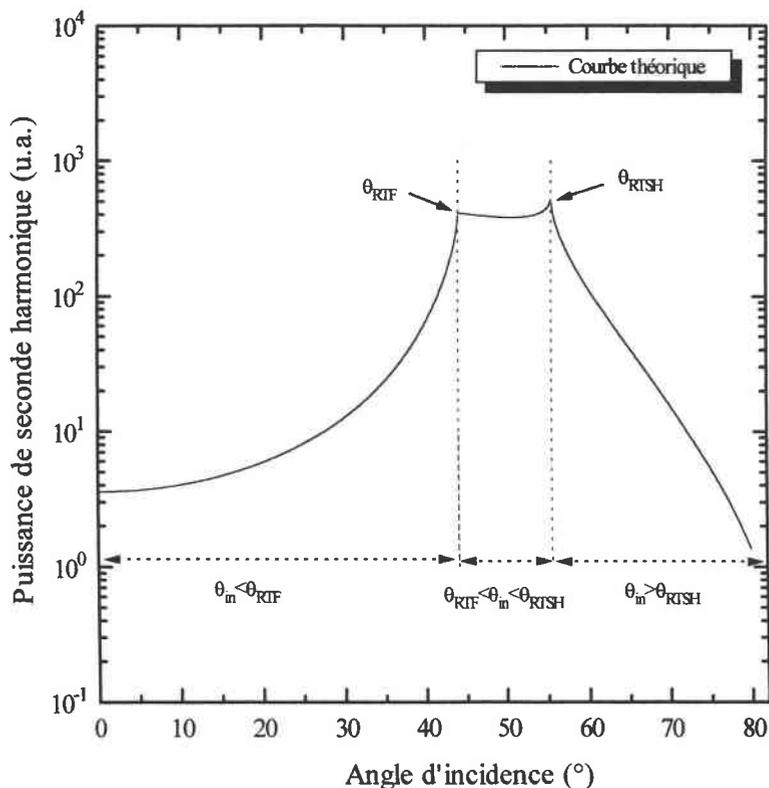
$$P^{2\omega} \propto \left| \frac{d_{eff} \left( \frac{2n_p^\omega \cos\theta_{in}}{n_p^\omega \cos\theta_{in} + \sqrt{(n_s^\omega)^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}}} \right)^2}{\left( \sqrt{(n_s^{2\omega})^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}} + \sqrt{(n_s^\omega)^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}} \right) \left( \sqrt{(n_s^{2\omega})^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}} + \sqrt{(n_p^{2\omega})^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}} \right)} \right|^2 \times \frac{\sqrt{(n_p^{2\omega})^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}}}{n_p^{2\omega} \cos\theta_{in}} \quad (II.16)$$

L'expression ( II.16 ) de la puissance harmonique fait clairement apparaître deux valeurs particulières de l'angle d'incidence pour lesquelles les termes  $\sqrt{(n_s^\omega)^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}}$  et  $\sqrt{(n_s^{2\omega})^2 - (n_p^\omega)^2 \sin^2\theta_{in}}$  deviennent imaginaires. Ces deux valeurs correspondent à deux angles critiques  $\theta_{RTF}$  et  $\theta_{RTSH}$  définis par :

$$\begin{cases} \sin\theta_{RTF} = \frac{n_s^\omega}{n_p^\omega} \\ \sin\theta_{RTSH} = \frac{n_s^{2\omega}}{n_p^\omega} \end{cases} \quad (II.17)$$

$\theta_{RTF}$  est l'angle de réflexion totale du faisceau fondamental et  $\theta_{RTSH}$  l'angle de réflexion totale de l'onde harmonique transmise.

Ces deux valeurs particulières de l'angle d'incidence définissent trois domaines angulaires distincts dans lesquels la puissance de seconde harmonique possède un comportement très différent comme on l'observe sur la courbe théorique (figure ( II.4 )) calculée à l'aide de la relation ( II.16 ).



**Figure II.4 :** Puissance de seconde harmonique calculée à partir de la relation ( II.16 ) et des paramètres suivants:  $n_p^\omega = 2,74$  ,  $n_p^{2\omega} = 2,98$  pour le prisme et  $n_s^\omega = 1,906$  ,  $n_s^{2\omega} = 2,262$  pour les poudres. On y distingue les deux angles critiques  $\theta_{RTIF}$  et  $\theta_{RTSH}$  et le comportement de la puissance harmonique sur les différentes plages angulaires.

Le premier de ces trois domaines angulaires correspond aux valeurs de l'angle d'incidence vérifiant la condition :

-  $\theta_{in} < \theta_{RTF}$  :

Sur cette plage angulaire, les ondes fondamentales et harmoniques transmises se propagent dans le milieu non-linéaire ( $\cos\theta_s$  et  $\cos\theta_T$ , donnés par les relations (II.15) sont réels). En incidence normale, l'amplitude du champ électrique de l'onde fondamentale transmise est minimale. En conséquence, la puissance harmonique réfléchie qui lui est directement proportionnelle (relation (II.13) ), l'est également. Lorsque l'angle  $\theta_{in}$  s'écarte de l'incidence normale et se rapproche de l'angle de réflexion totale  $\theta_{RTF}$ , l'amplitude du champ transmis augmente et la puissance harmonique réfléchie suit le même comportement. Cette puissance atteint un premier maximum juste avant  $\theta_{RTF}$ .

Le deuxième domaine angulaire est défini par des valeurs de  $\theta_{in}$  comprises dans l'intervalle :

-  $\theta_{RTF} \leq \theta_{in} < \theta_{RTSH}$  :

Sur cette plage angulaire, l'onde fondamentale est en réflexion totale sur l'interface (prisme / poudres) (le prisme est en général plus dense que les poudres). Dans ces conditions, il n'y a plus d'onde fondamentale transmise dans le milieu non-linéaire puisque l'angle  $\theta_s$  correspondant à la propagation de cette onde vérifie  $\sin\theta_s > 1$  et  $\cos\theta_s$  est imaginaire :

$$\cos\theta_s = \frac{j}{n_s^\omega} \sqrt{(n_p^\omega)^2 \sin^2 \theta_{in} - (n_s^\omega)^2} \quad (II.18)$$

Cependant, il existe dans le milieu non-linéaire, au niveau de l'interface une onde évanescente. Cette onde se propage le long de l'interface (suivant l'axe x avec les conventions d'axes définies sur la figure (II.2) ) et l'amplitude de son champ électrique connaît une décroissance exponentielle lorsque l'on pénètre dans le matériau. Cette amplitude s'exprime en effet par la relation [ 4 ]:

$$E_{ev}^\omega \propto E_{in}^\omega e^{\frac{z}{K}} \quad (II.19)$$

où  $E_{in}^{\omega}$  est l'amplitude du champ électrique dans le milieu linéaire et  $K$  est la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le milieu non-linéaire donnée

par la relation :

$$K = \frac{\lambda^{\omega}}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{(n_p^{\omega})^2 \sin^2 \theta_{in} - (n_s^{\omega})^2}} \quad (II.20)$$

Lorsque l'angle  $\theta_{in}$  augmente, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente diminue et l'amplitude du champ électrique de cette onde également. Toutefois on

estime à  $\frac{\lambda^{2\omega}}{2n_s^{2\omega}}$  l'épaisseur utile du milieu non-linéaire nécessaire pour créer les ondes

harmoniques de surface. Sur l'intervalle  $\theta_{RTF} \leq \theta_{in} < \theta_{RTSH}$  l'onde évanescente a une profondeur de pénétration suffisamment importante ( $\approx \lambda^{\omega}$ ) devant l'épaisseur de la couche d'atomes participant à la création des ondes harmoniques, pour que son champ électrique soit considéré en première approximation comme constant dans cette couche. La puissance varie donc peu sur cette plage angulaire. Lorsque l'angle  $\theta_{in}$  atteint la valeur de deuxième angle critique  $\theta_{RTSH}$  un nouveau phénomène apparaît.

-  $\theta_{RTSH} \leq \theta_{in}$  :

Lorsque l'angle d'incidence balaye cette plage angulaire, l'onde harmonique transmise est totalement réfléchi sur la base du prisme. L'angle  $\theta_T$  correspondant à la propagation de cette onde dans le milieu non-linéaire est tel que

$$\cos \theta_T = \frac{j}{n_s^{2\omega}} \sqrt{(n_p^{\omega})^2 \sin^2 \theta_{in} - (n_s^{2\omega})^2} \quad (II.21)$$

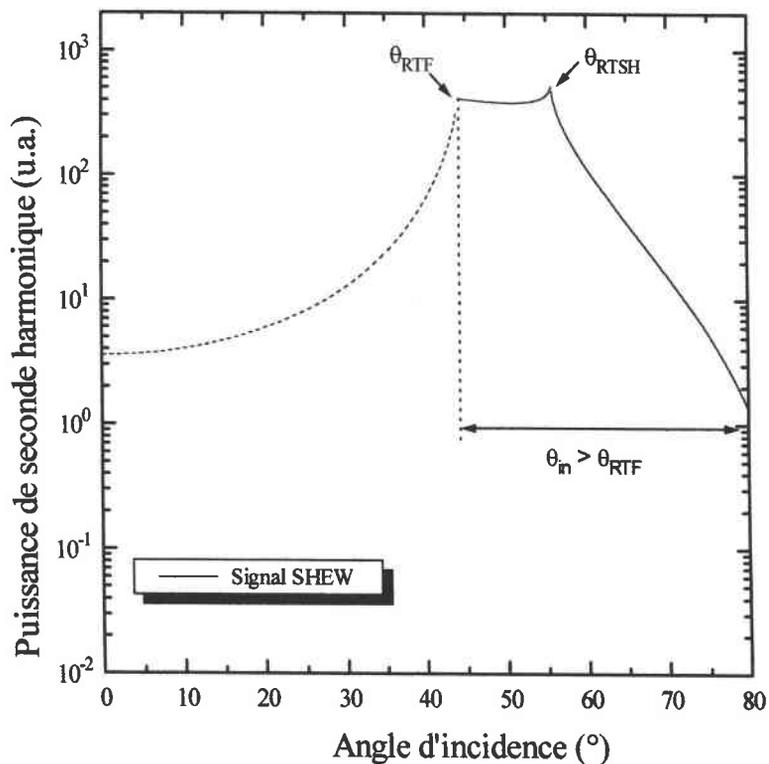
Les ondes harmoniques de surface se superposent dans le milieu linéaire et on observe alors une augmentation de la puissance harmonique.

Enfin, lorsque l'angle d'incidence continue à croître, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente (due à la réflexion totale de l'onde fondamentale) diminue (relation ( II.19 ) ). Cette profondeur de pénétration devient alors du même ordre de grandeur et même inférieure à l'épaisseur de la couche d'atomes nécessaire pour générer les ondes harmoniques de surface. Le champ électrique de l'onde évanescente

décroit également de façon exponentielle et la puissance harmonique suit le même comportement (cf. figure ( II.4 )).

Nous venons de décrire l'existence de trois phénomènes physiques différents : réflexion-transmission du fondamental, réflexion totale du fondamental, réflexion totale du fondamental et de l'harmonique, correspondant à trois domaines angulaires distincts.

Dans le cadre de la technique SHEW seuls deux de ces domaines sont pris en compte. En effet, le signal harmonique que nous appellerons par la suite signal SHEW, correspond à la plage angulaire  $\theta_{in} \geq \theta_{RTF}$  comme indiqué sur la figure ( II.4 ).



**Figure II.5 :** Courbe théorique de la puissance du faisceau harmonique polarisé TE émanant de l'interface séparant un milieu linéaire d'un milieu non-linéaire. Le signal SHEW (trait continu) est observé pour  $\theta_{in} \geq \theta_{RTF}$ . Cette courbe a été calculée avec les mêmes paramètres que pour la figure ( II.4 ).

La raison pour laquelle la plage angulaire de détection du signal harmonique est restreinte à  $\theta_{in} \geq \theta_{RTF}$  est liée au phénomène suivant : dans le cas des poudres, lorsque l'onde fondamentale se propage dans l'échantillon, les ondes harmoniques générées par accord de phase (méthode de Kurtz et Perry) ont des intensités assez élevées mais subissent de multiples réflexions sur les interfaces des particules avoisinantes. La lumière harmonique créée par accord de phase est donc diffusée et masque les ondes harmoniques de surface.

En se plaçant sous des conditions de réflexion totale de l'onde incidente ( $\theta_{in} > \theta_{RTF}$ ), le problème décrit ci-dessus trouve une solution. Comme nous l'avons signalé précédemment, en réflexion totale, l'onde incidente ne peut plus se propager dans le matériau, la lumière diffusée est ainsi supprimée.

Il reste néanmoins sur la plage angulaire  $\theta_{RTF} \leq \theta_{in} < \theta_{RTSH}$  de la lumière diffusée, due à l'onde harmonique transmise qui se propage encore dans le matériau non-linéaire. Toutefois l'intensité de cette onde est très faible (génération de seconde harmonique créée en surface) et la lumière diffusée ne perturbe pas les mesures.

La puissance du faisceau harmonique réfléchi (relation ( II.16 )) dépend essentiellement de trois paramètres relatifs au milieu non-linéaire : il s'agit des indices de réfraction  $n_s^\omega$  et  $n_s^{2\omega}$  aux fréquences fondamentale et harmonique et du coefficient non-linéaire effectif  $d_{eff}$ . Voyons l'influence de ces différents paramètres sur le comportement de la puissance.

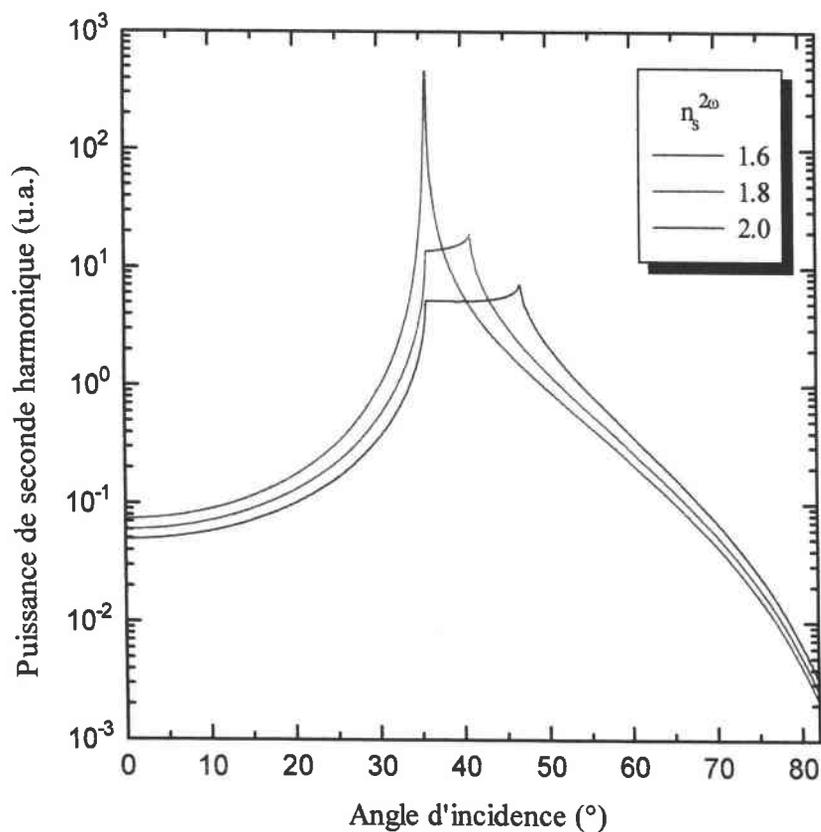
### **☑ Influence des indices de réfraction $n_s^\omega$ et $n_s^{2\omega}$**

L'influence des indices de réfraction sur le comportement de la puissance harmonique enregistrée en fonction de l'angle d'incidence est mise en évidence sur la figure ( II.6 ). Ces courbes de puissance ont été calculées à l'aide de la relation ( II.16 ). Le coefficient non-linéaire effectif ( $d_{eff} = 10\text{pm/V}$ ) et  $n_s^\omega$  ( $n_s^\omega = 1,6$ ) sont les mêmes pour chacune de ces courbes. L'indice de réfraction  $n_s^{2\omega}$  prend successivement les valeurs 1,6, 1,8, et 2.0.

On observe dans un premier temps lorsque le matériau est dispersif ( $n_s^\omega \neq n_s^{2\omega}$ ), l'apparition d'un plateau qui augmente avec la dispersion des indices de réfraction. Lorsque ces indices sont égaux, le plateau en question disparaît.

En revanche, plus les indices  $n_s^\omega$  et  $n_s^{2\omega}$  sont proches et plus la puissance harmonique maximale est élevée.

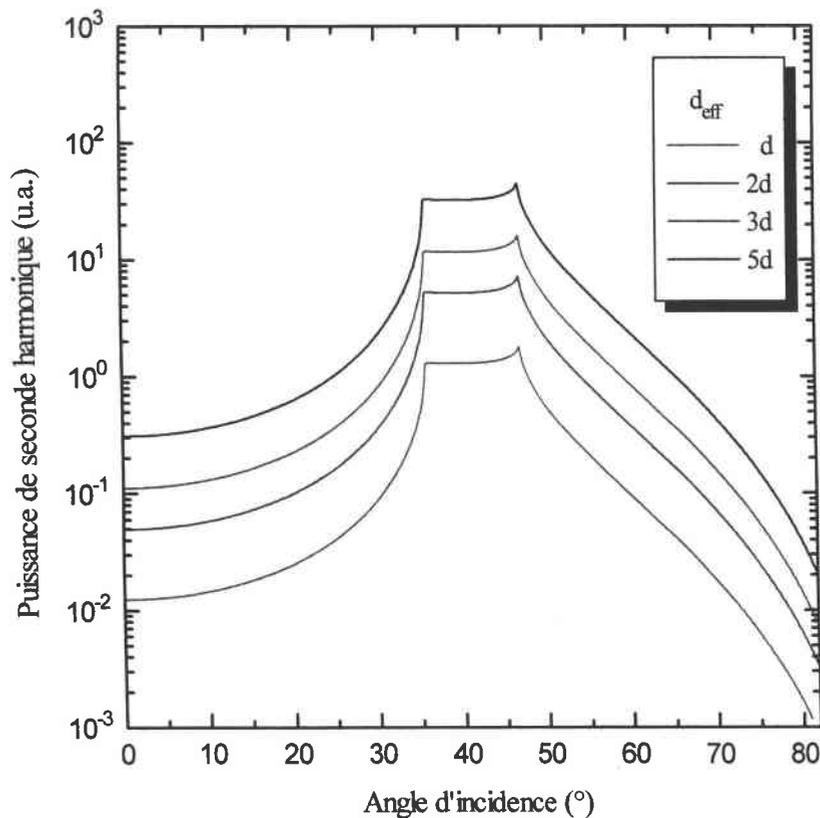
Les angles critiques associés aux réflexions totales des ondes fondamentale et harmonique et qui correspondent sur la courbe de la puissance harmonique à des discontinuités sont très facilement décelables. Par conséquent il est aisé, à partir d'une mesure de ces angles et des relations ( II.17 ), de déterminer les indices de réfraction du matériau aux fréquences fondamentale et harmonique. Cette expérience permet donc la mesure des indices de réfraction de nouveaux matériaux sans avoir besoin de les mettre sous forme de prisme comme il est habituellement d'usage.



**Figure II.6 :** Courbes théoriques de la puissance du faisceau harmonique réfléchi polarisé TE. Ces courbes ont été calculées à l'aide de la relation ( II.16 ) et des paramètres suivants :  $n_p^\omega = 2,74$  et  $n_p^{2\omega} = 2,98$  pour le prisme  $n_s^\omega = 1,6$  et différentes valeurs de  $n_s^{2\omega}$  pour les poudres.

### ☑ Influence du coefficient non-linéaire effectif

L'influence du coefficient non-linéaire effectif sur le comportement de la puissance de seconde harmonique est présentée sur la figure ( II.7 ). Les courbes de puissance ont été calculées avec les paramètres suivants :  $n_s^\omega = 1,6$ ,  $n_s^{2\omega} = 2$  pour les indices de réfraction du milieu non-linéaire et  $n_p^\omega = 2,74$ ,  $n_p^{2\omega} = 2,98$  pour les indices de réfraction du prisme. Seule la valeur du coefficient non-linéaire effectif a été modifiée passant de  $d$  à  $2d$ ,  $3d$  puis  $5d$ .



**Figure II.7 :** Influence du coefficient non-linéaire effectif sur la puissance de seconde harmonique.

Le coefficient non-linéaire effectif agit principalement sur la valeur maximale atteinte par la puissance de seconde harmonique.

Nous avons jusqu'à maintenant exprimé la puissance de seconde harmonique à l'aide du paramètre  $d_{\text{eff}}$  sans en donner la signification. Nous allons nous intéresser à présent à l'expression de ce coefficient.

### II.2.1.2 Le coefficient non-linéaire effectif

Le coefficient non-linéaire effectif a été introduit dans la relation ( II.4 ) pour tenir compte de l'orientation aléatoire des grains encore appelés particules.

Lorsque le milieu non-linéaire est un cristal, le coefficient non-linéaire est bien défini. Il correspond à la composante ou à une combinaison linéaire des composantes du tenseur  $[d]$  soumises à l'excitation. Ces composantes sont déterminées par l'orientation des axes cristallographiques du matériau par rapport à la polarisation de l'onde incidente.

Dans le cas des poudres, chaque particule possède ses propres axes cristallographiques. Les particules sont orientées de façon aléatoire. En conséquence, toutes les orientations des axes cristallographiques par rapport à la polarisation de l'onde incidente sont possibles et sont, d'un point de vue statistique, représentées dans l'élément de matière soumis au champ exciteur lorsque la taille des particules est nettement inférieure au diamètre du faisceau incident. Le coefficient non-linéaire effectif correspond donc à la somme des valeurs angulaires moyennes de chaque élément du tenseur  $[d]$  [ 5 ]. L'expression de ce coefficient a été donnée par S.J. Cyvin et al.[ 6 ].

Le tenseur  $[d]$  de la particule dans son repère propre  $(i,j,k)$  est exprimé dans le repère fixe  $(F,G,H)$  du laboratoire par la relation tensorielle :

$$d_{FGH} = \sum_{i,j,k} \Phi_{Fi} \Phi_{Gj} \Phi_{Hk} d_{ijk} \quad (\text{II.22})$$

Dans cette expression, le terme  $\Phi_{Fi}$  par exemple, représente le cosinus directeur de l'angle formé par l'axe F, relatif au système de coordonnées du laboratoire et l'axe i appartenant au repère de la particule.

Lorsqu'une onde fondamentale polarisée TE induit une onde harmonique polarisée TE, seule la composante  $d_{FFF}$  du tenseur est sollicitée. Le signal observé est en réalité la somme des contributions de toutes les particules orientées par rapport à l'axe F du laboratoire. Le coefficient moyen est alors décrit par :

$$\langle d_{FFF}^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{ijk} \Phi_{Fi} \Phi_{Fj} \Phi_{Fk} \right)^2 \right\rangle \quad (\text{II.23})$$

En tenant compte de la symétrie de Kleinman décrite au chapitre précédent, la relation ( II.23 ) devient :

$$\langle d_{FFF}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_i d_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} d_{iii} d_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} d_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{ijk, \text{cyclique}} d_{ijj} d_{jkk} + \frac{12}{35} d_{ijk}^2 \quad (\text{II.24})$$

Le coefficient non-linéaire moyen qui sera appelé coefficient non-linéaire effectif dans le cas de la méthode SHEW est donné par la relation :

$$d_{\text{eff}} = \sqrt{\langle d_{FFF}^2 \rangle} \quad (\text{II.25})$$

A titre d'exemple nous pouvons calculer le coefficient effectif du N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol ou NPP. Ce composé organique nous servira de matériau de référence dans la suite de notre étude. Le NPP possède une structure cristalline monoclinique et appartient au groupe ponctuel 2. Son tenseur de génération de seconde harmonique est donc :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{23} & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \quad (\text{II.26})$$

D'après la relation ( II.24 ), nous avons :

$$\langle d(NPP)^2 \rangle = \frac{1}{7} d_{22}^2 + \frac{6}{35} (d_{22} d_{21} + d_{22} d_{23}) + \frac{9}{35} (d_{16}^2 + d_{34}^2) + \frac{6}{35} (d_{16} d_{23} + d_{34} d_{21}) + \frac{12}{35} d_{14}^2 \quad (\text{II.27})$$

Toutefois, parmi les coefficients non-linéaires du NPP, seuls trois sont non négligeables à la longueur d'onde de travail (1,064  $\mu\text{m}$ ) [ 7 ], il s'agit de :

$$\begin{cases} d_{21} = d_{16} = 84 \text{ pm / V} \\ d_{22} = 28 \text{ pm / V} \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

La relation ( II.27 ) devient donc :

$$\langle d(NPP)^2 \rangle = \frac{1}{7} d_{22}^2 + \frac{6}{35} (d_{22} d_{21}) + \frac{9}{35} (d_{16}^2) \quad (\text{II.29})$$

Le coefficient non-linéaire effectif du NPP mesurable par la SHEW est par conséquent :

$$d_{eff}(NPP) = \sqrt{\langle d(NPP)^2 \rangle} \approx 48,3 \text{ pm / V}$$

Nous nous sommes intéressés jusqu'à présent au cas particulier d'un milieu non-linéaire formé par des poudres cristallines. C'est en effet pour la caractérisation de ce type de milieux que la technique SHEW a été développée. Cependant la souplesse d'utilisation et les résultats encourageants obtenus par la SHEW sur de nombreuses poudres organiques [ 8 , 9 ] ont conduit plusieurs auteurs [10 , 11 ] à transférer cette technique aux cristaux massifs.

Dans les paragraphes qui suivent nous allons donc porter notre attention sur le cas d'un milieu non-linéaire constitué par un cristal massif.

## II.2.2 Application de la technique SHEW aux cristaux massifs

### II.2.2.1 Généralités

L'intérêt d'utiliser la technique SHEW pour la caractérisation des cristaux réside dans le fait que cette technique permet d'accéder aux coefficients  $d_{ij}$  du matériau sans utiliser les techniques classiques d'accord de phase.

Nous aborderons dans ce manuscrit l'étude des cristaux uniaxes. Ces cristaux possèdent un axe de symétrie appelé axe optique, généralement confondu avec l'axe OZ du cristal.

Lorsqu'une onde se propage dans un milieu uniaxe avec une polarisation (de son champ électrique) perpendiculaire à l'axe optique, on parle d'onde ordinaire. La vitesse de phase de cette onde est :

$$v_p = \frac{c}{n^o} \quad (\text{II.30})$$

où  $n^o$  est l'indice ordinaire du cristal.

L'onde extraordinaire (dont la polarisation n'est pas perpendiculaire à l'axe optique) possède une vitesse de phase donnée par la relation :

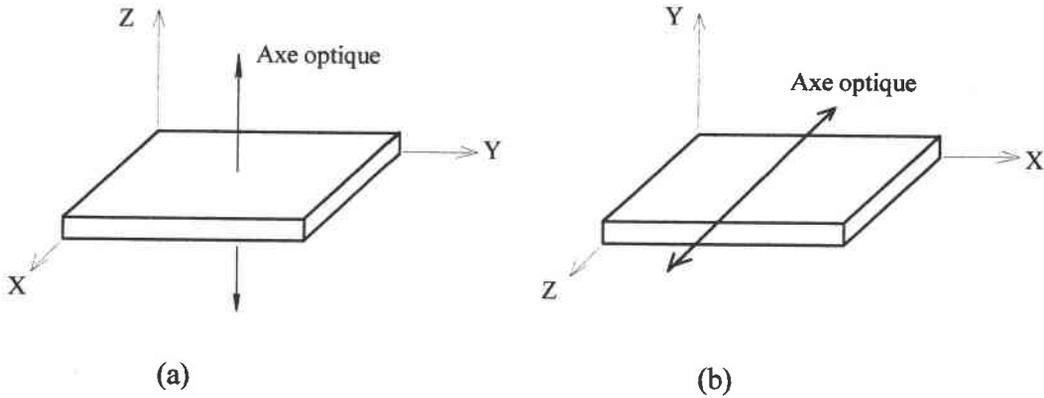
$$v_p = \frac{c}{n^e(\theta)} \quad (\text{II.31})$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction de propagation de l'onde et l'axe optique et  $n^e(\theta)$  l'indice du milieu vérifiant :

$$\frac{1}{[n^e(\theta)]^2} = \frac{\cos^2 \theta}{(n^o)^2} + \frac{\sin^2 \theta}{(n^e)^2} \quad (\text{II.32})$$

avec  $n^e$  l'indice extraordinaire du cristal.

Puisqu'un cristal uniaxe possède un seul axe optique, deux situations peuvent se présenter. Cet axe optique peut être soit perpendiculaire à la surface du cristal, on parle dans ce cas d'un cristal coupé Z (ou cristal Z-cut en anglais, c'est le terme que l'on utilisera dans ce mémoire) (cf. figure II.8 (a)) soit parallèle à la surface de ce cristal ce qui correspond à un cristal coupé Y (cristal Y-cut) (cf. figure II.8 (b)).



**Figure II.8 :** Orientation des cristaux : (a) échantillon Z-cut, (b) échantillon Y-cut.

Lorsque le milieu non-linéaire était constitué par des poudres, nous avons choisi de travailler avec une polarisation TE de l'onde incidente. En réalité, les polarisations TE ou TM sont dans ce cas équivalentes en raison de l'absence d'une orientation privilégiée du milieu. Lorsque ce milieu non-linéaire est un cristal, il est cette fois indispensable de distinguer les polarisations (TE ou TM) de l'onde incidente. Ces différentes polarisations induisent en raison de la symétrie du cristal des ondes harmoniques de surface polarisées soit parallèlement soit perpendiculairement au plan d'incidence. Il en résulte deux expressions différentes de la puissance du faisceau harmonique réfléchi. Nous allons dans le paragraphe suivant présenter ces deux expressions.

### II.2.2.2 Expression de la puissance de seconde harmonique

Lorsque l'onde harmonique est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, la puissance de cette onde est donnée (comme pour les poudres) par la relation suivante :

$$P_{\perp}^{2\omega} \propto \left| \frac{P^{NL} \epsilon_0^{-1}}{(n_s^{2\omega} \cos\theta_T + n_s^{\omega} \cos\theta_S)(n_s^{2\omega} \cos\theta_T + n_p^{2\omega} \cos\theta_m)} \right|^2 \times \frac{\cos\theta_m}{\cos\theta_{in}} \quad (II.33)$$

Pour une onde harmonique polarisée parallèlement au plan d'incidence, la puissance a pour expression (d'après I.23) :

$$P_{\parallel}^{2\omega} \propto \left| \frac{P^{NL} \epsilon_0^{-1} \sin\alpha}{(n_p^{2\omega} \cos\theta_T + n_s^{2\omega} \cos\theta_m)} \frac{\left( 1 - \left( \frac{1}{(n_s^{\omega})^2} + \frac{1}{(n_s^{2\omega})^2} \right) (n_p^{\omega})^2 \sin^2 \theta_{in} \right)}{n_s^{\omega} \cos\theta_T + n_s^{2\omega} \cos\theta_S} \right|^2 + \left| \frac{P^{NL} \epsilon_0^{-1} \cos\alpha \sin\theta_S}{n_s^{2\omega} (n_p^{2\omega} \cos\theta_T + n_s^{2\omega} \cos\theta_m)} \right|^2 \times \frac{\cos\theta_m}{\cos\theta_{in}} \quad (II.34)$$

On rappelle que  $\alpha$  est l'angle formé par la direction de propagation de l'onde incidente et la direction de la polarisation non-linéaire. Nous reviendrons dans la suite de ce paragraphe sur le calcul de  $\alpha$ .

De la même façon que pour les poudres (voir paragraphe II.2.2.1.1), il faut pour les deux relations ci-dessus, distinguer plusieurs situations (que nous ne détaillerons pas une nouvelle fois) : réflexion-transmission du fondamental et de l'harmonique, réflexion totale du fondamental, réflexion totale du fondamental et de l'harmonique et intégrer les expressions correspondantes des angles de propagation des ondes dans les différents milieux (relations (II.18) et (II.21)).

En outre, dans le cas des cristaux uniaxes, il faut aussi considérer la position de l'axe optique par rapport au plan d'incidence.

En effet, si l'axe optique est perpendiculaire au plan d'incidence, la puissance de l'onde harmonique polarisée TE est donnée par la relation (II.33) et l'indice correspondant du cristal

est  $n_s^e$ . Dans le cas d'une onde harmonique polarisée TM, la relation ( II.34 ) et l'indice  $n_s^o$  permettent de calculer la puissance de cette onde.

Par contre, lorsque l'axe optique est contenu dans le plan d'incidence, la puissance de l'onde harmonique polarisée TE est toujours calculée à partir de la relation ( II.33 ) mais cette fois avec  $n_s^o$  et lorsque l'onde est polarisée TM l'expression de la puissance (relation (II.34)) doit faire intervenir l'indice  $n_s^e(\theta)$  (aux fréquences fondamentale et harmonique) donné par la relation ( II.32 ). Le tableau ( II.1 ) résume les différentes situations

Position de l'axe optique par rapport au plan d'incidence	Polarisation de l'onde de seconde harmonique	Puissance de l'onde harmonique et indices du cristal utilisés
Perpendiculaire	TE	$P_{\perp}^{2\omega}, n_s^{e,\omega}, n_s^{e,2\omega}$
	TM	$P_{\parallel}^{2\omega}, n_s^{o,\omega}, n_s^{o,2\omega}$
Parallèle	TE	$P_{\perp}^{2\omega}, n_s^{o,\omega}, n_s^{o,2\omega}$
	TM	$P_{\parallel}^{2\omega}, n_s^{e,\omega}(\theta), n_s^{e,2\omega}(\theta)$

**Tableau II.1** : Influence de l'orientation de l'axe optique par rapport au plan d'incidence sur l'expression de la puissance de l'onde harmonique réfléchie.

Les expressions ( II.33 ) et ( II.34 ) font intervenir la polarisation non-linéaire. Cette polarisation est calculée à partir de la relation ( I.17 ) c'est à dire à partir de la polarisation de l'onde incidente et du tenseur [d] imposé par la classe de symétrie à laquelle appartient le cristal.

Prenons l'exemple d'un cristal uniaxe Y-cut de niobate de lithium (  $\text{LiNbO}_3$  ) qui fait partie de nos échantillons. Ce cristal appartient au système trigonal et sa classe de symétrie est 3m. Le tenseur [d] de génération de seconde harmonique du niobate de lithium possède 4 coefficients indépendants. Il est donné par :

$$[d] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{II.35})$$

La polarisation non-linéaire s'écrit :

$$\begin{pmatrix} P_x^{\text{NL}} \\ P_y^{\text{NL}} \\ P_z^{\text{NL}} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad (\text{II.36})$$

On considère un cristal dont l'axe optique  $\vec{C}$  est perpendiculaire au plan d'incidence noté  $\pi$  (cf. figure ( II.9 )).

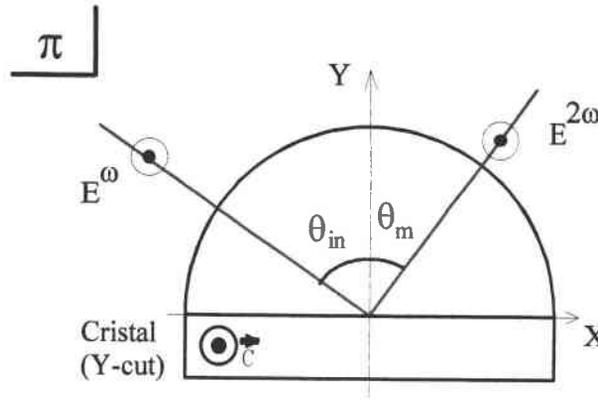
Si l'onde incidente est polarisée TE, son champ électrique en respectant les convention d'axes de la figure ( II.9 ) est donné par :

$$\vec{E} : \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{II.37})$$

La polarisation non-linéaire s'écrit donc dans ce cas:

$$\begin{pmatrix} P_x^{\text{NL}} \\ P_y^{\text{NL}} \\ P_z^{\text{NL}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d_{33} E_z^2 \end{pmatrix} \quad (\text{II.38})$$

Cette polarisation suivant l'axe z donne naissance à une onde harmonique polarisée TE. Un enregistrement de la puissance de cette onde permet de mesurer le coefficient  $d_{33}$  du cristal.



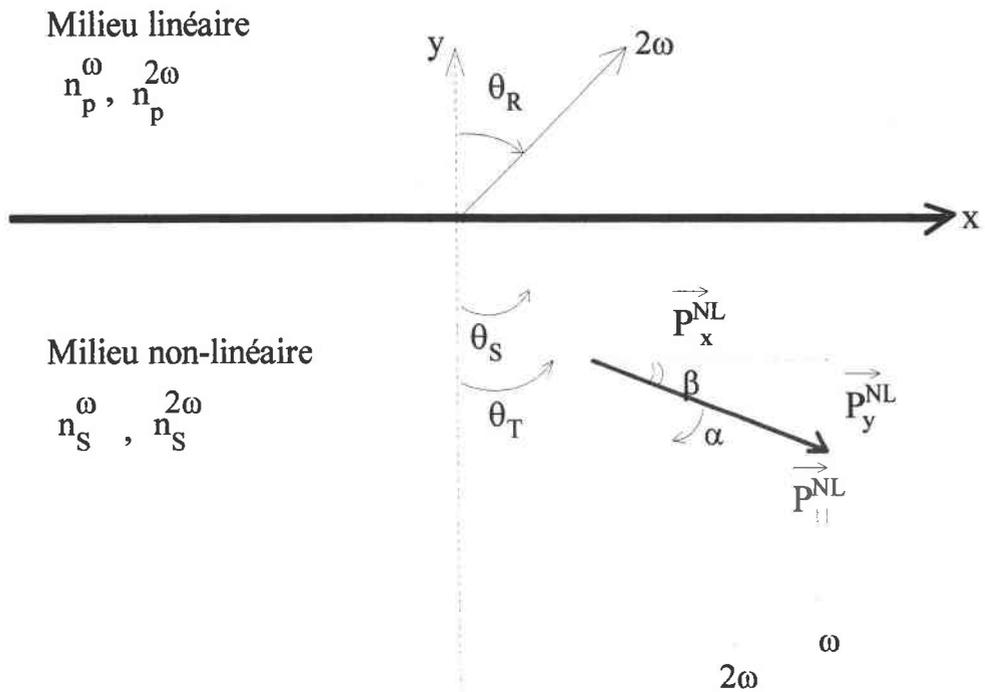
**Figure II.9 :** Cristal uniaxe en contact optique avec un prisme hémicylindrique (vue de dessus). L'axe optique  $\vec{C}$  du cristal et la polarisation de l'onde incidente sont tous deux perpendiculaires au plan d'incidence

De la même façon, si l'onde incidente est polarisée TM :  $\vec{E} : \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix}$  (II.39)

la polarisation non-linéaire a pour composantes :  $\begin{pmatrix} P_x^{NL} \\ P_y^{NL} \\ P_z^{NL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2d_{22} E_x E_y \\ -d_{22} E_x^2 + d_{22} E_y^2 \\ d_{31} E_x^2 + d_{31} E_y^2 \end{pmatrix}$  (II.40)

Cette polarisation non-linéaire génère donc deux ondes harmoniques, l'une dont la polarisation est contenue dans le plan d'incidence, l'autre, de polarisation perpendiculaire à ce plan.

Revenons un instant sur l'angle  $\alpha$  introduit dans le calcul de la puissance d'une onde harmonique polarisée parallèlement au plan d'incidence (relation (II.34)). Cet angle correspond à l'angle formé par la direction de propagation de l'onde incidente et la direction de la polarisation non-linéaire (cf. figure (II.10)).



**Figure II.10** : Polarisation non-linéaire dans le plan d'incidence.

D'après la figure ( II.10 ) l'angle  $\alpha$  est donné par la relation :

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta_s - \beta \quad (\text{II.41})$$

avec 
$$\beta = \tan^{-1} \left( \frac{P_y^{\text{NL}}}{P_x^{\text{NL}}} \right) \quad (\text{II.42})$$

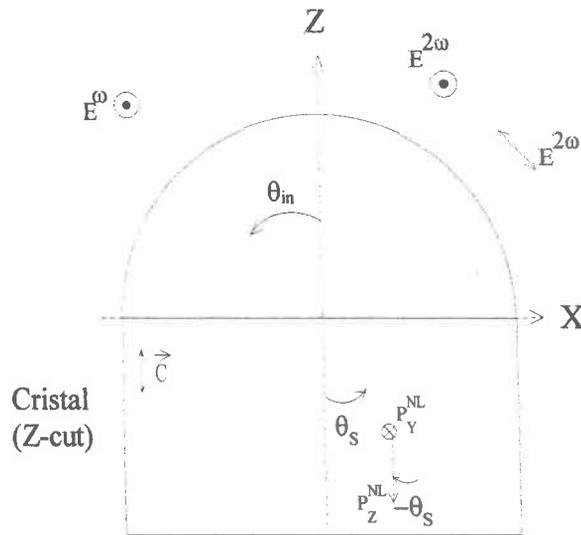
L'angle  $\beta$  dépend des composantes de la polarisation non-linéaire donc également des composantes du champ électrique de l'onde incidente sur les différents axes. Ces composantes sont difficiles à évaluer et par conséquent l'angle  $\alpha$  n'est pas mesurable lorsque la polarisation non-linéaire possède deux composantes rectangulaires.

Par contre, on peut très facilement calculer  $\alpha$  lorsque cette polarisation non-linéaire ne comporte qu'une seule composante soit sur l'axe x soit sur l'axe y. En effet,  $\alpha$  prend les valeurs  $(\frac{\pi}{2} - \theta_s)$  pour une composante de la polarisation non-linéaire sur l'axe x et  $(-\theta_s)$

pour une unique composante de cette polarisation sur y. Heureusement il est toujours possible dans le cas des cristaux uniaxes pour des coupes et des orientations particulières des cristaux de se placer dans des conditions qui permettent d'obtenir ces simplifications. A titre d'exemple, on considère un échantillon Z-cut de niobate de lithium. Une onde incidente polarisée TE (cf. figure ( II.11 )) induit dans le cristal une polarisation non-linéaire dont les composantes sont d'après la relation ( II.36 ):

$$\begin{pmatrix} P_x^{NL} \\ P_y^{NL} \\ P_z^{NL} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ d_{22} E_y^2 \\ d_{31} E_y^2 \end{pmatrix} \quad (II.43)$$

Dans ces conditions, l'angle  $\alpha$  vaut alors  $(-\theta_s)$ .



**Figure II.11 :** Une onde incidente polarisée TE crée dans un cristal Z-cut de LiNbO3 une polarisation non-linéaire possédant une composante TE et une composante TM.

Nous venons d'établir dans ce qui précède, les différentes expressions théoriques de la puissance du faisceau harmonique réfléchi dans le cas des poudres et des cristaux. L'objectif de la prochaine partie sera de détailler le dispositif expérimental qui permettra d'enregistrer cette puissance.

## Partie B

# Le dispositif expérimental

## I. Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de la technique SHEW est présenté sur la figure ( II.12 )

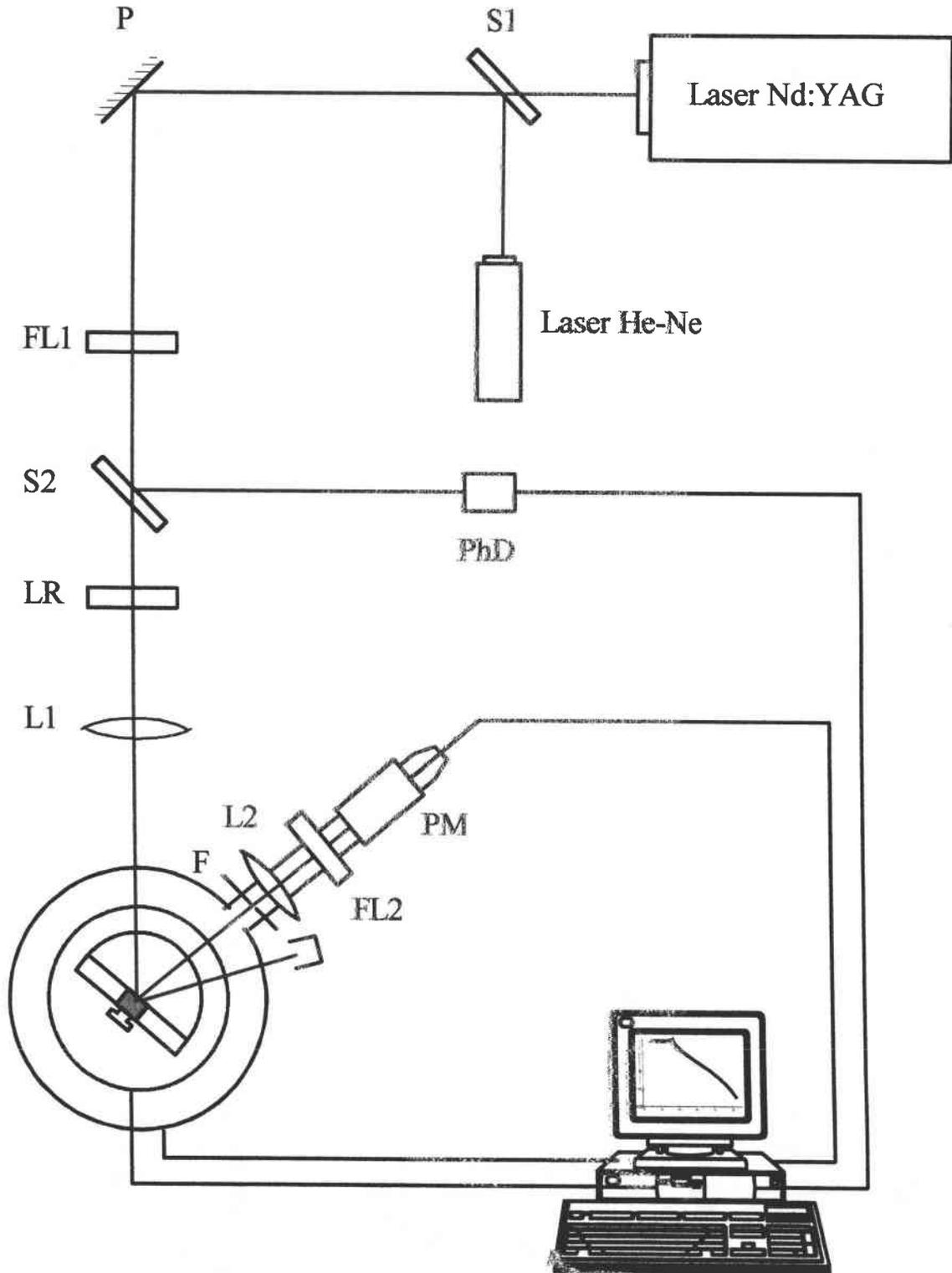


Figure II.12 : Dispositif expérimental de la technique SHEW

Désignation des composants :

S1,S2 : Lames séparatrices,

P: Périscope

FL1 : Filtre laser centré sur 1.064  $\mu\text{m}$

LR : Lame retard ( $\lambda/2$ )

PhD : Photodiode

L1, L2 : Lentilles convergentes

FL2 : Filtre laser centré sur 532 nm

F: Fente

PM: Photomultiplicateur

Nous allons maintenant détailler les différents éléments de ce dispositif.

## I.1 Le laser

La source utilisée est un laser Nd:YAG (modèle 3450 de la société Spectra Physic) émettant à 1,064  $\mu\text{m}$  en mode  $\text{TE}_{00}$ . Le barreau de YAG, refroidi par circulation d'eau est pompé par une lampe au Krypton. L'émission peut se faire en mode continu. La puissance moyenne est alors de 6,6 W. Une cellule acousto-optique permet également un fonctionnement du laser en mode déclenché (Qswitch) le taux de répétition des impulsions peut être ajusté entre 100Hz et 20 kHz. Nous avons, pour nos expériences, fixé ce taux de répétition à 3 kHz. La puissance moyenne pour ce mode est de 4,5 W ce qui correspond à une énergie par impulsion de 1,5 mJ pour une durée des impulsions de 250 ns.

Les fluctuations rapides de la puissance sont corrigées en moyennant le signal sur quelques secondes (nous reviendrons sur ce point lors de l'acquisition du signal SHEW). Les fluctuations résiduelles (dues aux effets thermiques) sont assez faibles. Des enregistrements de la puissance sur plusieurs heures n'ont montré aucune dérive significative. Une photodiode prélève toutefois une partie du signal fondamental afin de quantifier la faible variation du signal au cours d'un enregistrement.

Un laser hélium-néon, aligné sur le trajet du faisceau YAG permet de positionner au mieux les optiques et le prisme.

## I.2 Les composants optiques

Le dispositif comporte entre autres :

- Un périscope comportant deux miroirs métalliques haute puissance utilisés pour adapter la hauteur du faisceau fondamental au support de l'échantillon.
- Une lame demi-onde permettant de faire varier la polarisation du faisceau fondamental.
- Un filtre laser centré sur  $1,064 \mu\text{m}$  dont le rôle est d'assurer qu'aucune lumière parasite comme par exemple celle provenant de la lampe au krypton du laser Nd:YAG, ne vienne illuminer l'échantillon et perturber les mesures.
- Une lentille convergente de focalisation (de focale  $f = 0,20 \text{ m}$ ) du faisceau fondamental sur l'échantillon. Le diamètre du faisceau au point focal est d'environ  $0,1 \text{ mm}$ .

## I.3 Le prisme, le support de prisme et la cellule contenant les poudres

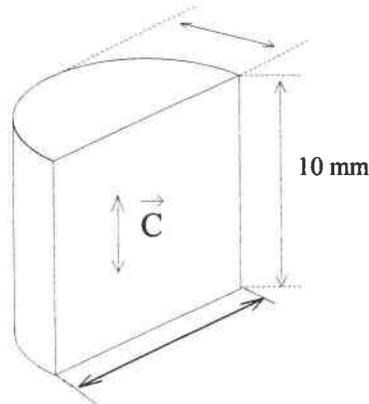
Le signal SHEW, comme nous l'avons indiqué dans la partie théorique du début de ce chapitre, est généré lorsque l'onde incidente est en réflexion totale sur l'interface de séparation des milieux linéaire et non-linéaire. Le milieu linéaire joue donc un rôle primordial et doit de ce fait répondre à certaines conditions. Il doit en effet :

- Permettre la réflexion totale du signal fondamental pour des angles d'incidence assez faibles de façon à conserver une plage angulaire de détection du signal SHEW importante. En outre, cette réflexion totale doit être permise quels que soient les échantillons testés. Par conséquent les indices de réfraction du milieu linéaire doivent être relativement élevés.
- Etre transparent aux fréquences fondamentale et harmonique
- Etre relativement dur
- Enfin, ce milieu ne doit pas présenter d'activité de génération de seconde harmonique

Pour toutes ces raisons, nous avons choisi un cristal de rutile ( $\text{TiO}_2$ ) pour former notre milieu linéaire. Le rutile est un cristal uniaxe positif dont les indices de réfraction (cf. tableau

( II.2 )) sont relativement élevés et permettent d’obtenir la réflexion totale pour pratiquement tous les matériaux organiques et la plupart des cristaux utilisés en optique non-linéaire.

Le cristal de rutile a été taillé en demi-cylindre (prisme hémicylindrique) de façon à négliger les phénomènes de réflexion au niveau de ses interfaces d’entrée et de sortie. L’axe optique  $\vec{C}$  du cristal est parallèle aux génératrices du cylindre. Les caractéristiques du prisme sont indiquées sur la figure ( II.13 ).

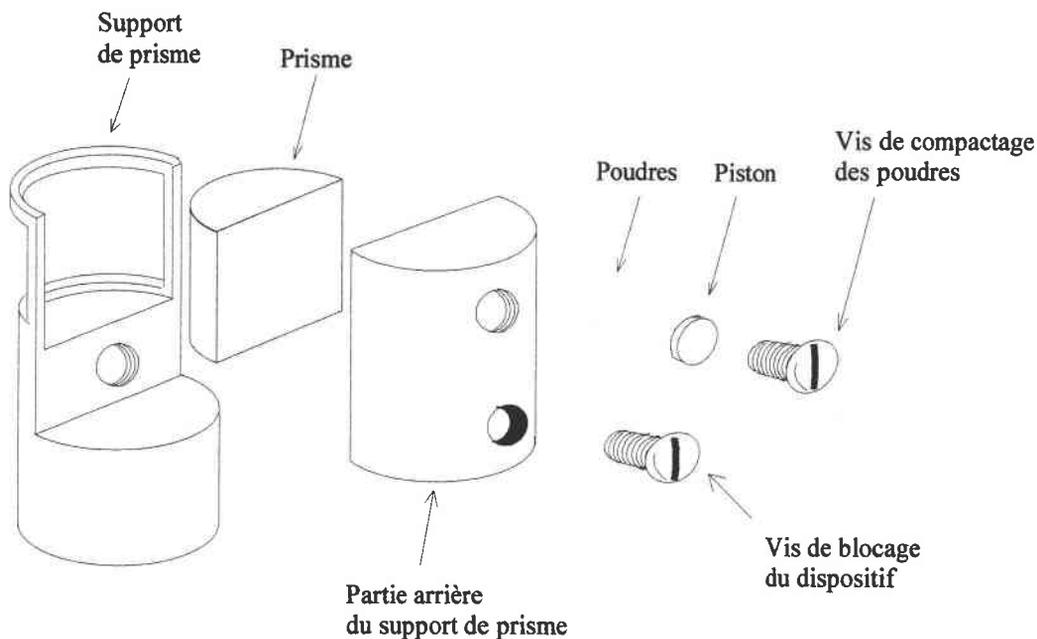


**Figure II.13** : Prisme hémicylindrique en rutile

	1,064 $\mu\text{m}$	0,532 $\mu\text{m}$
$n^o$ (indice ordinaire)	2,479	2,668
$n^e$ (indice extraordinaire)	2,741	2,978

**Tableau II.2** : Indices ordinaires et extraordinaires du rutile a 1,064 $\mu\text{m}$  et 0,532  $\mu\text{m}$

Le prisme est maintenu sur son support par une pièce métallique formant la partie arrière du dispositif. Cette pièce est dotée d’un logement d’un diamètre de 3 mm environ destiné à recevoir les poudres (cf. figure ( II.14 )). Celles-ci sont pressées contre la face plane du prisme à l’aide d’une vis graduée qui permet, pour un même type de matériau et à volume identique, d’exercer des pressions semblables sur les échantillons.



**Figure II.14** : Le prisme, son support et la cellule destinée à recevoir les échantillons de poudres.

Le prisme et son support sont fixés sur un goniomètre deux cercles.

#### I.4 Le goniomètre deux cercles

Le goniomètre deux cercles est constitué de deux moteurs pas à pas pilotés par un indexeur-rotateur. L'un des moteurs gère la rotation du prisme, le second est utilisé pour déplacer le détecteur. Ces moteurs offrent une précision du centième de degré sur la mesure des angles. Les axes de rotation des deux moteurs doivent être parfaitement confondus de façon à ce que le détecteur suive parfaitement, en fonction de l'angle d'incidence, le faisceau harmonique réfléchi.

Le prisme est fixé sur le moteur prévu à cet effet. L'axe optique du prisme est parallèle à l'axe de rotation des moteurs. Une origine commune pour la mesure des angles d'incidence et de détection est obtenue en réalisant l'autocollimation à l'aide du prisme et du laser helium-néon.

## **I.5 L'unité de mesure du signal de seconde harmonique**

La mesure du signal de seconde harmonique est réalisée par un photomultiplicateur Hamamatsu R4124. Notre choix s'est porté sur ce modèle en raison de sa sensibilité maximale qui se situe aux alentours de 420 nm et pour son faible niveau de bruit. Ce photomultiplicateur est alimenté par une tension négative de 900 volts. Le signal délivré par le photomultiplicateur est prélevé aux bornes d'une résistance de 4,7 mégohms afin de permettre la lecture d'une tension par notre système d'acquisition.

La collimation du faisceau de seconde harmonique est assurée par une lentille convergente de distance focale  $f=0,1$  m placée en amont du photomultiplicateur. En raison de la dispersion des indices de réfraction du prisme, les faisceaux fondamental et harmonique réfléchis sont nettement séparés. Pour cette raison le dispositif de filtrage du faisceau fondamental est constitué par un trou de 1 mm de diamètre positionné devant la lentille et qui permet de ne sélectionner que le faisceau harmonique. Toutefois pour nous assurer de ne mesurer que ce signal de seconde harmonique, nous avons placé entre la lentille de collimation et le photomultiplicateur un filtre laser centré sur 532 nm ( $\pm 5$  nm).

Les éléments optiques, le prisme et le goniomètre ainsi que l'unité de détection sont placés dans un caisson noir de façon à isoler le dispositif de la lumière extérieure. Les mesures ne sont donc perturbées par aucun signal extérieur. Seule de la photoluminescence (lorsqu'elle existe) due à l'échantillon pourrait parasiter ces mesures. Toutefois, les enregistrements sont effectués en réflexion totale et dans une direction bien précise, l'influence de la photoluminescence est donc négligeable.

## **I.6 L'acquisition du signal harmonique**

Un des principaux problèmes dus à l'utilisation d'un signal fondamental pulsé est lié aux fluctuations de la puissance entre les différentes impulsions. Pour s'affranchir de ce problème, il suffit de prendre la moyenne du signal sur un grand nombre d'impulsions. L'une des solutions habituellement employées est d'utiliser un échantillonneur-intégrateur. Cet

appareil permet de prélever le signal à mesurer sur une fenêtre temporelle étroite centrée sur les impulsions du laser et de répéter la mesure pour un grand nombre d'impulsions. Toutefois, cette solution nécessite un signal de synchronisation (ou de déclenchement) provenant du laser. Malheureusement nous ne disposons pas de ce type de signal sur notre laser. Nous avons donc opté pour une autre solution. Celle-ci consiste à utiliser une carte d'acquisition analogique-numérique (Keithley DAS-801) qui permet d'échantillonner le signal à des fréquences comprises entre 10 Hz et 40 kHz. Le signal que l'on échantillonne est une tension prélevée aux bornes d'une résistance dans laquelle débite le photomultiplicateur. Après de multiples essais nous avons observé qu'une moyenne effectuée sur quelques centaines d'acquisitions par seconde était suffisante pour obtenir une puissance de seconde harmonique bien stable.

### I.7 Automatisation du dispositif

Le dispositif de mesure est complètement automatisé. Il permet la rotation simultanée des deux moteurs pas-à-pas et la mesure de la puissance harmonique. La rotation des moteurs est contrôlée via l'indexeur rotateur par une connexion IEEE et une carte GPIB (National Instrument : GPIB PCIIA) commandée par un ordinateur du type PC 486.

L'acquisition du signal harmonique, comme nous l'avons expliqué précédemment, est réalisée par une carte d'acquisition analogique-numérique DAS801.

L'ensemble du dispositif est géré par ordinateur, grâce à un programme écrit à l'aide du logiciel « Testpoint<sup>®</sup> ». Ce programme permet de tracer en temps réel la courbe de puissance du faisceau harmonique réfléchi en fonction de l'angle d'incidence et de stocker ces valeurs dans un fichier exploitable par des logiciels de traitement de données.

Nous venons de détailler les différents éléments du dispositif expérimental. Nous allons nous intéresser dans les deux prochains paragraphes à des problèmes pratiques concernant d'une part la préparation des échantillons et leur mise en place dans la cellule et d'autre part le fonctionnement du dispositif expérimental.

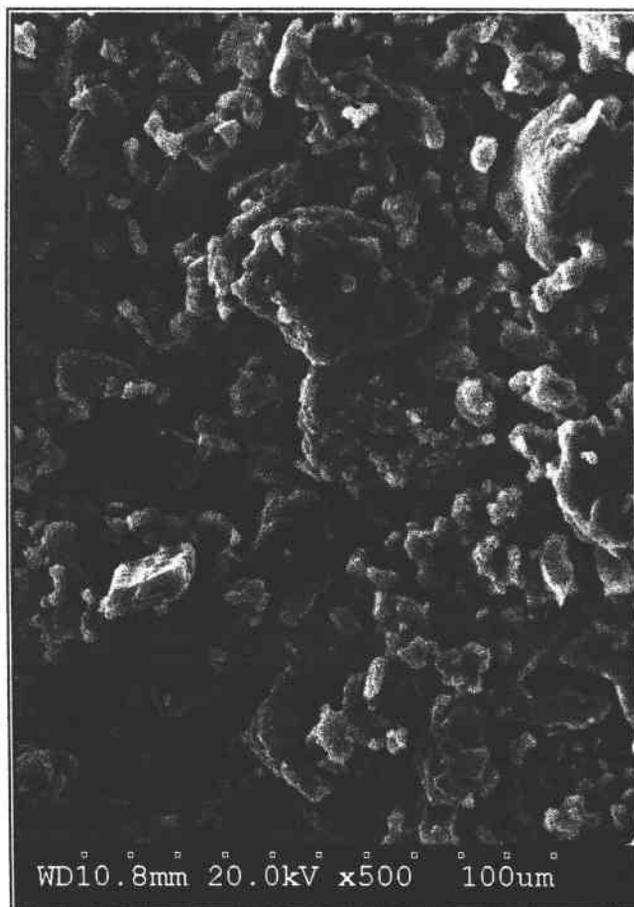
## I.8 Préparation des échantillons

Le signal SHEW, généré par une onde évanescente est particulièrement sensible au contact entre les poudres et la face plane du prisme. Si une pression insuffisante est appliquée sur les poudres, l'interface entre ces dernières et le prisme est de très mauvaise qualité et l'onde évanescente ne pénètre pas de façon optimale dans le matériau. Le signal harmonique est faible et le coefficient non-linéaire mesuré dans ces conditions est sous estimé. Kiguchi et al. ont montré dans une étude [ 12 ] que le signal SHEW (donc la puissance harmonique mesurée) évolue en fonction de la pression exercée sur les poudres. Toutefois, cette même étude révèle que pour une pression suffisante, le signal SHEW reste stable et n'évolue plus en fonction de la pression.

Nous ne disposons d'aucune mesure rigoureuse de la pression exercée sur nos échantillons. Néanmoins nous avons évalué pour un volume donné, à l'aide d'une vis graduée et d'un repère fixe sur la cellule, les conditions de pression qu'il faut exercer sur les poudres pour obtenir un signal SHEW stable. Toutes nos expériences ont été réalisées en prenant soin d'utiliser toujours le même volume de poudres et en appliquant dans tous les cas les mêmes conditions de serrage de la vis graduée.

Outre la pression exercée sur les poudres, un autre paramètre peut avoir une influence non négligeable sur la détermination du coefficient non-linéaire effectif, il s'agit de la taille des grains des échantillons de poudres. Selon Kiguchi, la taille des grains n'a aucune influence sur le signal SHEW donc sur les coefficients non-linéaires mesurés car ces grains sont broyés en fines particules lors de leur mise en place dans la cellule. Toutefois, nous nous sommes aperçus en utilisant des matériaux organiques qui sont des matériaux relativement « mous », que de gros grains pouvaient être pressés contre le prisme sans pour autant être écrasés en fines particules. Si la taille de ces grains est égale ou supérieure au diamètre du faisceau laser incident, le faisceau de seconde harmonique réfléchi, est alors généré par un seul et unique grain. Dans cette situation, le coefficient non-linéaire mesuré ne correspond pas au coefficient effectif des poudres. En conséquence, la seule exigence de la technique SHEW est de veiller à ce que la taille des grains soit inférieure au diamètre du faisceau laser incident. La technique SHEW est donc plus simple à mettre en oeuvre car elle ne nécessite pas de calibrer les poudres comme c'est le cas dans la méthode des poudres de Kurtz et Perry.

Plusieurs mesures réalisées par microscope électronique à balayage au CRITT de Maubeuge par Monsieur E. Dogheche ont été effectuées sur nos échantillons de poudres. Ces mesures nous ont permis de constater que la taille des grains était nettement inférieure au diamètre du faisceau laser incident (0,1 mm) (cf. figure ( II.15 )).



**Figure II.15** : Mesure de la taille des grains de poudres d'un échantillon de 2A5NPDP par microscope électronique à balayage. [ Echelle : 10  $\square$  = 100  $\mu$ m ]

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée dans son ensemble au calcul des différentes expressions de la puissance du faisceau harmonique réfléchi. Dans une troisième partie, nous avons présenté le dispositif expérimental permettant de mesurer la puissance de ce signal harmonique (signal SHEW) et détaillé la préparation des échantillons. L'objectif de la dernière partie va être d'expliquer comment déterminer les paramètres (indices de réfraction et coefficient non-linéaire) du milieu non-linéaire à partir des enregistrements expérimentaux et

des relations théoriques de la puissance. Nous étudierons également l'influence de différents paramètres expérimentaux sur les résultats des mesures.

## II. Détermination du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction du milieu non-linéaire

### II.1 Ajustement des courbes théoriques

Supposons un ensemble de points expérimentaux obtenus en enregistrant à partir d'un échantillon de poudres la puissance du signal SHEW. La détermination du coefficient non-linéaire effectif et des indices de réfraction (à  $\omega$  et  $2\omega$ ) de cet échantillon est réalisée en ajustant une courbe théorique, calculée à partir des relations ( II.16 ) ou ( II.34 ), aux valeurs expérimentales. L'ajustement consiste en réalité à déterminer le jeu de paramètres  $d_{\text{eff}}, n^{\omega}, n_S^{2\omega}$  qui minimise l'écart entre la courbe théorique et l'ensemble des données expérimentales. La procédure reste la même lorsque l'on remplace les poudres par un cristal.

La méthode d'ajustement que nous avons utilisée dans ce travail est le modèle non-linéaire de la méthode des moindres carrés [ 13 ]. Dans le cadre de cette méthode, on définit une fonction  $\chi^2$  appelée fonction de mérite, l'objectif étant de trouver le jeu de paramètres permettant de minimiser  $\chi^2$ . Cette fonction de mérite est donnée par la relation :

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{P_i^{2\omega} - P^{2\omega}(\theta_i; \mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2 \quad (\text{II.43})$$

où  $P_i^{2\omega}$  sont les N points expérimentaux et  $\sigma_i$  les erreurs de mesure commises sur ces points.  $\mathbf{a}$  est un vecteur dont les composantes sont les paramètres à déterminer ( $d_{\text{eff}}, n_S^{\omega}, n_S^{2\omega}$  dans notre cas) et  $P^{2\omega}(\theta_i; \mathbf{a})$  est le modèle théorique de la puissance de seconde harmonique fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$  (relation (II.16)).

Une solution élégante pour minimiser la fonction  $\chi^2$  consiste à rechercher les valeurs de  $\mathbf{a}$  pour lesquelles le gradient de la fonction s'annule. On pose alors :

$$\frac{\partial \chi^2(\mathbf{a})}{\partial \mathbf{a}_k} = -2\beta_k = -2 \sum_{i=1}^N \frac{[P_i^{2\omega} - P^{2\omega}(\theta_i; \mathbf{a})]}{\sigma_i} \frac{\partial P(\theta_i; \mathbf{a})}{\partial \mathbf{a}_k} \quad \text{avec } 1 \leq k \leq 3 \quad (\text{II.44})$$

et on recherche les solutions de l'équation :

$$\sum_{i=1}^M \alpha_{ki} \delta \mathbf{a}_i = \beta_k \quad \text{avec } 1 \leq M \leq 3 \quad (\text{II.45})$$

ou sous forme matricielle :

$$[\alpha] \cdot (\mathbf{a}) = (\beta) \quad (\text{II.46})$$

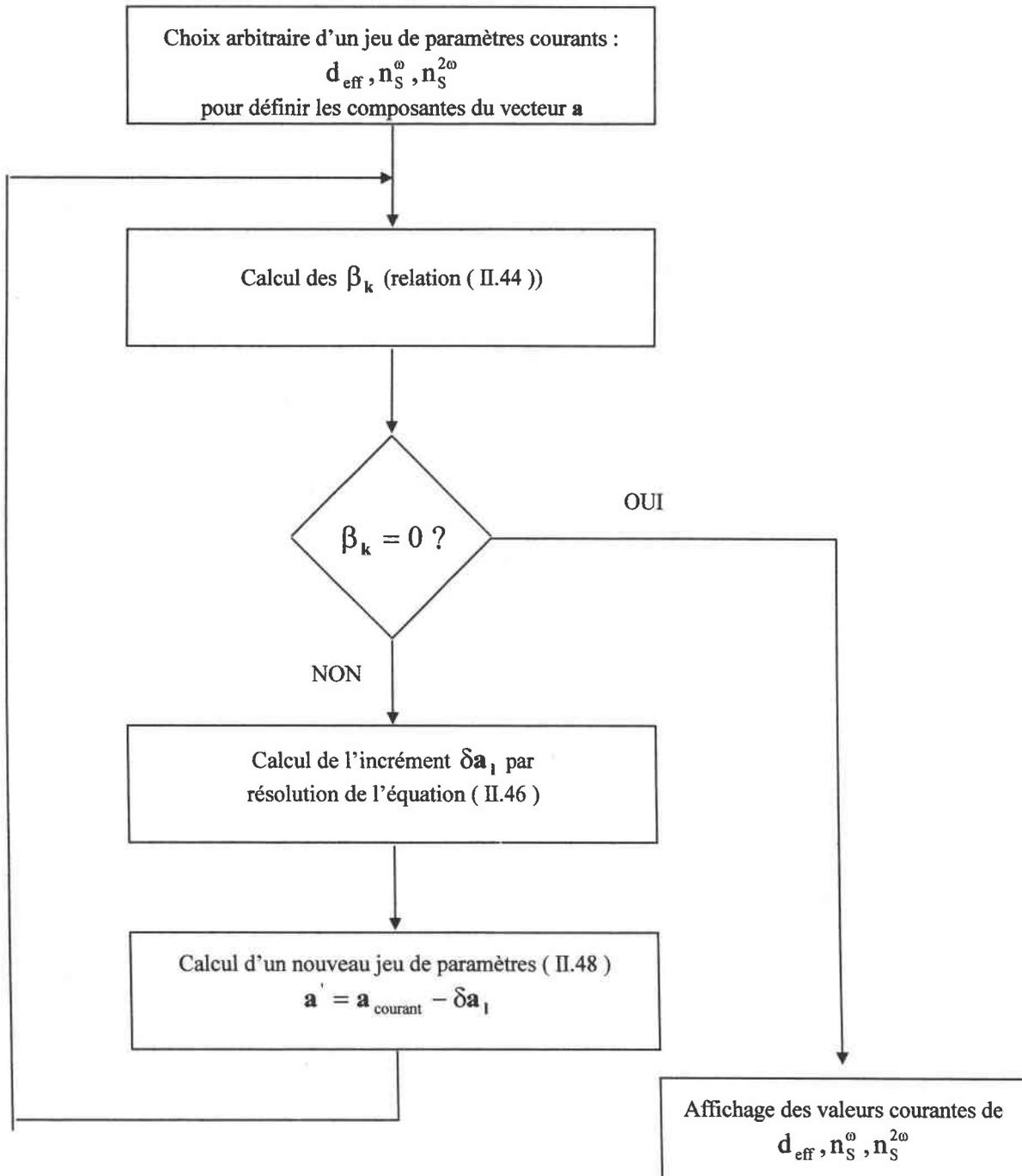
$[\alpha]$  est la matrice de courbure et ses éléments sont donnés par :

$$\alpha_{kl} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[ \frac{\partial P^{2\omega}(\theta_i; \mathbf{a})}{\partial \mathbf{a}_k} \frac{\partial P^{2\omega}(\theta_i; \mathbf{a})}{\partial \mathbf{a}_l} \right] \quad (\text{II.47})$$

Le gradient de la fonction  $\chi^2$  est nul, lorsque  $\beta_k = 0$  pour tout  $k$ . Pour rechercher les composantes de  $\mathbf{a}$  qui annulent le paramètre  $\beta$ , on résout l'équation ( II.45 ) ou ( II.46 ). Lorsque  $\beta_k = 0$  pour tout  $k$ , les paramètres courants, composantes du vecteur  $\mathbf{a}$  sont les valeurs recherchées. L'écart entre la courbe théorique et l'ensemble des valeurs expérimentales est minimum. Dans le cas contraire, si  $\beta_k \neq 0$ , on calcule l'incrément  $\delta \mathbf{a}_i$  pour modifier les valeurs courantes des composantes de  $\mathbf{a}$  de la façon suivante:

$$\mathbf{a}' = \mathbf{a}_{\text{courant}} - \delta \mathbf{a}_i \quad (\text{II.48})$$

L'ensemble de la procédure est ensuite recommencée avec les nouvelles composantes de  $\mathbf{a}'$ . Un organigramme (cf. figure ( II.16 )) résume ces différentes étapes.



**Figure II.16** : Procédure d’ajustement des courbes théoriques aux données expérimentales : détermination du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction du matériau.

Nous avons dans un premier temps écrit un programme d’ajustement en langage ‘C’. Nous l’avons ensuite abandonné au profit d’Origine<sup>®</sup>, un logiciel plus convivial, fonctionnant sous Windows<sup>®</sup> et permettant de programmer de façon simple les fonctions d’ajustement.

L'ajustement d'un modèle théorique à des valeurs expérimentales de la puissance de seconde harmonique permet, comme nous venons de le souligner, de déterminer les indices de réfraction à  $\omega$  et  $2\omega$  et le coefficient non-linéaire des matériaux.

Lorsque les échantillons sont des poudres, on détermine un coefficient non-linéaire effectif et des indices de réfraction moyens.

Lorsque le matériau non-linéaire est un cristal, on mesure cette fois un (ou plusieurs) élément(s) du tenseur de génération de seconde harmonique et des indices correspondant aux directions de polarisation de l'onde harmonique.

Des simulations, réalisées par Kiguchi [ 14 ], ont montré dans le cas de la technique SHEW, que le coefficient non-linéaire d'une part et les indices de réfraction d'autre part, sont des paramètres d'ajustement très peu corrélés. Ainsi, une erreur commise sur la détermination des indices de réfraction n'influe pas de façon significative sur la détermination du coefficient non-linéaire.

Indépendamment de cette situation, la détermination des indices de réfraction et du coefficient non-linéaire peut être influencée par plusieurs paramètres expérimentaux. Nous avons par exemple lors du paragraphe III.8 signalé qu'il était possible de commettre une erreur sur la mesure du coefficient non-linéaire si la taille des grains ou encore la pression exercée sur les poudres n'étaient pas convenablement choisies. Les solutions proposées dans ce paragraphe permettront toutefois de négliger l'influence de ces éléments dans la suite de cette étude.

Néanmoins dans une dernière partie de ce chapitre nous allons mettre en exergue d'autres paramètres expérimentaux qui nous semblent important de prendre en compte et évaluer leur influence sur la détermination du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction.

## **II.2 Influence des paramètres expérimentaux sur la détermination du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction**

Les expressions théoriques de la puissance du faisceau harmonique réfléchi (relations ( II.16 ) et ( II.33 )) et de nombreux enregistrements expérimentaux nous ont permis de

recenser essentiellement trois paramètres pouvant influencer la détermination des indices de réfraction et du coefficient non-linéaire [ 15 ]. Ces trois paramètres sont:

- ① Les erreurs commises sur la mesure des angles d'incidence
- ② Les fluctuations de la puissance du laser.
- ③ L'étendue de la plage angulaire de détection du signal SHEW.

Afin de mieux comprendre l'influence de ces paramètres nous avons réalisé dans chaque cas des simulations théoriques et étudié l'évolution des indices de réfraction et du coefficient non-linéaire fournis par le processus d'ajustement.

Pour cette étude, nous avons calculé une courbe de référence à l'aide des indices de réfraction et du coefficient non-linéaire effectif de notre matériau de référence (le NPP). Ces valeurs extraites de la littérature [ 16 ] ont été obtenues sur un cristal de NPP:  $n_s^\omega = 1,906$ ,  $n_s^{2\omega} = 2,262$ ,  $d_{\text{eff}} = 84 \text{ pm/V}$  .

Le choix du NPP n'est pas restrictif et tout autre coefficient aurait pu être utilisé pour calculer la courbe de référence sans pour autant modifier les conclusions générales concernant l'influence des paramètres expérimentaux sur l'évolution des indices de réfraction et du coefficient non-linéaire.

### II.2.1 Influence des erreurs commises sur la mesure des angles d'incidence

Les erreurs commises sur la mesure des angles d'incidence peuvent être de deux types : on peut commettre d'une part, une erreur dans la détermination du « zéro » du montage. Dans ce cas, toute la courbe est décalée de la même fraction angulaire. On rencontre d'autre part des erreurs liées à la précision des moteurs ( $\frac{1}{100}$  ème de degré dans notre cas).

Nous allons nous intéresser dans un premier temps aux erreurs conditionnées par un mauvais « zéro » du montage.

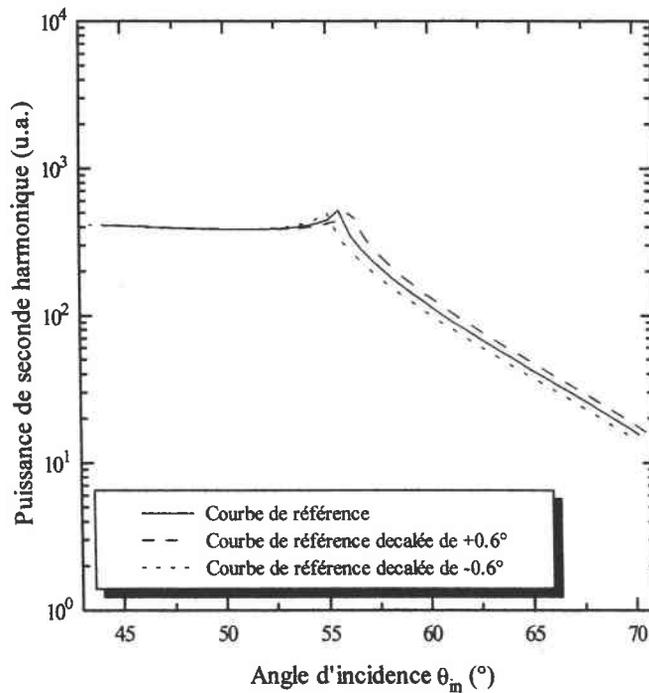
**II.2.1.1 Influence des erreurs liées au « zéro » du montage**

Nous avons modélisé ces erreurs en décalant la courbe de référence respectivement de  $\pm 0,05^\circ$ ,  $\pm 0,1^\circ$  et  $\pm 0,6^\circ$ . Un exemple est présenté sur la figure ( II.17 ) où la courbe de référence à été décalée de  $\pm 0,6^\circ$ . Les indices de réfraction et le coefficient non-linéaire effectif, obtenus par ajustement de ces courbes, sont comparés aux coefficients du NPP utilisés pour tracer la courbe de référence. Les erreurs sont calculées de la façon suivante:

$$\Delta n_s^{\omega} = n_s^{\omega} (\text{ajustement}) - n_s^{\omega} (\text{NPP})$$

$$\Delta n_s^{2\omega} = n_s^{2\omega} (\text{ajustement}) - n_s^{2\omega} (\text{NPP})$$

$$\Delta d_{\text{eff}} = d_{\text{eff}} (\text{ajustement}) - d_{\text{eff}} (\text{NPP})$$



**Figure II.17 :** Courbes théoriques calculées avec les indices de réfraction et le coefficient non-linéaire effectif du NPP.

Les résultats sont reportés dans le tableau ( II.3 ). Aucune différence significative des indices de réfraction ou du coefficient non-linéaire n'est observée pour des erreurs sur les angles d'incidence inférieures à  $\pm 0,1^\circ$ . Pour des erreurs plus importantes ( $\pm 0,6^\circ$ ) seuls les indices de réfraction sont affectés. Dans notre cas le « zéro » du montage est déterminé par autocollimation à  $\pm 0,05^\circ$ . Les erreurs attendues sur la détermination des indices de réfraction n'excèdent pas dans ces conditions  $2 \times 10^{-3}$ .

	Décalage de la courbe théorique (°)						
	-0,6	-0,1	-0,05	0	+0,05	+0,1	+0,6
$\Delta n_S^0$ ( $\times 10^{-3}$ )	-19	-3	-1	0	1	1	22
$\Delta n_S^{2\omega}$ ( $\times 10^{-3}$ )	-17	-3	-2	0	1	3	18
$\Delta d_{\text{eff}}$ (pm/V)	0	0	0	0	0	0	0

**Tableau II.3** : Influence du « zéro » du montage sur la détermination du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction.

### II.2.1.2 Influence des erreurs liées à la mesure des angles d'incidence

Des simulations ont été réalisées en affectant de façon aléatoire à chaque position de mesure une erreur  $\Delta\theta = \pm 0,05^\circ$ . Ces simulations ont été reconduites en modélisant des erreurs de  $\Delta\theta = \pm 0,1^\circ$  puis de  $\Delta\theta = \pm 0,5^\circ$ . Les courbes de simulation ont été ajustées et les coefficients obtenus comparés de la même manière que précédemment aux coefficients du NPP. Les résultats sont présentés dans le tableau ( II.4 ).

	$\Delta\theta$		
	$\pm 0,05$	$\pm 0,1$	$\pm 0,5$
$\Delta n_S^0$ ( $\times 10^{-3}$ )	4	8	14
$\Delta n_S^{2\omega}$ ( $\times 10^{-3}$ )	1	1	7
$\Delta d_{\text{eff}}$ (pm/V)	0	1	2,5

**Tableau II.4** : Influence des erreurs commises sur la mesure des angles d'incidence sur la détermination du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction.

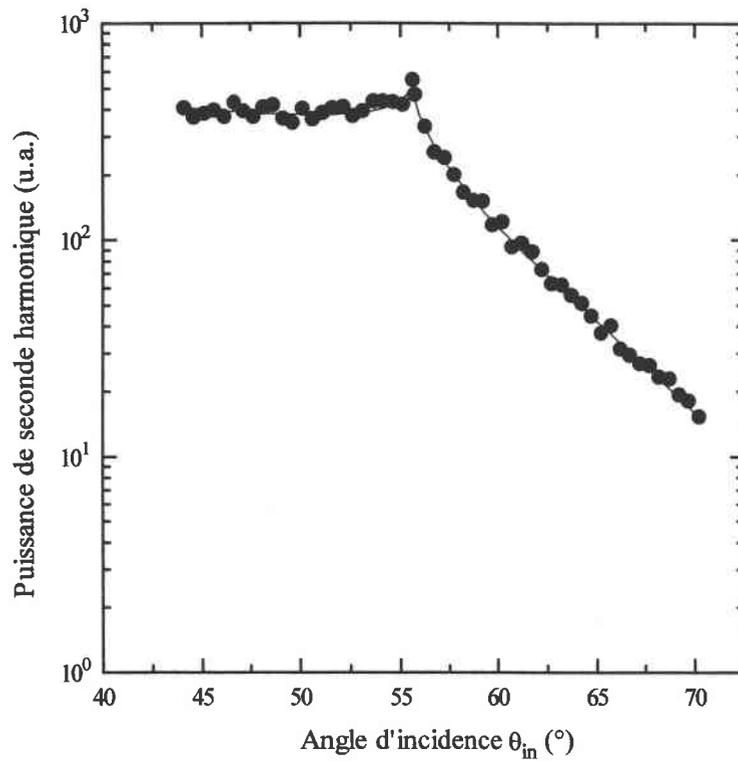
A la différence des erreurs liées au « zéro » du montage où seuls les indices de réfraction étaient affectés, les résultats mettent cette fois en évidence une forte variation des indices de réfraction et du coefficient non-linéaire pour des erreurs de mesure supérieures ou égales à  $\pm 0,5$ . Par conséquent l'utilisation d'un système mécanique (moteur du goniomètre) possédant une meilleure résolution permet d'obtenir des résultats plus précis.

Dans notre cas, les moteurs du goniomètre ont une résolution du centième de degré près. La précision sur la mesure de l'angle est donc de l'ordre de  $5 \times 10^{-2}$  degré. Pour des erreurs de mesure de cet ordre de grandeur, les erreurs commises sur les indices de réfraction sont de l'ordre de  $4 \times 10^{-3}$  et celles concernant le coefficient non-linéaire sont très faibles.

Le deuxième paramètre auquel nous nous sommes intéressés correspond aux fluctuations de la puissance du laser.

### II.2.2 Influence des fluctuations de la puissance du laser

Les fluctuations de la puissance de notre laser sont inférieures à 5% et correspondent à des fluctuations d'environ 10% de la puissance harmonique. Ces fluctuations ont été simulées de la façon suivante : des valeurs de la puissance de seconde harmonique de la courbe de référence ont été choisies de manière aléatoire et modifiées de  $\pm 10\%$  de leur valeur d'origine (cf. figure II.18). La distribution de ces valeurs est représentée par un paramètre  $R_i$ . En variant  $R_i$  (c'est-à-dire les valeurs de la puissance soumises aux fluctuations), nous avons obtenu et ajusté une série de courbes pseudo-expérimentales. Les résultats sont présentés dans le tableau (II.5).



**Figure II.18 :** Fluctuations de la puissance de seconde harmonique dues aux fluctuations de la puissance du laser.

Ri	$\Delta n_s^0$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\Delta n_s^{2\omega}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\Delta d_{\text{eff}}$ (pm/V)
R <sub>1</sub>	0	2	0
R <sub>2</sub>	-15	1	2
R <sub>3</sub>	-13	-1	1
R <sub>4</sub>	0	-2	0
R <sub>5</sub>	8	3	3
R <sub>6</sub>	3	-2	1
R <sub>7</sub>	-6	-2	0

**Tableau II.5 :** Influence des fluctuations de la puissance du laser sur les indices de réfraction et le coefficient non-linéaire.

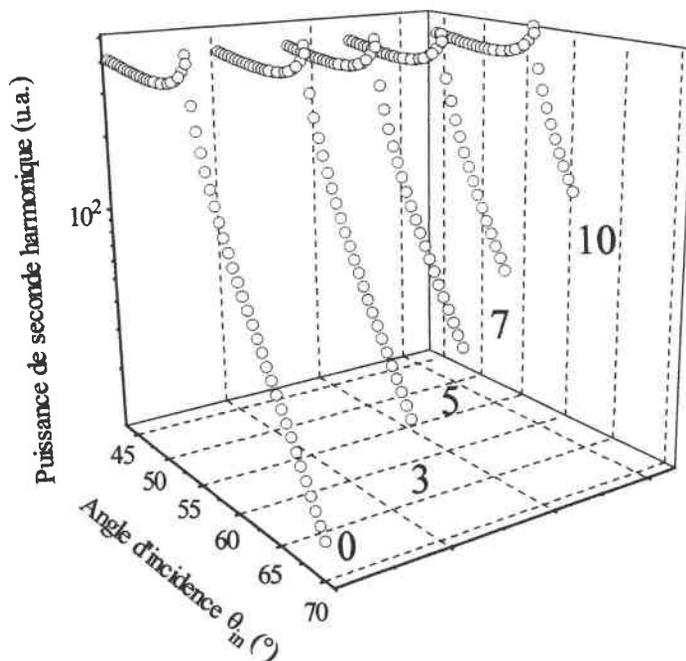
Les résultats montrent clairement que les indices de réfraction sont peu affectés par les fluctuations de puissance du laser. Le coefficient non-linéaire effectif est quant à lui beaucoup

plus sensible à ces fluctuations. En conséquence, il paraît primordial de minimiser au mieux les fluctuations de puissance de l'onde incidente pour obtenir des résultats significatifs pour le coefficient non-linéaire. Pour cela, nous avons entrepris de réaliser plusieurs enregistrements pour une même valeur de l'angle d'incidence et d'effectuer une moyenne.

Enfin, nous avons pris en compte, à la suite d'observations expérimentales, un dernier paramètre qui correspond à l'étendue de la plage angulaire de détection du signal SHEW.

### II.2.3 Influence de l'étendue de la plage angulaire de détection du signal SHEW

Afin d'évaluer l'influence de ce paramètre, la plage angulaire de la courbe de référence, qui à l'origine est de  $15^\circ$  ( $\theta_{in} \geq \theta_{RTSH}$ ), a été réduite successivement de  $3^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $7^\circ$  et  $10^\circ$  correspondant aux courbes n°3,5,7,10 de la figure ( II.19 ). Les résultats des différents ajustements sont présentés dans le tableau ( II.6 ).



**Figure II.19** : La plage angulaire de détection du signal SHEW sur les courbes 3,5,7,10 a été réduite respectivement de  $3^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $7^\circ$  et  $10^\circ$  par rapport à la courbe de référence (courbe 0).

Courbe n°	$\Delta n_s^{\omega}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\Delta n_s^{2\omega}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\Delta d_{\text{eff}}$ (pm/V)
0	0	0	0
3	3	2	0
5	-3	0	0
7	10	2	2
10	-666	6	113

**Tableau II.6 :** Influence de la plage angulaire de détection sur la détermination des indices de réfraction et du coefficient non-linéaire.

On observe d'après ces résultats que lorsque les enregistrements sont effectués sur de grandes plages angulaires après la réflexion totale (courbes n°3,5,7), les indices de réfraction et le coefficient non-linéaire sont en bon accord avec les valeurs de la courbe de référence.

En résumé, cette étude montre qu'il est nécessaire de connaître les angles d'incidence avec une bonne précision pour obtenir des valeurs précises des indices de réfraction. En ce qui nous concerne, cette précision, imposée par les moteurs du goniomètre, est de  $5 \times 10^{-2}$  degré. D'après cette étude, l'erreur maximale commise sur la détermination des indices est donc de  $5 \times 10^{-3}$ .

De plus, puisque le coefficient non-linéaire effectif est sensible aux fluctuations de puissance du laser et particulièrement affecté par l'étendue de la plage angulaire de mesure du signal SHEW, il est impératif de réduire au maximum les fluctuations du laser et d'enregistrer la puissance du faisceau harmonique réfléchi sur une vaste plage angulaire après la réflexion totale. En particulier, dans notre situation, nos échantillons ont dans la plupart des cas des indices de réfraction à  $2\omega$  inférieurs à 2,4. La plage angulaire de détection du signal SHEW est donc suffisamment importante pour que le processus d'ajustement fournisse des valeurs correctes des indices de réfraction et du coefficient non-linéaire. En outre, les fluctuations de puissance de notre laser sont inférieures à  $\pm 5\%$  ce qui nous conduit à une erreur de  $\pm 10\%$  sur la détermination du coefficient non-linéaire.

### III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté dans une première partie, la technique SHEW sous son aspect théorique. Nous avons développé les outils mathématiques nécessaires à la compréhension et au traitement des résultats expérimentaux.

Dans la deuxième partie, nous avons décrit le dispositif expérimental que nous avons réalisé et discuté ses performances.

La SHEW s'avère donc une technique plus fiable que la méthode des poudres de Kurtz et Perry. De surcroît, la SHEW est une technique assez simple à mettre en oeuvre. En effet, les mesures réalisées sont des mesures relatives et par conséquent de nombreux paramètres expérimentaux concernant le laser et le prisme n'ont pas besoin d'être connus. De plus, les échantillons ne nécessitent pas de préparation particulière. Dans les cas des poudres, par exemple, on s'affranchit du calibrage des grains. Là encore, la SHEW est très avantageuse par rapport à la méthode des poudres.

Pour toutes ces raisons, la SHEW est une technique très intéressante, qui permet l'étude systématique des non-linéarités de toute nouvelle phase cristalline. Nous allons dans le prochain chapitre l'utiliser pour caractériser de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire.

#### IV. Références :

- [ 1 ] M. Kiguchi, M. Kato, M. Okunaka, Y. Taniguchi,  
Appl. Phys. Lett., (60), 1933, (1992).
- [ 2 ] N. Bloembergen et P.S. Pershan,  
Phys. Rev., **128**, 606, (1962).
- [ 3 ] D.A. Kleinman et R. Miller,  
Phys. Rev., **148**, 302, (1966).
- [ 4 ] J.P. Lecardonnel et P. Tilloy,  
« Ondes électromagnétiques dans les milieux matériels », p 30, Bréal, 1985.
- [ 5 ] M. Kato, M. Kiguchi, N. Sugita, Y. Taniguchi;  
J. Phys. Chem. B, **101**, 8856, (1997).
- [ 6 ] S.J. Cyvin, J.E. Rauch et J.C. Decius,  
J. Chem. Phys. **43**, 4083, (1965).
- [ 7 ] Communication privée - Crismatec - 77794 Nemours -France
- [ 8 ] M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa, M. Okunaka et Y; Taniguchi,  
Nonlinear Optics, **9**, 223, (1995).
- [ 9 ] M. Kiguchi, M. Kato et Y. Taniguchi,  
Appl. Phys. Lett., **63**, 2165, (1993).
- [ 10 ] M. Kato, M. Kiguchi et Y. Taniguchi,  
Appl. Opt., **33**, 4776, (1994).
- [ 11 ] R. Kremer, A. Boudrioua et J.C. Loulergue,  
A paraître dans Sensors and Actuators.
- [ 12 ] M. Kiguchi, M. Kato, N. Kumegawa et Y. Taniguchi,  
J. Appl. Phys., **75**, 4332, (1994).
- [ 13 ] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling et B.P. Flanney,  
« Numerical recipes in C », Cambridge University Press, 1992.
- [ 14 ] M. Kiguchi,  
J. Opt. Soc. Am. B, **12**, 871, (1995).
- [ 15 ] R. Kremer, A. Boudrioua, J.C. Loulergue et A. Iltis,  
J. Opt. Soc. Am. B, **16**, 1999.
- [ 16 ] J. Zyss, J.F. Nicoud, et M. Coquillay,  
J. Chem. Phys., **81**, 4160, (1984).

## Résultats expérimentaux :

# Etude de matériaux non-linéaires sous forme de poudre

<b>I. INTRODUCTION</b> .....	<b>105</b>
<b>II. LES MATERIAUX ORGANIQUES</b> .....	<b>106</b>
II.1 PRESENTATION DES ECHANTILLONS.....	106
II.1.1 <i>Le NPP</i> .....	106
II.1.2 <i>Le POM</i> .....	108
II.1.3 <i>Le NPAN</i> .....	109
II.1.4 <i>Le MMONS</i> .....	110
II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	111
II.2.1 <i>Etude du NPP</i> .....	111
II.2.2 <i>Le POM, le NPAN et le MMONS</i> .....	115
II.3 CONCLUSION .....	118
<b>III. LES MATERIAUX HYBRIDES ORGANO-MINERAUX</b> .....	<b>119</b>
III.1 PRESENTATION DES MATERIAUX.....	119
III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	121
<b>IV. CONCLUSION</b> .....	<b>130</b>
<b>V. REFERENCES :</b> .....	<b>131</b>

## I. Introduction

Les matériaux que nous avons choisis de caractériser par la technique SHEW dans ce chapitre se présentent sous forme de poudre.

L'étude que nous allons exposer maintenant peut se diviser en deux parties.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de matériaux organiques très connus en optique non-linéaire et réputés pour leur fortes non-linéarités.

Le coefficient non-linéaire effectif et les indices de réfraction des échantillons des poudres mesurés par la SHEW, sont comparés aux valeurs relevées dans la littérature du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction des mêmes matériaux mais mesurés sur des cristaux massifs. Les résultats de la SHEW apportent de nouvelles mesures précises sur les coefficients de ces matériaux et la comparaison avec les valeurs de la littérature permettent de valider notre dispositif de mesure.

Suite à cela, nous avons entrepris de caractériser de nouveaux matériaux prometteurs pour l'optique non-linéaire quadratique : les matériaux hybrides organo-minéraux. Ces matériaux, comme nous l'avons évoqué lors du chapitre I (cf. paragraphe III.2.3) sont constitués de matrices minérales dans lesquelles des molécules organiques actives ont été greffées. Nous avons réalisé des mesures du coefficient non-linéaire effectif d'un ensemble de poudres de la solution solide de dihydrogénophosphate-arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium ( $2A5NPDP_{(1-x)}As_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )). L'étude des résultats nous apporte des renseignements quant à l'influence de la composition chimique de la matrice minérale sur les propriétés linéaires et non-linéaires de ces matériaux.

## II. Les matériaux organiques

### II.1 Présentation des échantillons

Les échantillons de poudres organiques ont été fournis par monsieur Alain Iltis de la société Crismatec (77794 Nemours, France). On compte essentiellement quatre matériaux :

le N-(4-nitrophenyl)-L-prolinol (ou NPP),

le 3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxyde encore appelé POM,

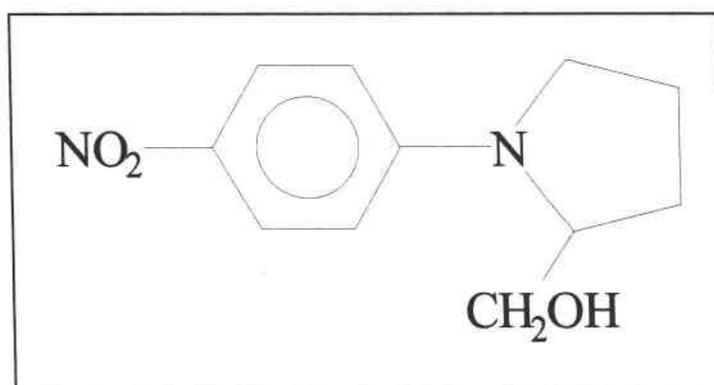
le N-(4-nitrophenyl)-N-méthylamino-aceto-nitril (NPAN)

et enfin le 4-méthoxy-4'-nitrostilbène ou MMOONS.

Ces composés sont des molécules push-pull (cf. chapitre I § III.2.2) nées de l'ingénierie cristalline. Nous allons les présenter brièvement dans la suite de ce paragraphe.

#### II.1.1 Le NPP

Le NPP [ 1 ] est un dérivé de la paranitroaniline, molécule étudiée de façon intensive en optique non-linéaire dans les années 1980-1990 [ 2 ]. Une molécule de NPP est représentée sur la figure ( III.1 ).



**Figure III.1** : Représentation d'une molécule de NPP ou N-(4-nitrophenyl)-L-prolinol.

Le NPP cristallise dans le système non centré monoclinique classe 2, de groupe ponctuel 2. Le tenseur de génération de seconde harmonique du NPP est le suivant :

$$[d] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{21} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{14} \end{bmatrix} \quad (\text{III.1})$$

Parmi ces coefficients, seuls trois sont non négligeables (cf. chapitre II § II.2.1.2) à 1,064 $\mu\text{m}$  :

$$\begin{cases} d_{21}=d_{16}= 84 \text{ pm / V} \\ d_{22}= 28 \text{ pm / V} \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Le NPP possède une structure dite optimisée. Cela signifie que l'orientation de la molécule au sein du cristal est telle que la contribution d'un ou de plusieurs coefficients non-linéaires (en l'occurrence le coefficient  $d_{21}$ ), intervenant dans des interactions quadratiques nécessitant l'accord de phase, est maximale. L'efficacité non-linéaire du NPP est donc très importante environ 100 fois supérieure à celle du niobate de lithium [ 3 ].

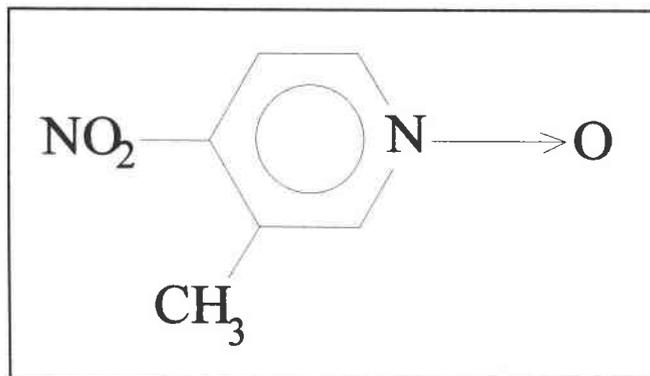
Des mesures réalisées par la méthode de Kurtz et Perry (cf. Chapitre I § IV.2) sur poudres calibrées de NPP ont montré des intensités de seconde harmonique environ 50 fois supérieures à l'intensité de l'urée (matériau organique utilisé comme référence).

En outre ce matériau possède une plage de transparence qui s'étend de 0.53 $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$  [ 1 ]. Le bon compromis transparence / non-linéarité fait du NPP un matériau de choix pour des applications non-linéaires. Le seul inconvénient de ce cristal réside dans sa fragilité mécanique et son faible seuil de dommage optique (environ 150 MW.cm<sup>-2</sup> pour 20 ns à 620 nm).

Malgré ce handicap, nous avons choisi le NPP comme matériau de référence pour cette étude.

## II.1.2 Le POM

Le POM (cf. figure ( III.2 )) est un des premiers matériaux nés de l'ingénierie cristalline. Sa découverte fait suite à de nombreux travaux de recherches portant sur la synthèse de molécules possédant un moment dipolaire à l'état fondamental quasi nul donc susceptibles de minimiser les interactions électrostatiques et de favoriser une cristallisation suivant une disposition non-centrosymétrique [ 4 ].



**Figure III.2** : 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxyle (POM).

Le POM cristallise dans le groupe ponctuel orthohombique 222. Son tenseur de génération de seconde harmonique est donné par [ 4 ] :

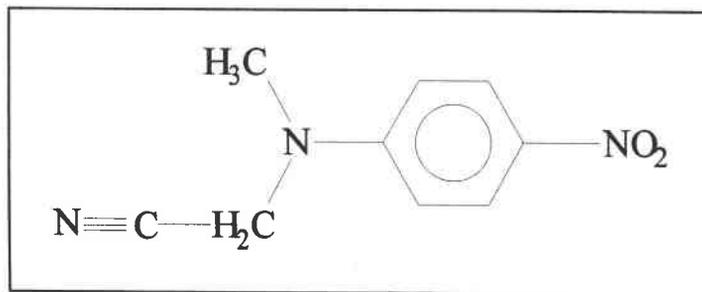
$$[d] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix} \quad (\text{III.3})$$

avec :  $d_{14} = 9,6 \text{ pm/V}$  à  $1,064\mu\text{m}$ . ( III.4 )

La structure du POM n'est pas optimisée comme celle du NPP mais néanmoins, ses coefficients non-linéaires ne sont pas négligeables.

### II.1.3 Le NPAN

Tout comme le NPP ou le POM, le NPAN (cf. figure III.3) est un dérivé de la nitroaniline. Toutefois sa synthèse est le résultat d'une toute autre démarche d'ingénierie cristalline. Dans ce cas précis, des groupements hautement polaires (les groupes cyano), indépendants du dipôle de transfert de charge, établissent entre eux de fortes liaisons dipolaires. Les parties hyperpolarisables des molécules peuvent alors s'orienter librement au sein du cristal et imposer une structure non-centrosymétrique [ 5 ].



**Figure III.3** : Représentation du NPAN (N-(4-nitrophenyl)-N-méthylamino-aceto-nitril)

La structure cristalline du NPAN est orthorhombique de groupe ponctuel  $mm2$ . Son tenseur de génération de seconde harmonique est :

$$[d] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{III.5})$$

La valeur des éléments de ce tenseur à  $1.064 \mu\text{m}$  est [ 5 ]:

$$\begin{cases} d_{15} = 6 \text{ pm / V} \\ d_{24} \approx 57 \text{ pm / V} \\ d_{33} = 27 \text{ pm / V} \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

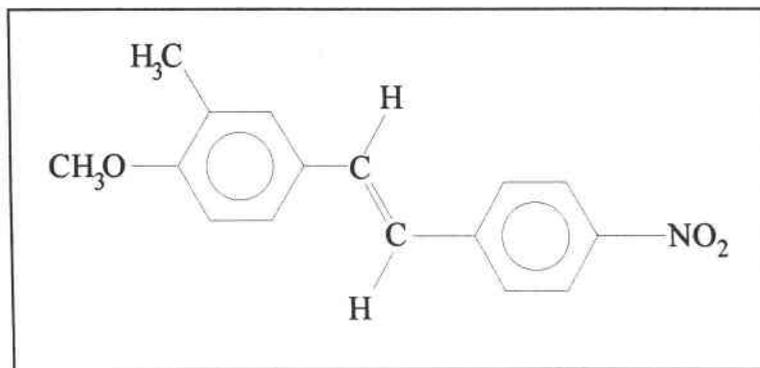
Le NPAN possède comme le NPP une structure optimisée. Des mesures réalisées par la méthode des poudres ont mis en évidence une intensité seconde harmonique environ 50 fois supérieure à celle de l'urée.

Toutefois ce matériau connaît des problèmes de croissance cristalline [ 6 ] qui limitent ses champs d'application en optique non-linéaire quadratique.

#### II.1.4 Le MMONS

Le 4-methoxy-4'-nitrostilbène ou MMONS est un cristal orthorhombique de groupe ponctuel  $mm2$  [ 7 ]. Son tenseur de génération de seconde harmonique est le même que celui du NPAN (relation ( III.3)). Les coefficients non négligeables du tenseur [d] à la longueur

d'onde de travail ( $1.064\mu\text{m}$ ) sont [ 6 ] : 
$$\begin{cases} d_{33} = 184 \text{ pm / V} \\ d_{32} = 41 \text{ pm / V} \end{cases} \quad (\text{III.7})$$



**Figure III.4** : Formule du 4-methoxy-4'-nitrostilbène (MMONS).

Des mesures réalisées par la méthode des poudres ont mis en évidence des intensités de seconde harmonique très importantes (plusieurs centaines de fois l'intensité de l'urée) [ 7 ]. Cependant, la structure du MMONS n'est pas optimisée et seule une faible partie de la non-linéarité de la molécule (28%) est utilisée dans des interactions quadratiques nécessitant l'accord de phase [ 8 ].

Le tableau ( III.1 ) résume quelques propriétés principales des matériaux cités ci-dessus.

Matériaux	Structure (groupe ponctuel)	Méthode de croissance	Domaine de transparence ( $\mu\text{m}$ )	Cristal accordable en phase	Référence
NPP	Monoclinique (2)	S,G,B,V	0,5 - 2	oui	[ 1 ]
POM	Orthorhombique (222)	S,G,V	0,5 - 2	oui	[ 3 ]
NPAN	Orthorhombique (mm2)	B	0,5 - 2	oui	[ 4 ] [ 5 ]
MMONS	Orthorhombique (mm2)	S	0,5 - 2	oui	[ 6 ]

**Tableau III.1** : Propriétés des matériaux organiques composant nos échantillons

Abréviations : méthodes de croissance : S: Solution, B: Bridgman, G: Gel, V: Phase vapeur

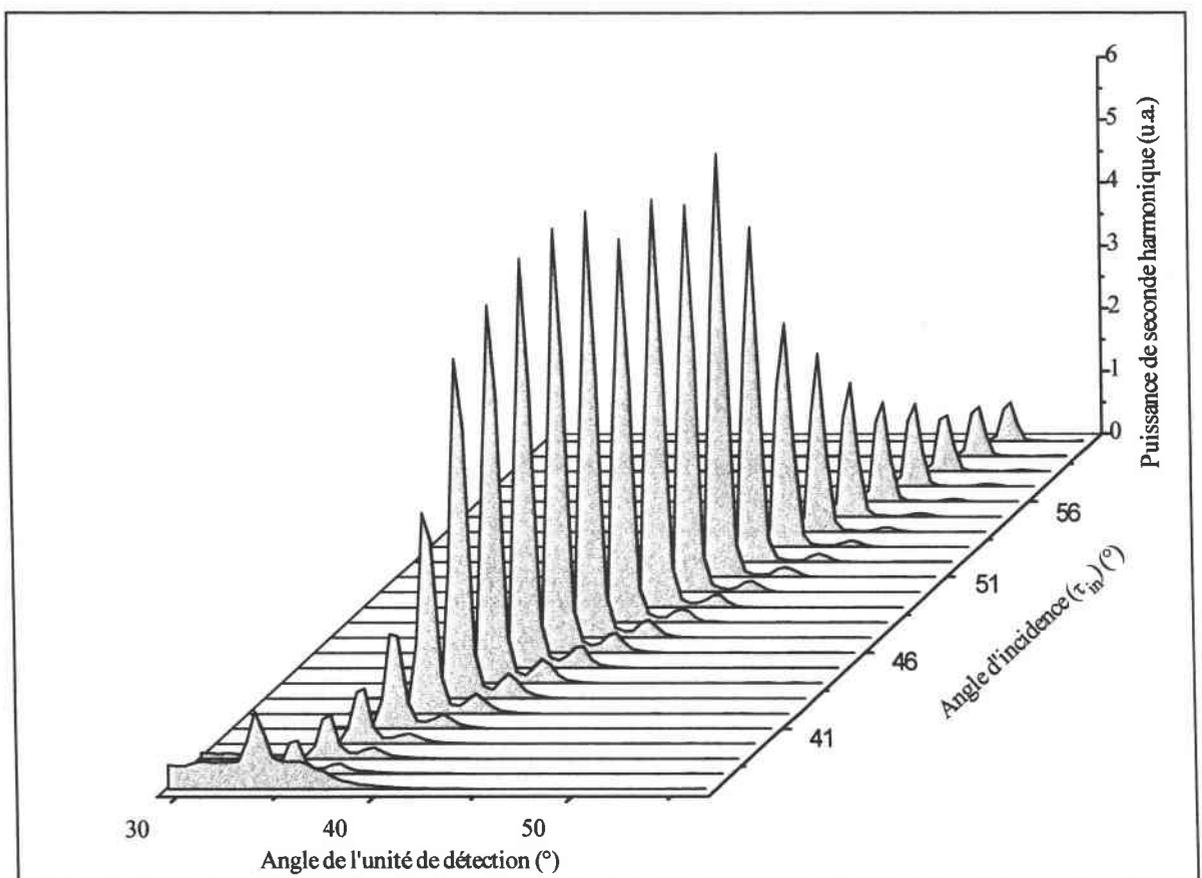
Après cette rapide présentation de nos échantillons, nous allons maintenant présenter les résultats obtenus grâce à la technique SHEW.

## II.2 Résultats expérimentaux

### II.2.1 Etude du NPP

Afin de contrôler le dispositif expérimental et en particulier les angles d'accord de phase donnés par la relation ( II.1 ) nous avons réalisé, avec nos poudres de référence (le NPP), les mesures suivantes :

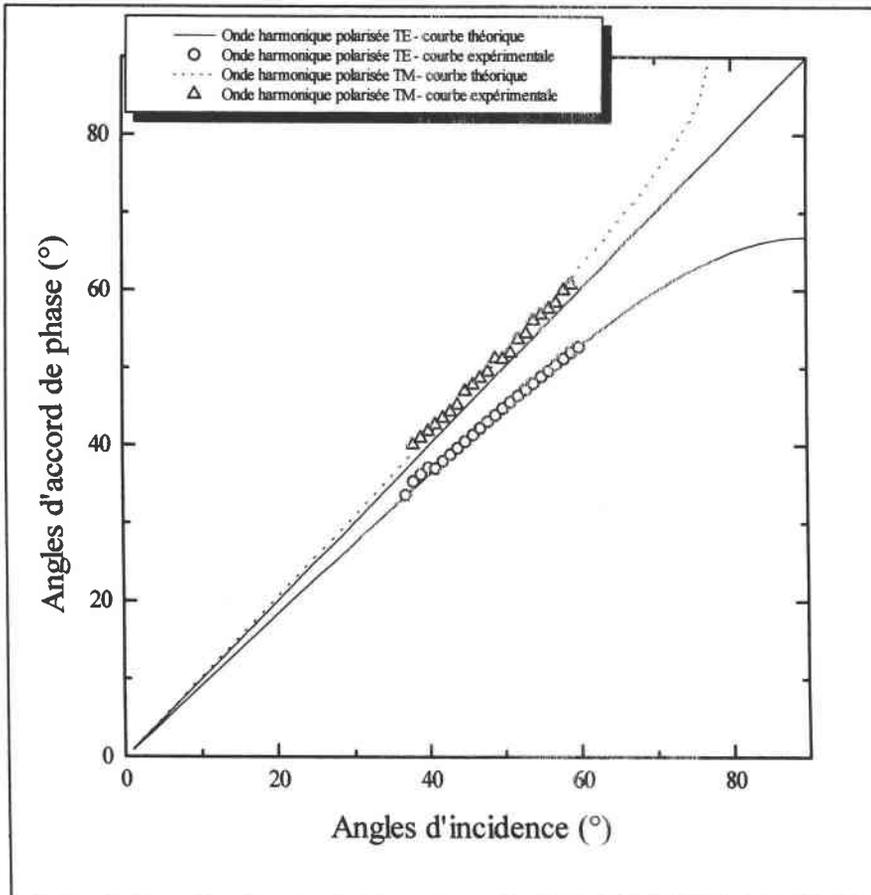
Nous avons placé le prisme à un angle d'incidence fixe (angle pour lequel il est possible d'observer un signal harmonique de surface). L'unité de détection a ensuite enregistré la puissance du faisceau harmonique réfléchi sur une vaste plage angulaire de détection ( $30^{\circ}$ - $60^{\circ}$ ). Le processus a été répété pour de nombreux angles d'incidence. Les enregistrements obtenus sont présentés sur la figure ( III.5 ). Deux pics sont observés pour chaque enregistrement. La présence de ce deuxième pic s'explique de la façon suivante : l'orientation aléatoire des poudres permet à une onde fondamentale polarisée TE de générer des ondes harmoniques polarisées TE et TM. En raison de la biréfringence du prisme, ces deux ondes harmoniques sont nettement séparées et l'onde polarisée TM donne naissance au second pic que l'on observe.



**Figure III.5 :** Puissance de seconde harmonique observée sur un échantillon de NPP pour différents angles d'incidence. Pour chaque angle d'incidence fixe, l'unité de détection enregistre la puissance sur une vaste plage angulaire ( $30^{\circ}$ - $60^{\circ}$ ).

La position de ces deux pics est comparée aux valeurs théoriques des angles d'accord de phase calculés à partir de la relation ( II.1 ) et des indices ordinaire et extraordinaire du prisme à 532 nm. Les résultats sont présentés sur la figure ( III.6 )

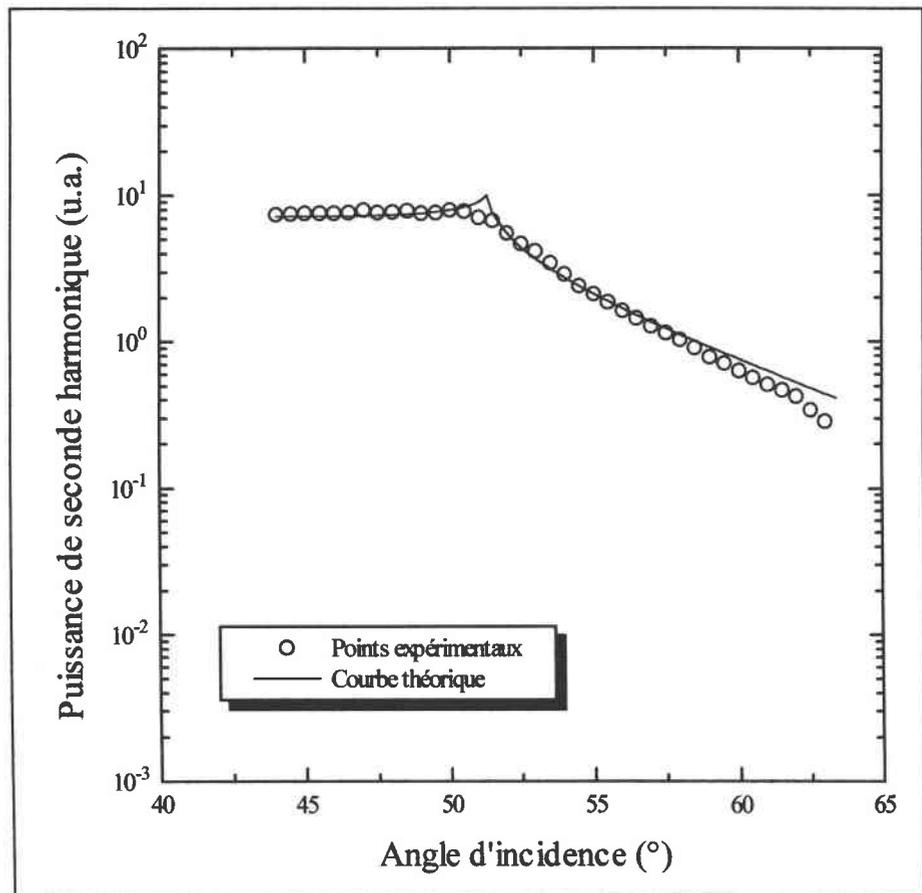
On note un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales. La position de l'unité de détection calculée par la relation ( II.1 ) correspond bien aux angles d'émergence du faisceau harmonique réfléchi.



**Figure III.6 :** Angles d'accord de phase : courbes théoriques et expérimentales.

Nous étant assurés du fonctionnement correct du dispositif de mesure, nous avons entrepris d'enregistrer la puissance du faisceau harmonique réfléchi en fonction de l'angle d'incidence, sur un échantillon de poudres de NPP (cf. figure III.7 ). La courbe théorique est tracée à l'aide des expressions de la puissance établies dans le chapitre II (cf. relation (II.16))

et ajustée aux points expérimentaux par la méthode des moindres carrés décrite dans ce même chapitre (cf. § IV.1 ).



**Figure III.7 :** Puissance du faisceau de seconde harmonique réfléchi, enregistrée en fonction de l'angle d'incidence sur un échantillon de NPP (matériau de référence).

Les résultats de l'ajustement des courbes théorique et expérimentale sont

$$\begin{cases} d_{eff} = 8,4 \pm 0,8 \text{ pm/V} \\ n_S^\omega = 1,897 \pm 0,009 \\ n_{SS}^{2\omega} = 2,138 \pm 0,005 \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Les indices de réfraction correspondent à un indice moyen des poudres que nous commenterons ultérieurement.

Il est important de rappeler que la puissance utilisée pour calculer la courbe théorique lors de l'ajustement est exprimée en fonction d'un coefficient de proportionnalité dépendant de paramètres expérimentaux (cf. chapitre II § II.2.1.1). Le coefficient non-linéaire effectif est donc également proportionnel à ce facteur multiplicatif. Pour cette raison et afin d'éliminer cette inconnue, nous allons effectuer des mesures relatives en calculant le rapport du coefficient non-linéaire effectif de chacun de nos échantillons et du coefficient non-linéaire effectif du NPP pris comme référence.

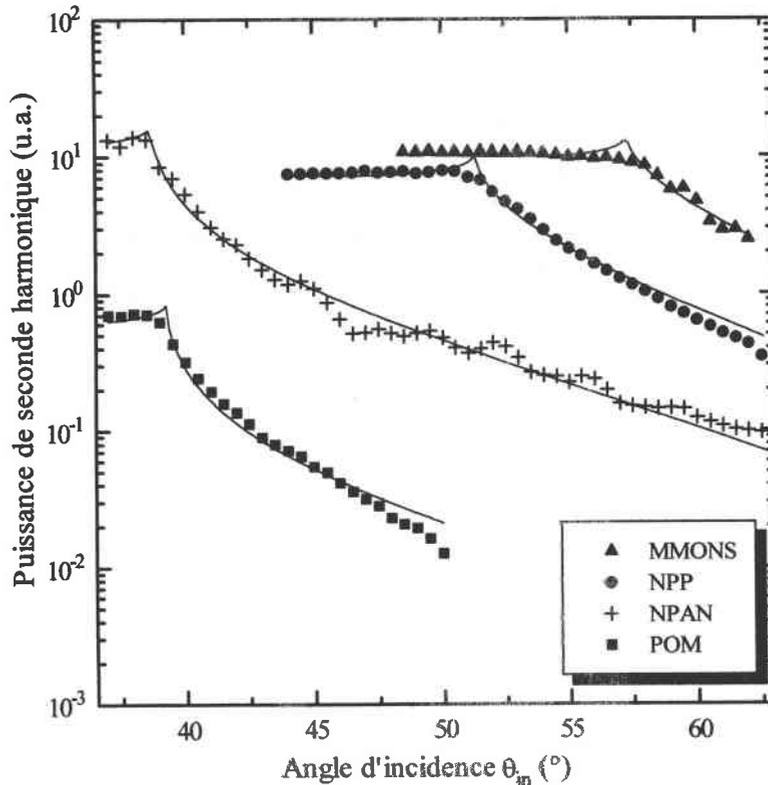
En outre, nous allons comparer nos résultats expérimentaux aux coefficients non-linéaires effectifs calculés à partir de la relation ( II.25 ) et des coefficients  $d_{ij}$ , mesurés sur un cristal massif et relevés dans la littérature.

Ces précisions étant apportées, nous pouvons aborder la caractérisation des différents matériaux.

## II.2.2 Le POM, le NPAN et le MMONS

Les enregistrements de la puissance de seconde harmonique, réalisés dans des conditions expérimentales identiques pour les autres échantillons, sont présentés sur la figure ( III.8 ).

On observe dans un premier temps un très large plateau (environ 10 degrés) pour le MMONS. Ce plateau est dû en réalité à une très grande dispersion des indices de réfraction du matériau ( cf. chapitre II § II.2.1.1). Pour le POM et le NPAN, dont les indices de réfraction à  $\omega$  et  $2\omega$  sont plus proches, le plateau est très réduit.



**Figure III.8 :** Puissance de seconde harmonique mesurée en fonction de l'angle d'incidence sur des échantillons de NPP, POM, NPAN et MMONS. Les courbes théoriques sont ajustées par la méthode des moindres carrés.

Les indices de réfraction et les coefficients non-linéaires, résultats des ajustements des différentes courbes, sont reportés dans le tableau ( III.3 ) et comparés aux valeurs de la littérature [ 1 ]-[ 7 ] et du tableau ( III.2 ).

On remarque d'après ces résultats que les indices de réfraction mesurés par la technique SHEW sont proches des valeurs relevées dans la littérature. Les poudres sont en général orientées de façon aléatoire et ne possèdent donc pas de direction privilégiée. Toutefois, on note d'après le tableau ( III.3 ) que ces indices de réfraction sont particulièrement proches des indices  $n_x$  de la littérature dans le cas du NPP et du POM et des indices  $n_z$  dans le cas du NPAN et du MMONS. Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante : les cristaux organiques présentent tous des plans de clivage qui dominent leur comportement mécanique. Lors d'une compression, les grains mis sous contrainte se clivent et les fragments s'orientent de telle manière à ce que l'orientation parallèle au plan de clivage soit la plus probable au voisinage des parois. Dans le cas du NPP par exemple, le plan de clivage contient

l'axe x. Ceci peut expliquer que l'indice mesuré par la SHEW est proche de  $n_x$ . Nous ne disposons pas d'informations précises sur les plans de clivage des autres matériaux mais un raisonnement analogue peut tout de même être envisagé et pourrait alors expliquer le comportement des indices mesurés par la SHEW. Il faut également mentionner que les matériaux organiques sont des matériaux relativement mous et par conséquent l'énergie nécessaire pour déformer leur structure n'est pas très élevée. Cela pourrait expliquer aussi la légère différence entre les indices mesurés par la SHEW et les valeurs de la littérature.

Poudres	Valeurs de la littérature				Résultats de la SHEW			
	$n_s^o$	$n_s^{2\omega}$	$d_{eff}$ (pm/V)	$\frac{d_{eff}(matériau)}{d_{eff}(NPP)}$	$n_s^o$ ( $\pm 0,009$ )	$n_s^{2\omega}$ ( $\pm 0,005$ )	$d_{eff} (\pm 10\%)$ (pm/V)	$\frac{d_{eff}(matériau)}{d_{eff}(NPP)}$
NPP	$n_x = 1,906$ $n_y = 1,830$ $n_z = 1,502$	$n_x = 2,262$ $n_y = 2,032$ $n_z = 1,503$	48,3	1	1,897	2,138	8,4	1
POM	$n_x = 1,704$ $n_y = 1,906$ $n_z = 1,632$	$n_x = 1,751$ $n_y = 1,999$ $n_z = 1,659$	5,6	0,12	1,651	1,734	1,2	0,14
NPAN	$n_x = 1,754$ $n_y = -$ $n_z = 1,598$	$n_x = 1,914$ $n_y = -$ $n_z = 1,716$	36,0	0,74	1,605	1,713	6,3	0,75
MMONS	$n_x = 1,530$ $n_y = 1,630$ $n_z = 1,961$	$n_x = 1,604$ $n_y = 1,770$ $n_z = 2,352$	78,3	1,62	1,994	2,306	12,2	1,45

**Tableau III.3** : Comparaison entre les résultats de la SHEW et les valeurs de la littérature concernant les indices de réfraction et le coefficient non-linéaire effectif de différents matériaux.

En ce qui concerne le coefficient non-linéaire effectif, les valeurs mesurées par la SHEW sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature.

Il faut également mentionner comme dans les cas des indices de réfraction, qu'une déformation de la structure des matériaux peut se produire lors de la compression des poudres et modifier leur non-linéarités.

Dans le cas du MMOONS, l'écart entre le coefficient mesuré par la SHEW et les valeurs de la littérature peut provenir de la largeur de la plage angulaire de détection du signal SHEW après la réflexion totale à  $2\omega$  bien trop étroite (cf. chapitre II § IV.2.3). Le dispositif expérimental au moment des mesures n'était en effet pas adapté pour des valeurs de l'angle d'incidence supérieur à  $65^\circ$  (c'est à dire pour des matériaux dont les indices de réfraction sont supérieurs à 2,4). Ce dispositif a été modifié depuis cette date et ce type de mesures est maintenant permis.

Compte tenu de ces remarques et des erreurs de mesure, les résultats de la SHEW sont en bon accord avec les valeurs de la littérature mesurées sur des monocristaux.

### II.3 Conclusion

Cette étude nous a permis de comparer les indices de réfraction et le coefficient non-linéaire d'un ensemble de matériaux organiques, mesurés par la technique SHEW avec des valeurs extraites de la littérature obtenues sur monocristaux par des techniques comme les franges de Maker [ 9 ] ou des mesures d'accord de phase [ 10 ].

Compte tenu des erreurs de mesure, les résultats obtenus par la SHEW sont en bon accord avec les valeurs de la littérature. Cette technique simple et rapide permet donc d'obtenir des résultats plus fiables que par la méthode des poudres de Kurtz et Perry. En outre, il n'est pas nécessaire de mettre en forme les matériaux avant de les caractériser (coupe, polissage) comme il est d'usage pour les techniques conventionnelles (accord de phase, franges de Maker). La SHEW apparaît donc comme un outil très prometteur pour la caractérisation de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire quadratique. Nous allons par conséquent

l'appliquer dans la suite de ce chapitre à un nouveau type de structures : les matériaux hybrides organo-minéraux.

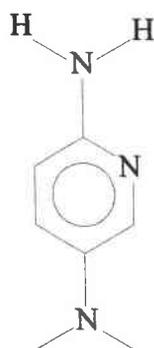
### III. Les matériaux hybrides organo-minéraux

#### III.1 Présentation des matériaux

Les poudres de cristaux hybrides organo-minéraux étudiées dans cette partie ont été synthétisées au Laboratoire de Cristallographie (CNRS), associé à l'Université J. Fourier de Grenoble par Messieurs Julien Zaccaro et Alain Ibanez [ 11 ].

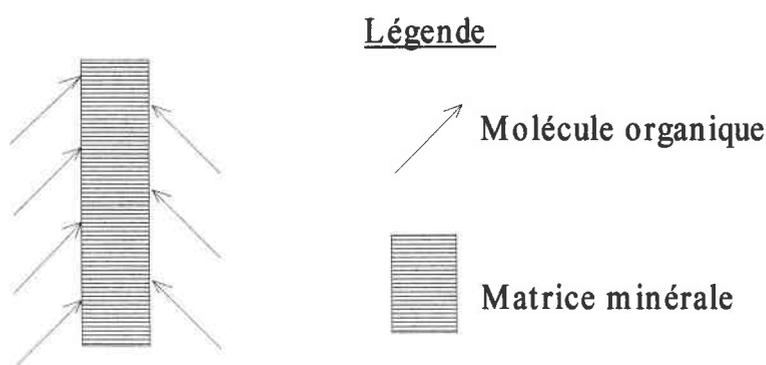
Ces dernières années, l'ingénierie cristalline, à l'origine des structures organiques étudiées précédemment, a permis en adoptant une autre démarche, la synthèse de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux. Ces matériaux sont composés de molécules organiques possédant une forte hyperpolarisabilité quadratique, greffées dans des matrices minérales hôtes. Ces matrices minérales favorisent en général la réalisation de structures non-centrosymétriques et permettent d'augmenter la stabilité et la solidité des cristaux obtenus (par rapport à leurs homologues organiques) [ 11 ].

Dans notre cas, la molécule organique est une molécule de 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP) représentée sur la figure ( III.9 ).



**Figure III.9 :** Molécule de 2-amino-5-nitropyridine (2A5NP).

La molécule 2A5NP se greffe sur le réseau cristallin en adoptant une orientation dite en arêtes de poisson (cf. figure ( III.10 ) ) qui conduit à un arrangement global non-centro-symétrique au sein du cristal [ 12 ].



**Figure III.10** : Disposition en arêtes de poisson des molécules organiques dans le réseau minéral.

Les structures hybrides, organiques-inorganiques sont synthétisées en plaçant la molécule 2A5NP dans une solution acide ( $\text{pH} < 2$ ). Cette molécule organique capte alors un proton sur sa fonction pyridine qui conduit à la formation de sels de dihydrogénophosphate (2A5NPDP) ou dihydrogéoarséniate lorsque les solutions acides sont respectivement de l'acide orthophosphorique et de l'acide arsénique.

Les matériaux obtenus présentent des structures orthorhombiques de groupe ponctuel  $mm2$  [ 11 ]. Pour ce type de composés, l'orientation de la molécule organique au sein du cristal n'est pas optimale (cf. chapitre III § II.1.1) et le transfert des propriétés non-linéaires microscopiques au niveau macroscopique est limité. Cependant, des tests sur poudres (méthode de Kurtz et Perry) ont montré une efficacité de génération de seconde harmonique non négligeable [ 11 ]. En outre, des mesures d'accord de phase réalisées dans des monocristaux de 2A5NPDP et 2A5NPDA ont révélé des coefficients  $d_{15}$  et  $d_{24}$  comparables à ceux de matériaux bien connus en optique non-linéaire comme le BBO [ 13 ] ou le LBO [ 14 ].

Parce qu'ils présentent un bon compromis transparence - efficacité - stabilité, ces cristaux sont déjà intégrés dans des applications d'optique non-linéaire de laboratoire. Le cristal 2A5NPDP par exemple est utilisé dans un dispositif d'Oscillation Paramétrique Optique (OPO) [ 15 ].

Les matériaux hybrides présentent la particularité très intéressante de pouvoir former de nombreux composés différents par simple substitution de la partie minérale. Cette partie minérale peut du reste contribuer, comme la molécule organique, aux non-linéarités du matériau.

L'objectif de notre travail est de caractériser les non-linéarités d'un ensemble de composés de la série des sels de 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogénophosphate-arséniate ( $2A5NPDP_{(1-x)}As_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )) pour lesquels la composition de la matrice minérale a été modifiée. L'évolution des non-linéarités (coefficient non-linéaire effectif) en fonction de la composition de la matrice minérale nous permettra d'évaluer la contribution et l'influence de la partie minérale sur ces non-linéarités.

### III.2 Résultats expérimentaux

Les échantillons de poudres de la série  $2A5NPDP_{(1-x)}As_x$  sont au nombre de sept et correspondent à des proportions de 0; 10; 27; 38; 62; 78 et 100% d'arséniate dans la matrice minérale.

La puissance de seconde harmonique a été enregistrée par notre technique sur chacun des échantillons énumérés ci-dessus. la figure ( III.11 ) présente la puissance de seconde harmonique enregistrée sur les échantillons de 2A5NPDP (figure III.11 (a)) et 2A5NPDAAs (figure III.11 (b)) et sur le reste de la série (figure III.11 (c)).

Les indices de réfraction et le coefficient non-linéaire effectif de chacun des échantillons obtenus après ajustement des courbes théoriques et expérimentales sont reportés dans le tableau ( III.4 ).

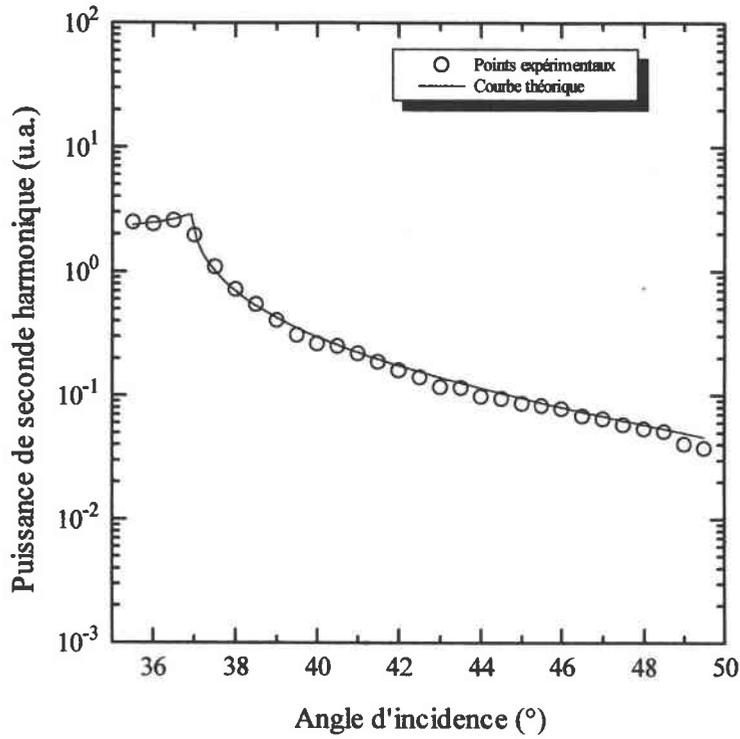


Figure III.11 (a) : Puissance de seconde harmonique enregistrée sur 2A5NPDP.

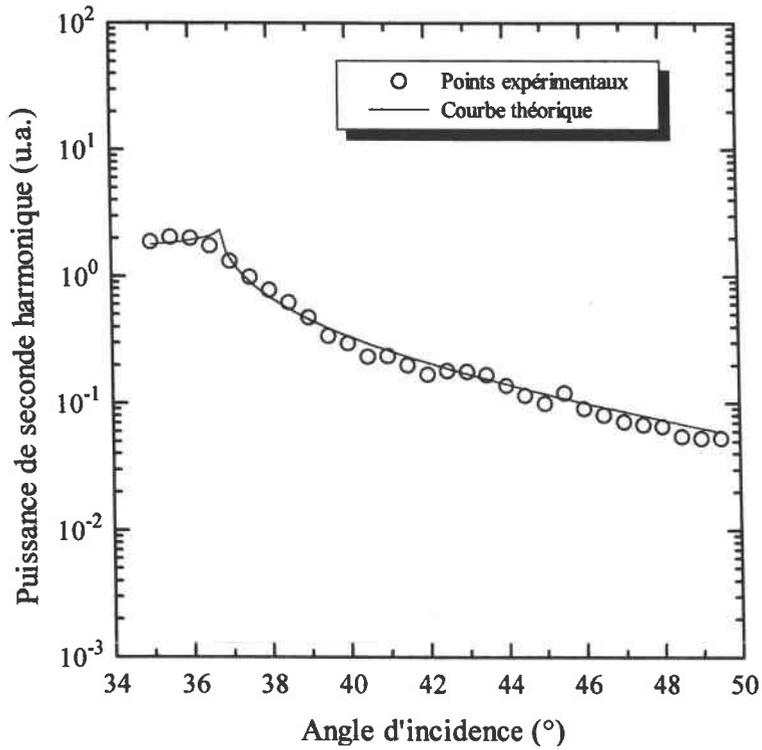


Figure III.11 (b) : Puissance de seconde harmonique enregistrée sur 2A5NPDA.

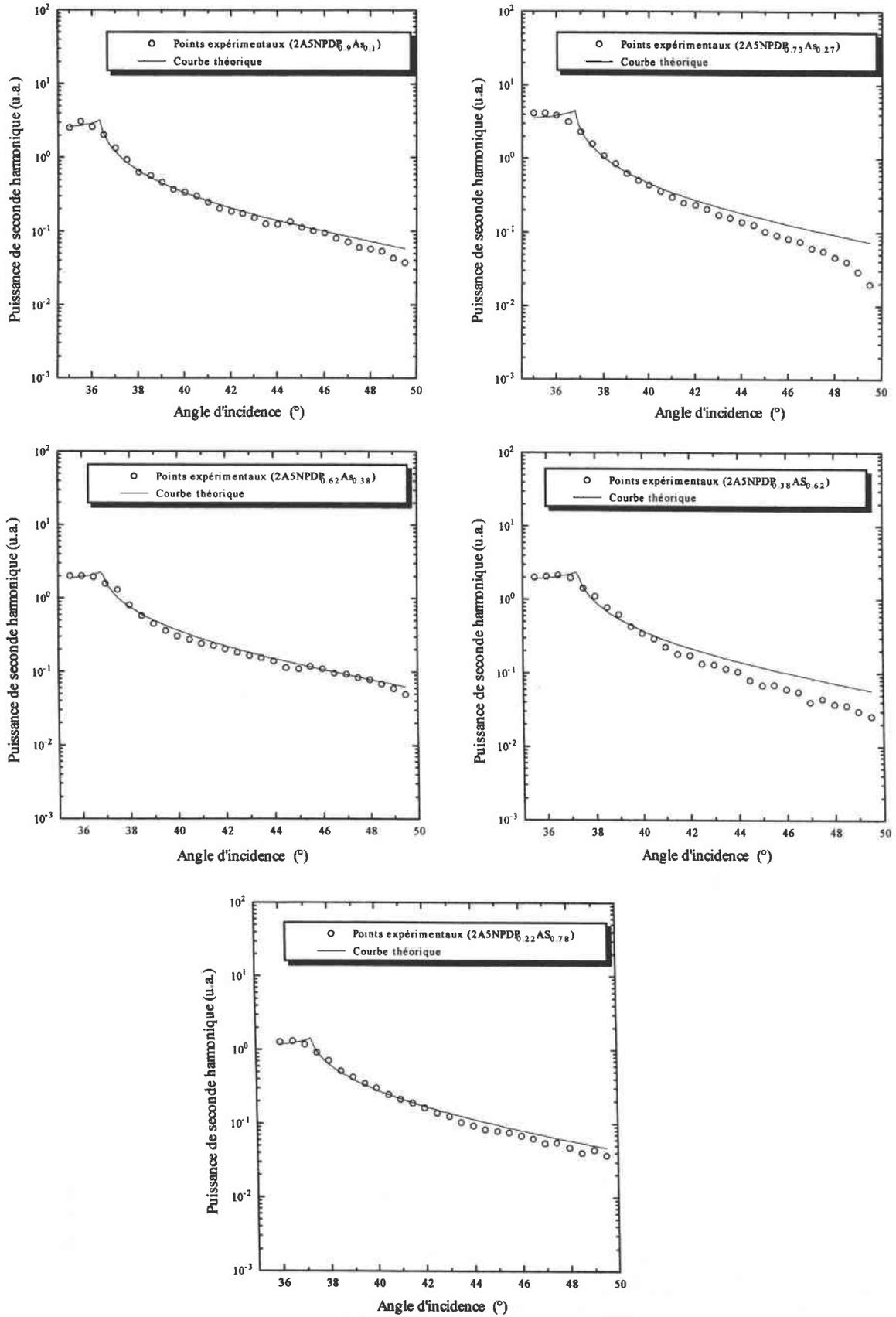


Figure III.11.c : Puissance de seconde harmonique enregistrée sur les sels de  $2A5NPDP_{(1-x)}As_{(x)}$

	2A2NPD P	2A5NPD P <sub>0,9</sub> As <sub>0,1</sub>	2A5NPD P <sub>0,73</sub> As <sub>0,27</sub>	2A5NPD P <sub>0,62</sub> As <sub>0,38</sub>	2A5NPD P <sub>0,38</sub> As <sub>0,62</sub>	2A5NPD P <sub>0,22</sub> As <sub>0,78</sub>	2A5NPD AS
$n_s^{\omega}$ ( $\pm 0,009$ )	1,575	1,535	1,566	1,515	1,555	1,510	1,513
$n_s^{2\omega}$ ( $\pm 0,005$ )	1,646	1,645	1,641	1,644	1,650	1,660	1,660
$d_{\text{eff}}$ ( $\pm 10\%$ )	2,3	2,5	2,7	2,6	2,4	2,3	2,6

**Tableau III.4** : Evolution des indices de réfraction et coefficient non-linéaire effectif en fonction de la composition de la matrice minérale.

Au vu de ces résultats, une première constatation s'impose. Les indices de réfraction à la fréquence fondamentale connaissent de fortes variations aléatoires alors qu'à la fréquence harmonique (à partir de  $x=0,27$ ), leur valeur semble suivre une progression régulière. Ces variations aléatoires ne doivent pas être attribuées au changement de composition de la matrice mais essentiellement à un problème d'ajustement. En effet, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II (cf. § II.2.1.1), la détermination des indices de réfraction repose sur la connaissance des angles de réflexion totale. Or, dans le cas des matériaux organo-minéraux, la puissance de seconde harmonique générée par accord de phase, juste avant la réflexion totale est très intense, et environ du même ordre de grandeur que la puissance du signal SHEW juste après cette réflexion totale. Il est donc particulièrement difficile de déterminer avec précision l'angle à partir duquel se produit ce phénomène de réflexion totale. Les indices à la fréquence fondamentale manquent par conséquent d'exactitude. En revanche, dans le cas du faisceau harmonique, la réflexion totale est bien visible et l'angle correspondant facilement mesurable. Les indices de réfraction sont par conséquent mesurés avec précision.

Si l'on ne considère que les indices de réfraction à la fréquence harmonique, compte tenu des erreurs commises sur la détermination de ces indices, les résultats laissent entrevoir une variation en fonction de composition de la matrice minérale. Il est important de mentionner que cette variation existe. Zaccaro l'a quantifiée [11] en mesurant sur des cristaux massifs, par la méthode du minimum de déviation et pour les différentes compositions de la matrice, les indices de réfraction correspondants. Cette variation est donnée par :

Pour  $\lambda=0,532 \mu\text{m}$

$$n_x=1,645+1,80 \times 10^{-4} \times C_{As}$$

$$n_y=1,666+1,67 \times 10^{-4} \times C_{As}$$

$$n_z=1,787+1,36 \times 10^{-4} \times C_{As}$$

Pour  $\lambda=1,064 \mu\text{m}$

$$n_x=1,583+1,54 \times 10^{-4} \times C_{As}$$

$$n_y=1,625+1,32 \times 10^{-4} \times C_{As}$$

$$n_x=1,702+1,32 \times 10^{-4} \times C_{As}$$

où  $C_{As}$  est la composition de la matrice minérale en % d'arséniate ( $0 \leq C_{As} \leq 100$ ).

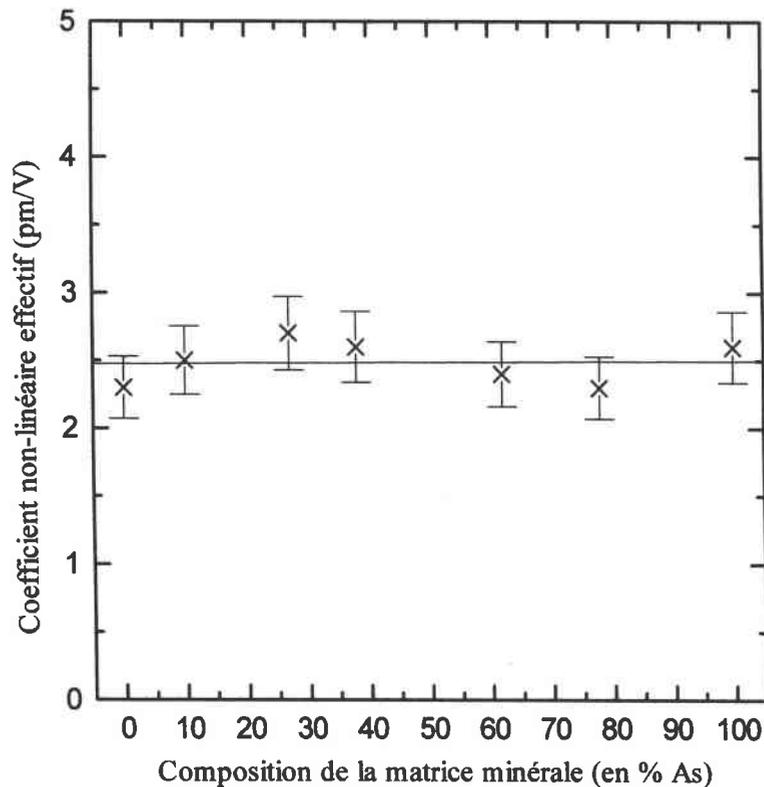
Si l'on se réfère aux résultats de J. Zaccaro, les indices de réfraction mesurés par la SHEW semblent proches de la valeur  $n_x$ . Le tableau ( III.5 ) présente une comparaison entre les valeurs de  $n_x$  et les indices de réfraction mesurés par la SHEW.

	2A2NPD P	2A5NPD P <sub>0,9</sub> As <sub>0,1</sub>	2A5NPD P <sub>0,73</sub> As <sub>0,27</sub>	2A5NPD P <sub>0,62</sub> As <sub>0,38</sub>	2A5NPD P <sub>0,38</sub> As <sub>0,62</sub>	2A5NPD P <sub>0,22</sub> As <sub>0,78</sub>	2A5NPD AS
$n_x$ (réf [ 11 ])	1,645	1,647	1,650	1,652	1,656	1,659	1,663
$n_s^{2\omega}$ (SHEW)	1,646	1,645	1,641	1,644	1,650	1,660	1,660
$\Delta n = n_x - n_s^{2\omega}$	$-1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$9 \times 10^{-3}$	$8 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-3}$	$-1 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-3}$

**Tableau III.5 :** Comparaison entre les indices de réfraction de 2A5NPDP<sub>(1-x)As<sub>x</sub></sub> à 0,532  $\mu\text{m}$  de la référence [ 11 ] et mesurés par la technique SHEW.

Pour deux concentrations ( $2A5NPDP_{0.73}As_{0.27}$  et  $2A5NPDP_{0.62}As_{0.38}$ ) des écarts importants sont observés entre les résultats expérimentaux et les valeurs de la littérature (réf. [ 11 ]). Ces écarts peuvent être attribués à un réglage imprécis du zéro du montage (chapitre II, § IV.2.1.1). Néanmoins il ne faut pas non plus négliger l'incertitude associée à la mesure des indices de réfraction par la méthode du minimum de déviation que J. Zaccaro estime à  $5 \times 10^{-3}$ . Dans l'ensemble, les indices de réfractons mesurés par la SHEW sont en bon accord avec l'indice  $n_x$  mesuré par la méthode du minimum de déviation.

En ce qui concerne le coefficient non-linéaire effectif, les valeurs présentées dans le tableau (III.4) sont reportées sur la figure ( III.12 ).



**Figure III.12 :** Evolution du coefficient non-linéaire effectif en fonction de la composition de la matrice minérale.

On constate d'après la figure ( III.12 ) que la valeur de  $d_{\text{eff}}$  est pratiquement constante (aux erreurs de mesures près) quelle que soit la composition de la matrice minérale. Cela nous a conduit à réaliser un ajustement par une régression linéaire des différents points

expérimentaux. De cette manière nous avons déterminé un coefficient non-linéaire effectif de l'ensemble de la série  $2A5NPDP_{(1-x)As_x}$ . La valeur de ce coefficient est :

$$d_{eff} = 2,47 \pm 0,2 \text{ pm/V}$$

Si l'on compare cette valeur au coefficient non-linéaire du NPP de la littérature rapporté au coefficient de ce même matériau mesuré par la SHEW (cf. chapitre III § II.2.2), on obtient :

$$d_{eff}^{2A5NPDP_{(1-x)As_x}} = \frac{2,47 \times 48,3}{8,4} = 14,2 \pm 1,1 \text{ pm/V}$$

Pour l'ensemble de la série  $2A5NPDP_{(1-x)As_x}$  le coefficient non-linéaire effectif est donc constant. Nous n'avons décelé aucune variation de ce coefficient due à la modification de la matrice. Ces résultats viennent corroborer ceux de J. Zaccaro [ 11 ] obtenus par des mesures d'accord de phase sur monocristaux.

A ce stade de notre étude, un point particulièrement intéressant mérite d'être mentionné. Les mesures réalisées par accord de phase sur monocristaux de  $2A5NPDP$  [ 11 ], [ 15 ]-[ 18 ] ne permettent pas de déterminer le coefficient  $d_{33}$ . A notre connaissance les seules mesures existantes de ce coefficient ( $d_{33}=12 \text{ pm/V}$ ) ont été réalisées par Kotler et al. [ 16 ] en utilisant les franges de Maker.

Nous allons à présent calculer ce coefficient.

Pour cela, on recherche l'expression du coefficient non-linéaire effectif (cf. équation ( II.24 )) pour un cristal orthorhombique de groupe ponctuel ( $mm2$ ) :

$$d_{eff}^2 = \frac{1}{7} d_{33}^2 + \frac{6}{35} d_{33} (d_{31} + d_{32}) + \frac{9}{35} (d_{15}^2 + d_{24}^2) + \frac{6}{35} (d_{15} \times d_{32}) \quad (\text{III.9})$$

Si l'on applique les considérations de symétrie de Kleinman (cf. chapitre I § II.1),

$$d_{31} = d_{15} \text{ et } d_{32} = d_{24} \quad (\text{II.10})$$

la résolution de l'équation ( III.9 ) conduit à deux expressions pour  $d_{33}$  :

$$d_{33}^+ = \frac{7}{2} \left\{ \frac{6}{35} (d_{15} + d_{24}) + \left( \left[ \frac{6}{35} (d_{15} + d_{24}) \right]^2 - \frac{4}{7} \left[ \frac{9}{35} (d_{15}^2 + d_{24}^2) + \frac{12}{35} (d_{15} \times d_{24}) - d_{\text{eff}}^2 \right] \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$d_{33}^- = \frac{7}{2} \left\{ \frac{6}{35} (d_{15} + d_{24}) - \left( \left[ \frac{6}{35} (d_{15} + d_{24}) \right]^2 - \frac{4}{7} \left[ \frac{9}{35} (d_{15}^2 + d_{24}^2) + \frac{12}{35} (d_{15} \times d_{24}) - d_{\text{eff}}^2 \right] \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

( III.11 )

Pour calculer  $d_{33}$ , connaissant  $d_{\text{eff}}$  mesuré par la SHEW, nous devons disposer des valeurs de  $d_{15}$  et  $d_{24}$ . Les valeurs de ces coefficients données dans la littérature sont reportées dans le tableau ( III.6 ).

A l'exception de la réf. [ 16 ] pour laquelle les mesures ont été réalisées par la technique des franges de Maker à 1,064  $\mu\text{m}$ , dans les autres cas les coefficients  $d_{15}$  et  $d_{24}$  ont été mesurés à 1,074  $\mu\text{m}$  et 1,118  $\mu\text{m}$  par accord de phase. Ces longueurs d'onde étant proches de notre longueur d'onde de mesure (1,064  $\mu\text{m}$ ) on peut considérer que la valeur des coefficients  $d_{15}$  et  $d_{24}$  à 1,064  $\mu\text{m}$  est sensiblement la même qu'à 1,074  $\mu\text{m}$  et 1,118  $\mu\text{m}$ .

Coefficient non-linéaire (pm/V)	Réf. [ 11 ]	Réf. [ 16 ] <sup>(a)</sup>	Réf. [ 17 ]	Réf. [ 18 ]
$ d_{15}(1,064\mu\text{m}) $	1,7	3,5	2,0	7,4
$ d_{24}(1,118\mu\text{m}) $	0,91	0,50	0,39	1,2

**Tableau III.6** : Coefficients non-linéaires du 2A5NPDP.

(a) : valeurs mesurées à 1,064  $\mu\text{m}$ .

Les coefficients présentés dans le tableau ( III.6 ) ont sensiblement les mêmes valeurs à l'exception de ceux mesurés par Horiuchi (réf [ 18 ]) qui sont de loin les plus élevés.

Nous utiliserons pour notre calcul, les mesures de J.P. Feve [ 17 ] qui semblent être les plus précises. Les valeurs de ces coefficients sont des valeurs absolues, par conséquent dans le calcul du coefficient  $d_{33}$  il faut distinguer plusieurs situations correspondant à des coefficients  $d_{15}$  et  $d_{24}$  de mêmes signes ou de signes opposés. (cf. tableau ( III.7 )).

	$d_{15} < 0 ; d_{24} < 0$	$d_{15} > 0 ; d_{24} > 0$	$d_{15} < 0 ; d_{24} > 0$	$d_{15} > 0 ; d_{24} < 0$
$d_{33}^+$ (pm/V)	36,0	38,9	36,5	38,5
$d_{33}^-$ (pm/V)	-38,9	-36,0	-38,5	-36,5

**Tableau III.7 :** Coefficients  $d_{33}$  calculés à l'aide des relations ( III.11 ), des coefficients  $d_{15}$  et  $d_{24}$  extraits de la référence [ 17 ] et du coefficient non-linéaire effectif mesuré par la SHEW.

Les mesures réalisées jusqu'à présent sur le 2A5NPDP n'ont pas permis de déterminer le signe des coefficients  $d_{15}$  et  $d_{24}$ . Cependant les différentes situations étudiées dans le tableau ( III.7 ) montrent que le signe de  $d_{15}$  et  $d_{24}$  n'a qu'une influence minimale sur la valeur absolue de  $d_{33}$ . Dans ces conditions la valeur moyenne absolue de ce coefficient peut être estimée à :

$$|d_{33}| = 37,5 \text{ pm/V}$$

Cette valeur est trois fois plus importante que la valeur du même coefficient mesurée par Kotler et al.(réf [ 16 ]) à  $1,340 \mu\text{m}$  mais elle semble plus en rapport avec les prédictions de cet auteur qui d'un point de vue théorique estime que  $d_{33} = 87 \pm 4 \text{ pm/V}$ .

## IV. Conclusion

Dans cette étude nous avons présenté l'étude effectuée sur la caractérisation des non-linéarités de poudres organiques ( NPP, POM, NPAN, MMONS), en utilisant la technique SHEW. Les nouveaux résultats obtenus sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature et mesurés sur monocristaux par d'autres techniques. Cette étude montre donc que la technique SHEW permet d'obtenir des résultats aussi fiables et précis que ceux obtenus sur monocristaux.

Nous avons également utilisé la technique SHEW pour la caractérisation de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire : les matériaux hybrides organo-minéraux. Les mesures réalisées sur un ensemble d'échantillons de  $2A_5NPDP_{(1-x)}As_x$  possédant une même molécule organique greffée sur des matrices minérales de composition différente ont permis plusieurs constatations :

Nous nous sommes aperçus dans un premier temps que la composition chimique de la matrice minérale influençait les propriétés optiques linéaires du matériau. Les indices de réfraction de celui-ci varient en fonction du pourcentage d'arséniate contenu dans la matrice.

Par contre, nous n'avons observé aucune modification des propriétés optiques non-linéaires du matériau suite au changement de composition de cette matrice.

En outre, grâce au coefficient non-linéaire effectif mesuré par la SHEW sur un échantillon de  $2A_5NPDP$  nous avons calculé le coefficient  $d_{33}$  de ce matériau pour lequel, à notre connaissance, peu de mesures existent.

Nous allons dans le prochain chapitre évoquer la caractérisation de cristaux massifs par la technique SHEW.

## V. Références :

- [ 1 ] J. Zyss, J.F. Nicoud et M. Coquillay,  
J. Chem. Phys., **81**, 4160, (1984).
  
- [ 2 ] J. Zyss,  
J. Non-Cryst. Sol., **47**, 211, (1982).
  
- [ 3 ] J. Zyss, I. Ledoux,  
L'écho des RECHERCHES, **127**, 19, (1987).
  
- [ 4 ] J. Zyss, D.S. Chemla, J.F. Nicoud,  
J. Chem. Phys., **74**, 4800, (1981).
  
- [ 5 ] P.V. Vidakovic, M. Coquillay et F. Salin,  
J. Opt. Soc. Am. B, **4**, 988, (1987).
  
- [ 6 ] P.V. Vidakovic  
Nonlinear Optics, **4**, 253, (1993).
  
- [ 7 ] J.D. Bierlein, L.K. Cheng, Y. Wang et W. Tam,  
Appl. Phys. Lett., **56**, 423, (1990).
  
- [ 8 ] Optoélectronique moléculaire,  
Observatoire Français des Techniques Avancées, MASSON, (1993).
  
- [ 9 ] J. Jerphagnon, S.K. Kurtz,  
J. Appl. Phys., **41**, 1667, (1970).
  
- [ 10 ] J. A. Giordmaine,  
Phys. Rev. Lett, **8**, 19, (1962).

- [ 11 ] J. Zaccaro,  
« Cristallogénèse et caractérisations de la solution solide dihydrogénophosphate-arséniate de 2-amino-5-nitropyridinium, cristaux organo-minéraux pour l'optique non-linéaire », thèse de l'université J. Fourier, Grenoble I, (1998).
- [ 12 ] J. Pécaut,  
« Ingénierie cristalline de matériaux organo-minéraux pour l'optique non-linéaire quadratique », thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, (1994).
- [ 13 ] R.C. Ekaradt, H. Masuda, Y.X. Fan, R. Byer,  
IEEE J. Quant. Elec., **26**, 922, (1990).
- [ 14 ] P.F. Bordui, M.M. Fejer,  
Ann. Rev. Mater. Sci., **23**, 321, (1993).
- [ 15 ] S. Khodja,  
« Interactions paramétriques optiques dans les cristaux organiques et organo-minéraux », thèse de l'Ecole Polytechnique, (1995).
- [ 16 ] Z. Kotler, R. Hierle, D. Josse, J. Zyss et R. Masse,  
J. Opt. Soc. Am. B, **9**, 534, (1992).
- [ 17 ] J.P. Feve, B. Boulanger, I. Rousseau, G. Marnier, J. Zaccaro et A. Ibanez,  
à paraître.
- [ 18 ] N. Horiuchi, F. Lefauchaux, M.C. Robert, D. Josse, S. Khodja et J. Zyss,  
J. Crystal Growth, **147**, 361, (1995).

# Résultats expérimentaux : Etude des cristaux non-linéaires

<b>I. INTRODUCTION.....</b>	<b>134</b>
<b>II. CARACTERISATION DES COEFFICIENTS NON-LINEAIRES DE CRISTAUX MASSIFS .....</b>	<b>135</b>
II.1 PRESENTATION DES ECHANTILLONS.....	135
II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	137
II.2.1 <i>Influence du contact optique</i> .....	138
II.2.2 <i>Mesure du coefficient <math>d_{33}</math> du Niobate de Lithium</i> .....	141
II.3 CONCLUSION.....	141
<b>III. MESURE DES NON-LINEARITES DE STRUCTURES GUIDANTES.....</b>	<b>142</b>
III.1 LES GUIDES D'ONDE PLANS : RAPPELS.....	142
III.2 PRESENTATION DES ECHANTILLONS .....	144
III.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX .....	144
III.3.1 <i>Caractérisation optique linéaire des guides d'onde</i> .....	144
III.3.2 <i>Caractérisation optique non-linéaire</i> .....	148
III.3.2.1 Le guide LN:H <sup>+</sup> .....	148
III.3.2.2 Le guide LN:He <sup>+</sup> .....	151
III.4 CONCLUSION.....	153
<b>IV. REFERENCES :.....</b>	<b>154</b>

## I. Introduction

La conversion de fréquence dans les cristaux non-linéaires et plus particulièrement la génération de seconde harmonique a suscité beaucoup d'intérêts ces dernières années. Elle apparaît en effet comme un moyen simple et efficace pour réaliser notamment, de nouvelles sources laser compactes [ 1 ]. De nombreux travaux de recherche ont donc porté sur la synthèse et la caractérisation de matériaux possédant des non-linéarités quadratiques importantes, condition sine qua non pour concevoir des dispositifs de doublage de fréquence possédant de fortes efficacité de conversion.

Les non-linéarités quadratiques des matériaux et plus particulièrement les coefficients non-linéaires sont habituellement mesurés par la méthode des franges de Maker [ 2 ], [ 3 ]. Le principe de cette technique repose sur l'étude des interférences créées par les ondes de seconde harmonique générées lors de la propagation de l'onde fondamentale dans le cristal.

Toutefois, il est possible de mesurer ces coefficients non-linéaires en utilisant la génération de seconde harmonique par réflexion. Laurell et al. ont par exemple utilisé cette technique pour mesurer les non-linéarités de guides d'onde fabriqués par échange ionique[ 4 ].

Plus récemment Kato et al. ont mesuré les coefficients non-linéaires d'une lame de quartz par la technique SHEW [ 5 ] et démontré ainsi l'intérêt de cette technique pour ce type de caractérisation.

Dans le cadre de cette étude, nous allons, dans un premier temps, faire usage de la technique SHEW pour mesurer des coefficients non-linéaires de cristaux uniaxes de Niobate de Lithium ( $\text{LiNbO}_3$  ou LN). Puis, dans une seconde partie, nous l'utiliserons pour étudier, par une mesure des non-linéarités, les effets liés à l'implantation ionique lors de la réalisation de guide d'onde par implantation d'ions légers dans des cristaux de Niobate de Lithium.

## II. Caractérisation des coefficients non-linéaires de cristaux massifs

### II.1 Présentation des échantillons

Le Niobate de Lithium est un matériau très répandu en optique non-linéaire et dont les propriétés optiques linéaires et non-linéaires sont bien connues. Pour cette raison nous avons choisi des échantillons de Niobate de Lithium. Les résultats obtenus par la technique SHEW sur ces échantillons pourront être comparés facilement avec les valeurs de la littérature.

Les échantillons étudiés dans ce chapitre sont des cristaux Y-cut (cf. figure ( IV.1 )) de Niobate de Lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ). Ce matériau est ferroélectrique, uniaxe négatif ( $n_e < n_o$ ). Il cristallise dans le système trigonal de groupe ponctuel  $3m$  [ 6 ]. Son tenseur de génération de seconde harmonique est donné (lorsque la symétrie de Kleinman s'applique) par :

$$[d] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & -d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.1})$$

$$\text{avec [ 4 ] : } \begin{cases} |d_{15}| = |d_{31}| = 4,3 \text{ pm/V} \\ |d_{22}| = 2,1 \text{ pm/V} \\ |d_{33}| = 27 \text{ pm/V} \end{cases}$$

En raison de son domaine de transparence très important ( $0,35\mu\text{-}5\mu\text{m}$  [ 6 ]) et de ses forts coefficients non-linéaires, le  $\text{LiNbO}_3$  est utilisé dans de nombreux systèmes optiques. Il est par exemple commercialisé depuis une quinzaine d'années dans un Oscillateur paramétrique Optique [ 7 ].

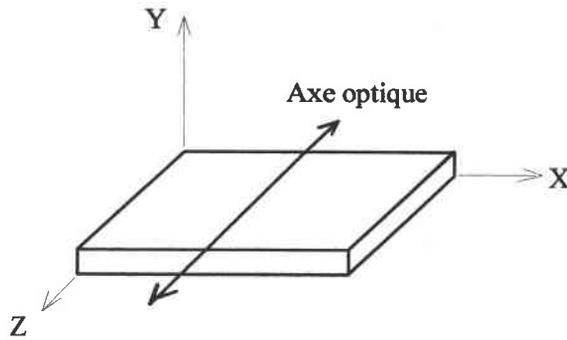


Figure IV.1 : Coupe Y-cut des échantillons.

Le tableau ( IV.1 ) résume quelques caractéristiques du Niobate de Lithium.

Matériau	Structure cristalline (groupe ponctuel)	Domaine de transparence ( $\mu\text{m}$ )	Méthode de croissance	Référence
$\text{LiNbO}_3$	Trigonale (3m)	0,35 - 5	Czochralski	[ 6 ]

Tableau IV.1 : Caractéristiques des cristaux de  $\text{LiNbO}_3$ .

L'objectif de ces mesures est de déterminer le coefficient  $d_{33}$  du Niobate de Lithium. Pour des échantillons Y-cut, la configuration de mesure adoptée est représentée sur la figure ( IV.2 ).

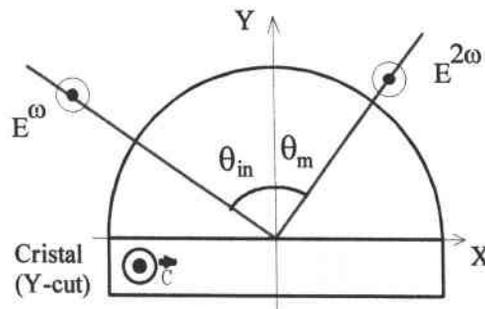


Figure IV.2 : Configuration de mesure

L'axe optique du cristal est perpendiculaire au plan d'incidence et l'onde fondamentale est polarisée TE. Dans cette situation, la polarisation non-linéaire dans le cristal est donnée par:

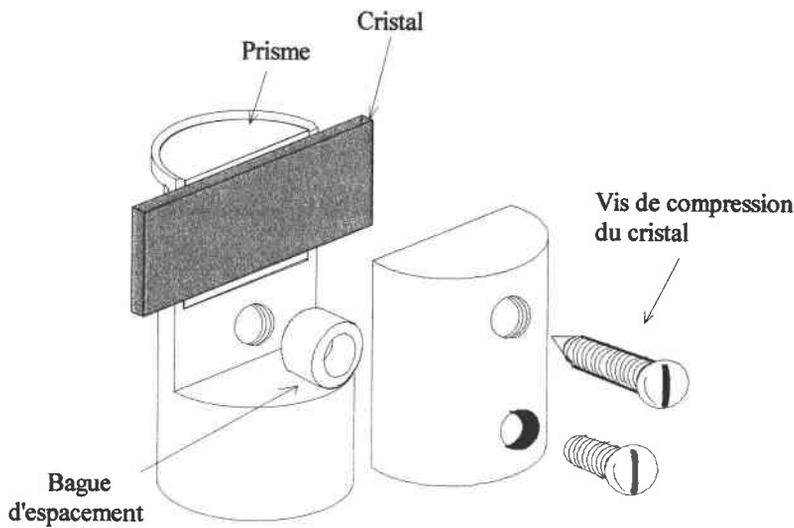
$$(P^{NL}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & -d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z^2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (IV.3)$$

c'est à dire :  $P^{NL} = P_z^{NL} = d_{33}E_z^2$  (IV.4)

D'après la relation ( IV.4 ) l'onde harmonique est polarisée TE et la puissance de seconde harmonique est directement proportionnelle au coefficient  $d_{33}$ . En outre, si l'on se réfère au tableau ( II.1 ) du chapitre II, les indices de réfraction du cristal sollicités sont les indices extraordinaires  $n_e^\omega$  et  $n_e^{2\omega}$ .

## II.2 Résultats expérimentaux

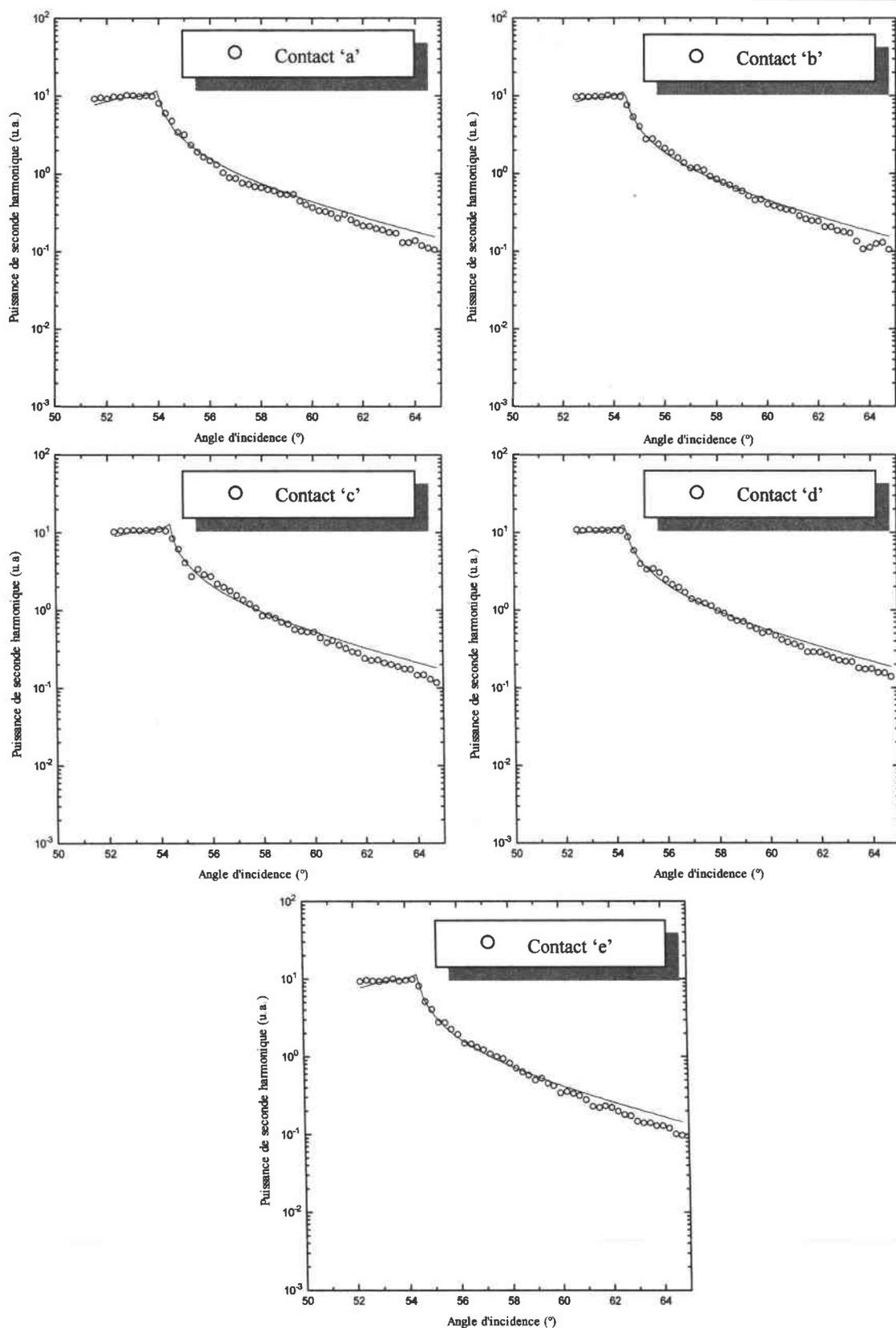
Le signal SHEW est généré par une onde évanescente, créée à l'interface de séparation du milieu linéaire et du milieu non-linéaire. Dans le cas des poudres, les grains étaient pressés contre le prisme et adhéraient à sa paroi, l'onde évanescente pénétrait donc de façon optimale dans le milieu non-linéaire. Dans le cas des cristaux placés en contact optique avec la face plane du prisme (cf. figure ( IV.3 )) il existe, entre les deux milieux, une épaisseur d'air qui peut varier en fonction de la pression exercée sur le cristal. Si cette pression n'est pas suffisante, l'épaisseur de la couche d'air est grande devant la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le cristal. La valeur du coefficient non-linéaire correspondant peut alors être sous évaluée.



**Figure IV.3** : Dispositif de compression du cristal contre la face plane du prisme

### II.2.1 Influence du contact optique

Afin d'estimer l'influence du contact optique entre le prisme et le cristal sur la reproductibilité des mesures, et par conséquent sur la détermination des indices de réfraction et du coefficient non-linéaire, nous avons entrepris une série de mesures. Nous avons réalisé avec un même échantillon cinq « contacts » différents en prenant soin d'exercer des pressions semblables sur le cristal. Les enregistrements correspondants de la puissance de seconde harmonique sont présentés sur la figure ( IV.4 ).



**Figure IV.4 :** Enregistrements de la puissance de seconde harmonique en fonction de l'angle d'incidence pour différents « contacts ».

Le « contact » 'a' est considéré comme contact de référence. L'ajustement d'une courbe théorique calculée à partir de la relation ( II.16 ) et de la courbe 'a' nous permet de déterminer les indices de réfraction et le coefficient non-linéaire  $d_{33}$  de référence. Ces paramètres sont :

$$\begin{cases} n_S^{e,\omega} = 2,159 \pm 0,005 \\ n_S^{e,2\omega} = 2,226 \pm 0,005 \\ d_{33} \propto 4,4 \pm 0,4 \end{cases}$$

En procédant de façon identique pour les couplages 'b', 'c', 'd' et 'e'; on détermine dans chaque cas les indices de réfraction et le coefficient non linéaire correspondant que l'on compare aux paramètres obtenus à partir du « contact » 'a'. Les résultats sont reportés dans le tableau (IV.2).

	Contact 'b'	Contact 'c'	Contact 'd'	Contact 'e'
$\Delta n_S^{e,\omega} = (n_{S,a}^{e,\omega} - n_{S,b,c,d,e}^{e,\omega}) \times 10^{-3}$	-2	-2	2	0
$\Delta n_S^{e,2\omega} = (n_{S,a}^{e,2\omega} - n_{S,b,c,d,e}^{e,2\omega}) \times 10^{-3}$	-6	1	0	1
$\Delta d_{33} = \frac{d_{33}^{b,c,d,e}}{d_{33}^a}$	0,96	0,97	0,96	0,98

**Tableau IV.2 :** Influence du contact entre le prisme et le cristal sur la détermination  $n_S^\omega, n_S^{2\omega}$  et  $d_{33}$ .

Les résultats présentés dans le tableau (IV.2) ne mettent en évidence aucune variation nette des paramètres entre les différents contacts. L'exercice d'une pression adéquate et toujours identique sur les échantillons permet de négliger l'influence de la couche d'air située entre le prisme et le cristal. Ce sera le cas dans la suite de cette étude.

## II.2.2 Mesure du coefficient $d_{33}$ du Niobate de Lithium

Nous pouvons à présent calculer le coefficient  $d_{33}$  du Niobate de Lithium. En considérant les paramètres de la courbe 'a' de référence et le coefficient non-linéaire effectif du NPP (cf. chapitre III § II.2.2) :

$$d_{33} = 4,4 \times \frac{48,3}{8,4} = 25,3 \pm 2,3 \text{ pm/V}$$

Cette valeur doit être comparée à celle de la littérature de :  $d_{33}=27 \text{ pm/V}$  (cf. § II.1 ). Compte tenu des erreurs de mesure, les résultats de la SHEW et de la littérature sont en bon accord.

En ce qui concerne les indices de réfraction, les résultats de la SHEW sont comparés aux valeurs de la littérature dans le tableau ( IV.3 ).

Indices de réfraction	Littérature [ 6 ]	Résultats de la SHEW
$n_s^{e,0}$	2,156	$2,159 \pm 0.005$
$n_s^{e,2\omega}$	2,232	$2,226 \pm 0.005$

**Tableau IV.3** : Comparaison entre les indices de réfraction de la littérature et ceux mesurés par la technique SHEW.

Les indices de réfraction mesurés par la technique SHEW sont en accord avec les valeurs de la littérature.

## II.3 Conclusion

Dans cette étude, nous avons utilisé la technique SHEW pour mesurer le coefficient non-linéaire d'un cristal de Niobate de Lithium. Nous nous sommes avant toute chose, intéressés à l'épaisseur de la couche d'air située entre le prisme et les cristaux. Nous avons mis

en évidence que, dans notre cas, l'influence de cette couche d'air était négligeable lors de la détermination du coefficient non-linéaire et des indices de réfraction des échantillons.

Les résultats obtenus avec un cristal Y-cut de Niobate de Lithium nous ont permis de déterminer le coefficient  $d_{33}$  de ce matériau. L'utilisation d'autres coupes de cristaux nous permettra par la suite de mesurer les coefficients  $d_{15}$  et  $d_{22}$  du Niobate de Lithium.

A titre d'information, nous avons également effectué des mesures sur un cristal Y-cut de beta-borate de baryum (BBO), considéré comme un nouveau matériau pour l'optique non-linéaire. Malheureusement dans le cas du BBO, le coefficient non-linéaire  $d_{33}$  est nul d'après la littérature. Dans la configuration de mesure utilisée (cf. figure IV.2) nous n'avons effectivement observé aucun signal SHEW.

### III. Mesure des non-linéarités de structures guidantes

#### III.1 Les guides d'onde plans : Rappels

Les guides d'onde plans sont des structures à trois couches permettant le confinement et la propagation de la lumière dans la couche centrale appelée couche guidante. La propagation de l'onde lumineuse dans cette couche centrale s'effectue par réflexion totale sur les interfaces couche guidante / substrat, couche guidante / superstrat (cf. figure IV.5).

Pour qu'il y ait réflexion totale et donc propagation de la lumière, l'indice de réfraction de la couche centrale doit être supérieur à l'indice de réfraction du substrat et à celui du superstrat.

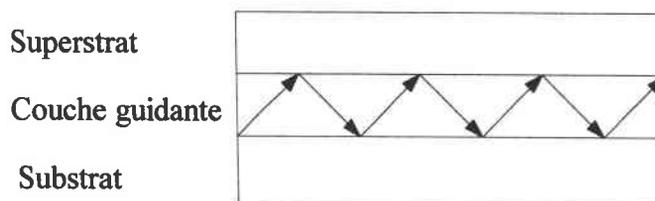


Figure IV.5 : Guide d'onde plans

Dans notre cas, le superstrat est l'air. L'indice de la couche guidante doit donc vérifier :

$$n_{\text{guide}} > n_{\text{substrat}} \quad (\text{IV.5})$$

Pour réaliser un guide d'onde il faut donc provoquer une croissance de l'indice de réfraction de la couche centrale. Plusieurs techniques ont été développées ces dernières années, notamment celle de l'échange ionique [ 8 ]. Récemment une autre technique a fait son apparition [ 9 ] : il s'agit de la technique d'implantation d'ions. C'est cette technique qui sera utilisée pour réaliser nos guides d'onde.

La technique d'implantation ionique consiste à bombarder un matériau constituant le substrat par un faisceau d'ions ( $H^+$  et  $He^+$  dans notre cas). En pénétrant dans ce matériau, les ions créent sur leur passage des défauts électroniques. Les multiples collisions avec les atomes du milieu ralentissent les ions qui finissent par s'arrêter à une profondeur de quelques micromètres de la surface (cf. figure ( IV.6.a )). La région où sont localisés les ions s'appelle la barrière optique. L'indice de réfraction de cette barrière est sensiblement plus faible que celui du substrat (cf. figure ( IV.6.b )). Cette zone, comprise entre la surface du cristal et la barrière optique, constitue la couche guidante (cf. figure ( IV.6.c )). La profondeur de pénétration des ions, donc l'épaisseur de la couche guidante, peut être ajustée entre 1  $\mu m$  et 20  $\mu m$  (dans le cas des ions  $H^+$ ) en augmentant l'énergie des ions.

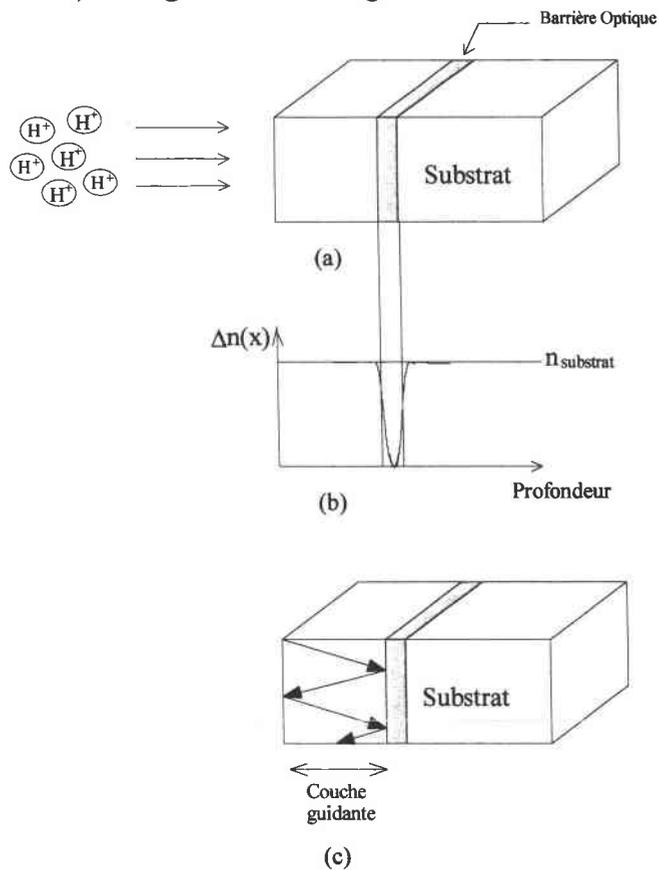


Figure IV.6 : Réalisation d'un guide d'onde par implantation ionique.

### III.2 Présentation des échantillons

Pour notre étude, les guides d'onde ont été fabriqués par implantation d'ions légers  $H^+$  et  $He^+$  dans des cristaux Y-cut de Niobate de Lithium. Ces implantations ont été réalisées en collaboration avec Paul Moretti de l'Université de Lyon I. Chaque cristal n'est implanté que sur une seule face, la face opposée à l'implantation reste vierge.

Les conditions d'implantation sont résumées dans le tableau ( IV.4 ).

Cristal	Coupe	Energie	Dose (ions/cm <sup>2</sup> )
LN:H <sup>+</sup>	Y-cut	800 Kev	10x10 <sup>16</sup>
LN:He <sup>+</sup>	Y-cut	2 Mev	1,5x10 <sup>16</sup>

**Tableau IV.4** : Descriptif des échantillons.

### III.3 Résultats expérimentaux

#### III.3.1 Caractérisation optique linéaire des guides d'onde

Pour nous assurer de la présence d'une couche guidante dans les cristaux, nous avons entrepris de caractériser les échantillons par la spectroscopie « m-lines » [ 10 ]. Le principe de cette technique, qui repose sur le couplage par prisme, consiste à exciter les modes de la structure guidante par une onde lumineuse. Les mesures consistent à enregistrer l'intensité de l'onde lumineuse réfléchiée sur la base du prisme en fonction de l'angle d'incidence du faisceau lumineux (cf. figure ( IV.7 ) ). On obtient alors ce que l'on appelle un spectre angulaire des modes guidés. A partir de plusieurs spectres de modes guidés, enregistrés pour différentes polarisations de l'onde lumineuse, il est possible de déterminer par une méthode de calcul (la méthode IWKB [ 11 ]) le comportement des indices dans la couche guidante et l'épaisseur de cette couche.

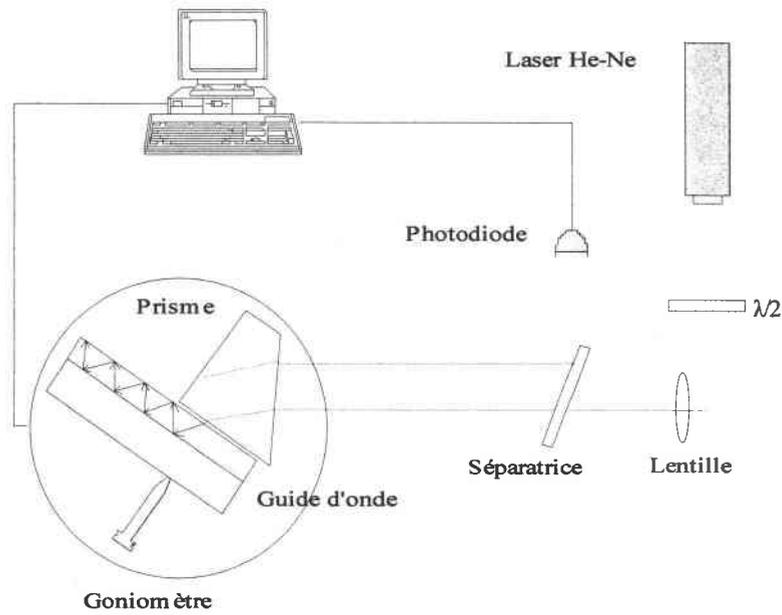


Figure IV.7 : Dispositif expérimental de la spectroscopie « m-lines ».

Les spectres angulaires des modes guidés enregistrés sur l'échantillon LN:H<sup>+</sup> sont présentés sur la figure ( IV.8 ) dans le cas d'une onde lumineuse incidente polarisée TE (a) et TM (b).

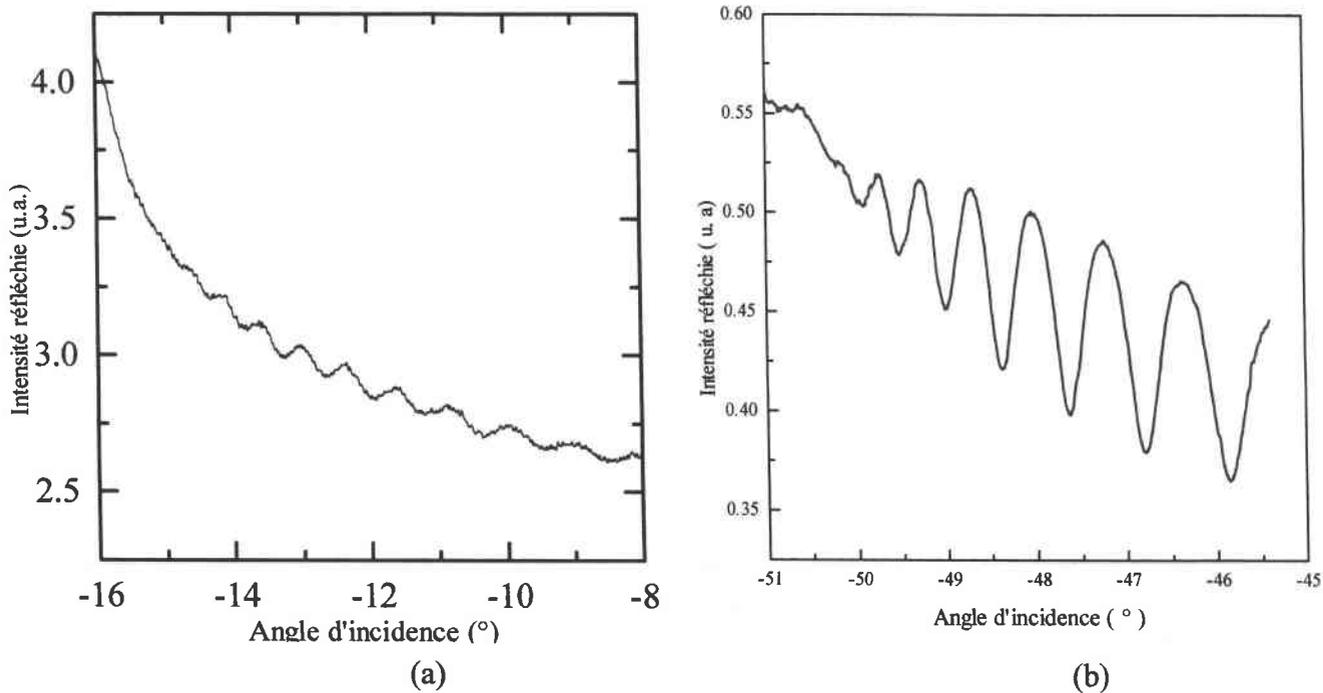
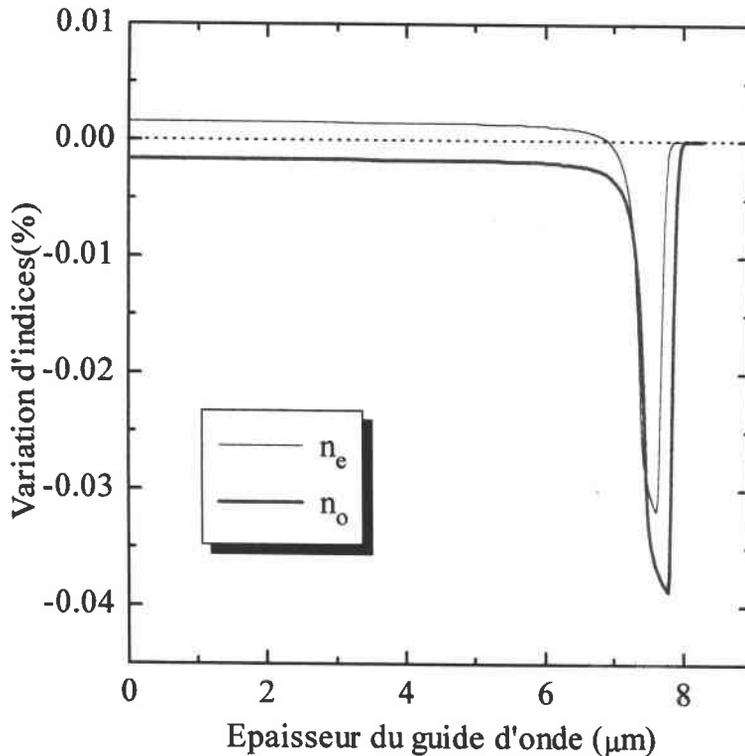


Figure IV.8 : Spectres angulaires des modes guidés pour l'échantillon LN:H<sup>+</sup>.

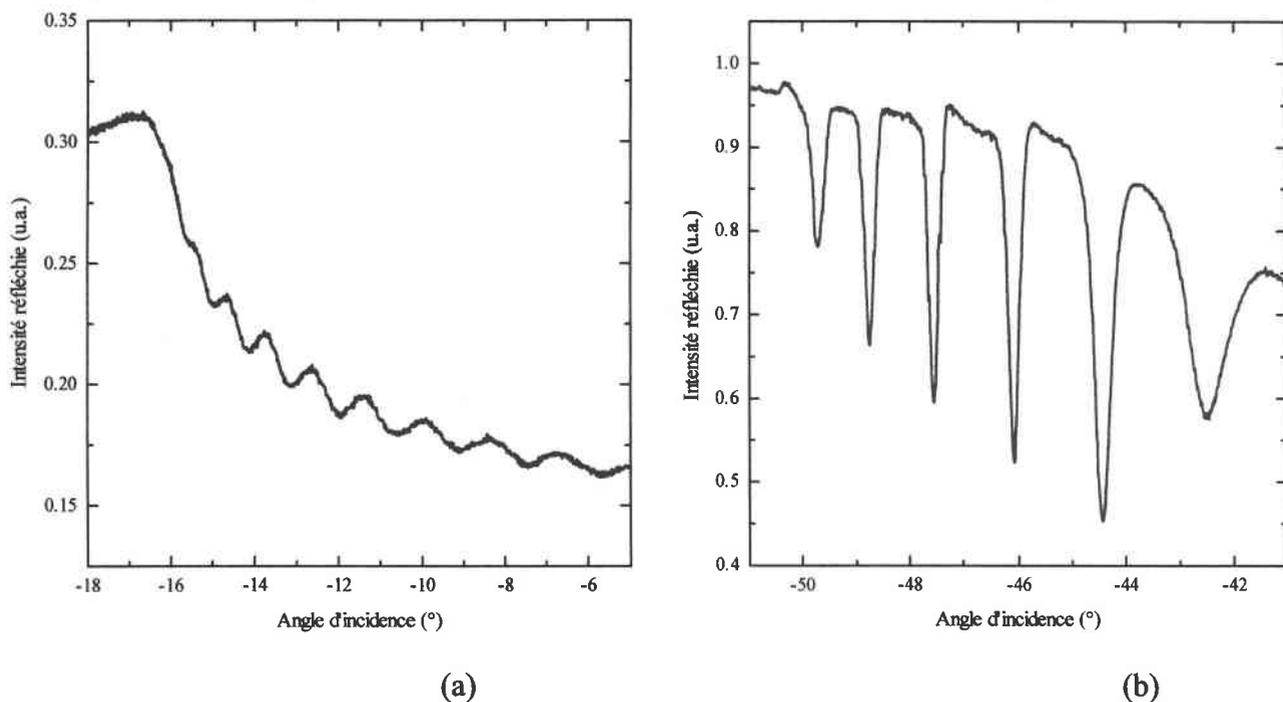
Les creux de réflectivité correspondent à l'excitation des modes guidés. A partir de la position angulaire de ces modes guidés, on détermine par la méthode IWKB, les profils d'indices qui traduisent le comportement des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire depuis la surface jusqu'à la barrière optique. La figure ( IV.9 ) reporte les résultats obtenus dans le cas de l'échantillon LN:H<sup>+</sup>.



**Figure IV.9 :** Profil d'indice de l'échantillon LN:H<sup>+</sup>.

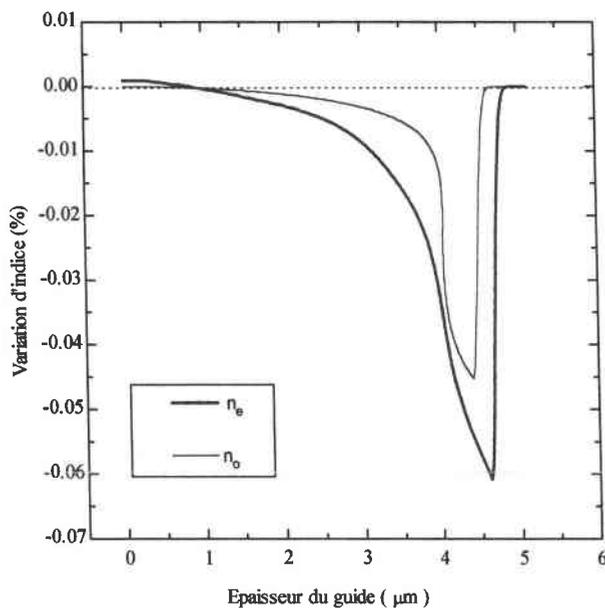
On peut observer d'après le profil d'indice de la figure ( IV.9 ) que la région guidante a une épaisseur d'environ 8 μm. En outre, l'examen de ce profil fait apparaître une légère augmentation après implantation de l'indice de réfraction extraordinaire de la couche guidante. Toutefois, on constate une variation en quasi saut d'indice ce qui indique que les propriétés linéaires du guide d'onde sont donc préservées après l'implantation d'ions H<sup>+</sup>.

Nous avons effectué le même type de mesures sur le cristal LN:He<sup>+</sup>. Les spectres angulaires des modes guidés sont présentés sur la figure ( IV.10 ) dans le cas d'une onde lumineuse polarisée TE (a) et TM (b).



**Figure IV.10** : Spectres angulaires des modes guidés pour l'échantillon LN:He<sup>+</sup>

Les profils d'indices calculés à partir de la position angulaire des modes guidés sont présentés sur la figure ( IV.11 ).



**Figure IV.11**: Profil d'indice de l'échantillon LN:He<sup>+</sup>

La figure ( IV.11 ) nous permet de vérifier l'existence d'une couche guidante d'environ  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur dans le cristal  $\text{LN}:\text{He}^+$ . De surcroît, on remarque que le comportement de l'indice extraordinaire est légèrement perturbé dans la région guidante. En effet il est connu que les dégradations dues à l'implantation d'ions  $\text{He}^+$  sont plus importantes que celles causées par l'implantation d'ions  $\text{H}^+$ . Néanmoins, les propriétés optiques linéaires du guide sont conservées après implantation [ 12 ].

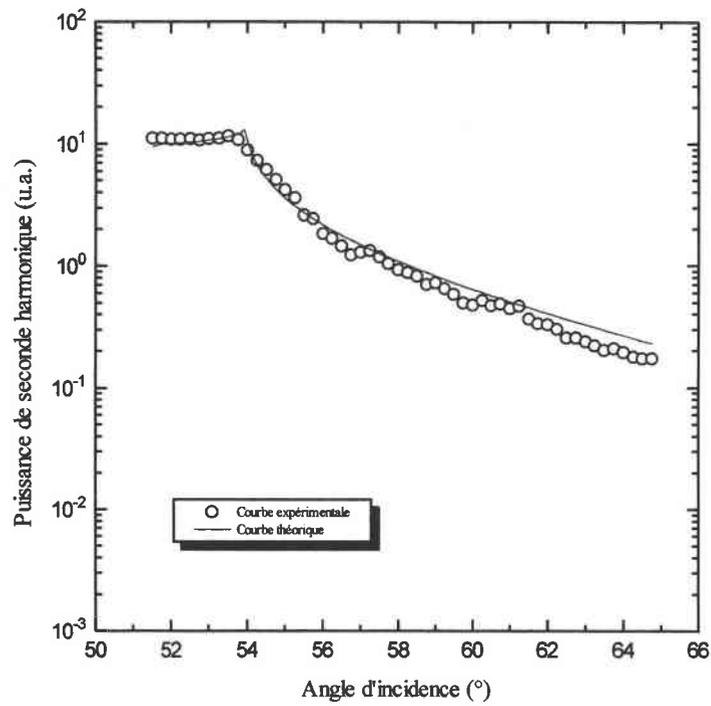
L'analyse des résultats précédents a montré que les propriétés linéaires des guides d'onde étaient conservées après implantation d'ions  $\text{H}^+$  et d'ions  $\text{He}^+$ . En outre, des études récentes ont révélé que les propriétés électro-optiques des guides étaient préservées à la suite d'implantation d'ions  $\text{H}^+$  [ 13 ]. On peut par conséquent supposer qu'il en est de même pour les propriétés non-linéaires. L'objectif du prochain paragraphe est de vérifier cette hypothèse.

### III.3.2 Caractérisation optique non-linéaire

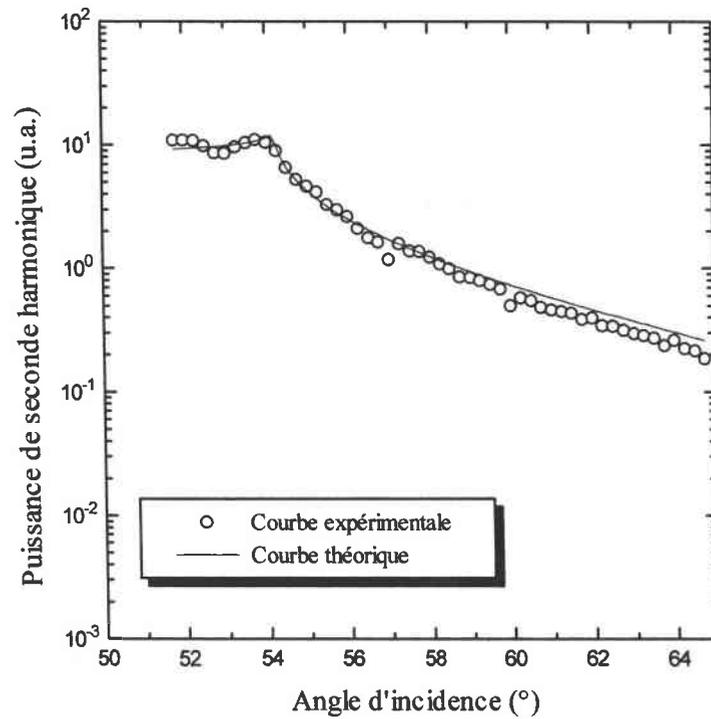
Dans cette étude, pour chaque échantillon, nous avons d'abord mesuré les indices de réfraction et le coefficient  $d_{33}$  de la face non implantée. Nous avons ensuite repris les mêmes mesures sur la face implantée. La configuration de mesure est identique à celle utilisée pour les cristaux non implantés (cf. figure IV.2).

#### III.3.2.1 Le guide $\text{LN}:\text{H}^+$

La figure ( IV.12 ) présente la puissance de seconde harmonique mesurée en fonction de l'angle d'incidence sur la face vierge (a) et sur la face implantée  $\text{H}^+$  (b) du cristal de Niobate de Lithium.



(a)



(b)

**Figure IV.12** : Puissance de seconde harmonique enregistrée en fonction de l'angle d'incidence sur les faces vierge (a) et implantée (b) du cristal LN:H<sup>+</sup>.

Le coefficient non-linéaire et les indices de réfraction déterminés à partir de l'ajustement des courbes théoriques (relation (II.16)) et expérimentales, des face vierge et implantée, sont reportés dans le tableau ( IV.5 ).

Face du cristal LN:H <sup>+</sup>	$n_s^{e,\omega}$	$n_s^{e,2\omega}$	$\frac{d_{33}}{d_{33}(\text{vierge})}$
Vierge	2,149	2,215	1
Implantée	2,145	2,222	1,07

**Tableau IV.5** : Indices de réfraction et coefficient  $d_{33}$  des faces vierge et implantée H<sup>+</sup> du cristal de Niobate de Lithium.

On peut remarquer d'après ces résultats, que les indices de réfraction et le coefficient  $d_{33}$  sont aux erreurs de mesure près identiques sur les faces vierge et implantées.

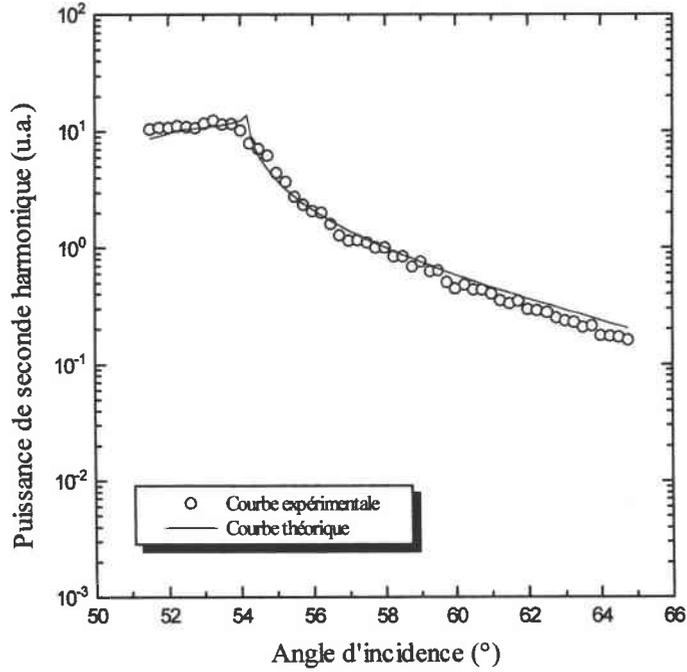
Les coefficients non-linéaires étant essentiellement d'origine électronique, ces résultats montrent que les défauts ou les perturbations électroniques créées en surface (sur une profondeur de moins d'un micromètre) par l'implantation d'ions H<sup>+</sup> sont négligeables. Les non-linéarités du milieu sont donc conservées après implantation d'ions H<sup>+</sup> tout au moins dans la direction de mesure, soit suivant l'axe Z dans notre cas (cf. figure (IV.2)).

Les indices de réfraction sont quant à eux dus à plusieurs contributions et notamment aux contributions électroniques et ioniques du réseau cristallin. Cependant, nous avons signalé précédemment que les perturbations électroniques en surface étaient négligeables. Puisque les indices de réfractons ne semblent pas affectés par l'implantation on peut donc supposer que les perturbations du réseau (défauts nucléaires) sont également négligeables en surface.

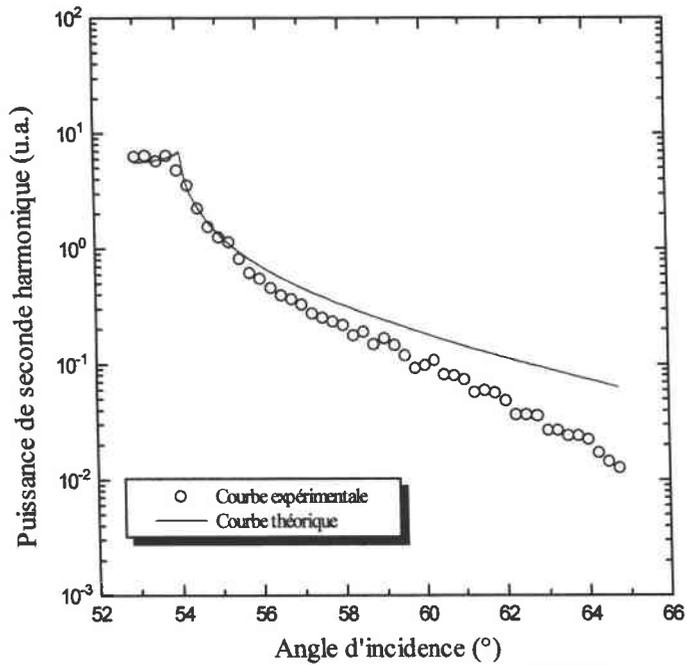
En résumé, ces mesures confirment que l'implantation d'ions H<sup>+</sup> ne modifie quasiment pas les propriétés optiques linéaires et non-linéaires de la surface. On peut s'attendre à ce qu'il en soit de même dans toute la région guidante.

III.3.2.2 Le guide LN:He<sup>+</sup>

La figure ( IV.13 ) présente les enregistrements de la puissance du signal SHEW en fonction de l'angle d'incidence, pour les faces vierge (a) et implantée (b) du cristal LN:He<sup>+</sup>.



(a)



(b)

**Figure IV.13 :** Puissance de seconde harmonique enregistrée en fonction de l'angle d'incidence sur les faces vierge et implantée du cristal LN:He<sup>+</sup>.

Les courbes théoriques de la figure ( IV.11 ) ont été ajustées aux courbes expérimentales à l'aide de la relation ( II.16 ). Les résultats pour les deux faces sont reportés dans le tableau ( IV.6 ).

Face du cristal LN:He <sup>+</sup>	$n_s^{e,\omega}$	$n_s^{e,2\omega}$	$\frac{d_{33}}{d_{33}(\text{vierge})}$
Vierge	2,151	2,220	1
Implantée	2,187	2,222	0,53

**Tableau IV.6** : Indices de réfraction et coefficients  $d_{33}$  des faces vierge et implantée He<sup>+</sup> du cristal de Niobate de Lithium.

D'après les résultats du tableau ( IV.6 ) on note une augmentation des indices de réfraction de la face implantée par rapport aux indices de réfraction de la face vierge. Cette augmentation avait déjà été remarquée lors de l'étude optique linéaire (cf. § III.3.1).

En ce qui concerne le coefficient non-linéaire, la non-linéarité est pratiquement dégradée de moitié. Ce résultat nous fait émettre l'hypothèse suivante : lors de l'implantation, les ions He<sup>+</sup> beaucoup plus gros que les ions H<sup>+</sup> créent des défauts électroniques relativement importants qui pourraient modifier la distribution du nuage électronique des atomes du cristal et par la même occasion ses propriétés non-linéaires.

Néanmoins, il ne faut pas non plus négliger l'effet de la pulvérisation. Ce phénomène se produit à la surface du cristal lors de l'implantation. En effet, lorsque les ions arrivent au contact du cristal, ils provoquent l'éjection de nombreux atomes et électrons du matériau. Si la pulvérisation est faible lorsque les ions sont de petite taille comme dans le cas des ions H<sup>+</sup>, elle devient non négligeable pour des ions de taille plus importante comme les ions He<sup>+</sup>. Le signal SHEW étant un signal de surface il est de ce fait très sensible à toute modification de cette dernière. Dans la réalité les deux phénomènes ont tendance à cumuler leurs effets.

### III.4 Conclusion

Nous avons montré, à travers différentes mesures, que la technique SHEW était bien adaptée à la caractérisation des non-linéarités quadratiques de matériaux massifs. Nous avons déterminé par cette technique le coefficient  $d_{33}$  d'un cristal de Niobate de Lithium. La valeur de ce coefficient est en bon accord avec les valeurs relevées dans la littérature.

En outre, nous avons utilisé la SHEW pour évaluer les non-linéarités de structures guidantes. Nous nous sommes servis de cette technique comme d'un outil de contrôle non-destructif pour évaluer les effets liés à l'implantation ionique lors de la réalisation de guides d'onde optiques. Les résultats ont montré que si les propriétés non-linéaires étaient conservées après implantation d'ions de petite taille comme  $H^+$ , il semble que des dommages plus importants soient occasionnés lors de l'implantation d'ions  $He^+$ . Dans ce cas en effet, les propriétés non-linéaires du matériau connaissent une dégradation de près de 50%. Des mesures réalisées avec d'autres échantillons implantés avec des doses et des énergies différentes et une surface implantée polie, pourraient nous permettre d'affiner ces résultats et notamment de séparer les effets de la pulvérisation de ceux créés par les dommages électroniques.

#### IV. Références :

- [ 1 ] X. Zhu, Y.M. Chen, M. Kamath, R.J. Jeng, J. Kumar et S.K. Tripathy,  
Nonlinear Optics, **4**, 175, (1993).
  
- [ 2 ] R.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, et C.M. Savage,  
Phys. Rev. Lett., **8**, 21, (1962).
  
- [ 3 ] J. Jerphagnon et S.K. Kurtz,  
J. Appl. Phys., **41**, 1667, (1970).
  
- [ 4 ] F. Laurell, M.G. Roelofs et H. Hsiung,  
Appl. Phys. Lett., **60**, 301, (1992).
  
- [ 5 ] M. Kato, M. Kiguchi, Y. Taniguchi,  
Appl. Opt., **33**, 4776, (1994).
  
- [ 6 ] P.F. Bordui, M.F. Fejer,  
Ann. Rev. Mater. Sci., **23**, 321, (1993).
  
- [ 7 ] R.L. Herbst, R.N. Fleming, R.L. Byer,  
Appl. Phys. Lett., **25**, 520, (1974).
  
- [ 8 ] M.G. Roelofs, A. Ferretti et J.D. Bierlein,  
J. Appl. Phys., **73**, 3608, (1993).
  
- [ 9 ] P.J. Chandler, P.D. Townsend,  
Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, **19**, 921, (1987).

- [ 10 ] A. Boudrioua,  
« Réalisation d'un banc de mesure des coefficients électro-optiques d'un guide d'onde plan par lignes noires. Application à un cristal de  $\text{LiNbO}_3$  implanté par des protons. »,  
Thèse de l'Université de Metz, (1996).
- [ 11 ] L.P. Shi, E.Y.B Pun, et P.S. Chung,  
J. Opt. Soc. Am. B, **20**, 1622, (1995).
- [ 12 ] P.D. Townsend,  
Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B, **46**, 18, (1990).
- [ 13 ] A. Boudrioua, R. Kremer, J.C. Loulergue, S. Ould Salem, et P. Moretti,  
Nucl. Inst. Meth. Phys. Res., (1998), ( a paraître).

**CONCLUSION GENERALE**

Dans le cadre de cette étude, nous avons réalisé et automatisé un banc de génération de seconde harmonique par réflexion totale (SHEW) destiné à mesurer les indices de réfraction aux fréquences fondamentale et harmonique et le coefficient non-linéaire effectif de matériaux sous forme de poudre.

Nous avons mis en évidence au cours de ce travail que des conditions expérimentales appropriées permettaient de déterminer les indices de réfraction des matériaux avec une précision de  $5 \times 10^{-3}$  et le coefficient non-linéaire avec une précision de 10%.

Les mesures effectuées sur des poudres de matériaux organiques comme : NPP, POM, NPAN et MMONS sont les premières réalisées sur ces composés par la technique SHEW. Les coefficients non-linéaires effectifs et les indices de réfraction déterminés par ajustement des courbes expérimentales de la puissance harmonique mesurée ont été comparés avec les valeurs mesurées sur les monocristaux correspondants. Les résultats obtenus avec la technique SHEW sont en bon accord avec les valeurs de la littérature et démontrent que cette technique est un outil très performant, rapide et fiable. Elle pourrait donc être utilisée pour une caractérisation systématique de tout nouveau matériau synthétisé pour l'optique non-linéaire quadratique.

Nous l'avons utilisé pour caractériser de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire quadratique : les matériaux hybrides organo-minéraux. Nous avons étudié la série des sels de 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogénophosphate-arséniate ( $2A5NPD_{(1-x)}As_x$ ). Ces composés possèdent une même molécule organique greffée sur des matrices minérales de composition chimique différente. La mesure des indices de réfraction de l'ensemble de la série ( $2A5NPD_{(1-x)}As_x$ ) a démontré que la composition chimique de la matrice influençait les propriétés optiques linéaires du matériau. Les indices de réfraction évoluent en fonction du pourcentage d'arséniate contenu dans la matrice minérale. D'autre part, le coefficient non-linéaire est constant pour l'ensemble de la série. Ce coefficient ne varie pas lorsque la composition chimique de la matrice minérale change.

En outre, le coefficient non-linéaire effectif nous a permis de déterminer la valeur du coefficient non-linéaire  $d_{33}$  du sel de  $2A5NPD$ , ce qui constitue à notre connaissance l'une des seules mesures existantes de ce coefficient.

Nous avons également adapté notre technique à la caractérisation optique non-linéaire de cristaux. Les mesures réalisées sur les échantillons Y-cut de Niobate de Lithium nous ont permis de déterminer le coefficient  $d_{33}$  de ce matériau. La comparaison des résultats avec les valeurs de la littérature démontre que la SHEW est une technique également appropriée pour la caractérisation de cristaux en surface.

Enfin, dans une dernière étude, nous nous sommes servis de la SHEW comme d'un outil de contrôle non-destructif pour évaluer les effets liés à l'implantation ionique lors de la réalisation de guides d'onde par implantation d'ions. Des cristaux de Niobate de Lithium implantés  $H^+$  et  $He^+$  nous ont servis de base d'étude. Les résultats obtenus sur ces guides d'onde ont montré que les propriétés non-linéaires de ces guides étaient conservées après implantation d'ions  $H^+$  mais qu'en revanche, des ions de plus grande taille comme  $He^+$  dégradaient considérablement les non-linéarités du matériau dans la région guidante.

La technique SHEW est donc adaptée à la caractérisation de poudres comme de cristaux ou de structures guidantes. Elle permet un contrôle des non-linéarités du matériau à toutes les étapes de sa mise en forme. Nous mentionnons à ce sujet qu'un des prolongements de ce travail sera d'étudier en collaboration avec Messieurs E. Dogheche et D. Remiens de l'Université de Valenciennes, l'évolution des propriétés non-linéaires du Niobate de Lithium en caractérisant ce matériau sous forme de poudres, et de couches minces obtenues par pulvérisation magnétron assistée par radio fréquences.

Une autre perspective concerne l'amélioration du dispositif de compression des poudres. A cet effet nous prévoyons d'utiliser un système de contrôle piézo-électrique de la pression exercée sur les échantillons de manière à déterminer la pression optimale qui permettrait d'obtenir un signal SHEW stable et une déformation minimale des composés. De plus, nous envisageons d'étudier la dispersion en fréquence des coefficients non-linéaires en utilisant un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO). La dispersion en fréquence donne en effet des informations intéressantes sur l'origine des non-linéarités. En outre, cette étude permettrait de comparer les non-linéarités de matériaux possédant des bandes d'absorption différentes.

Notons que des études portant sur d'autres composés sont d'ores et déjà programmées. Nous espérons, par exemple en collaboration avec Monsieur A. Ibanez, mesurer le coefficient non-linéaire de la molécule seule de 2-amino-5-nitropyridine de façon à déterminer l'influence la matrice minérale dans l'établissement des propriétés non-linéaires des sels de  $(2A5NPD_{(1-x)As_x})$ . Nous avons également comme projet l'étude des poudres du composé organo-minéral : amino-5-nitropyridine-L-(+)-tartrate dont la structure est optimisée est qui devrait donc présenter des non-linéarités très importantes.

Enfin, comme la technique SHEW permet de déterminer les non-linéarités des matériaux sans avoir recours à l'accord de phase, notre intérêt porte également sur la mesure des non-linéarités quadratiques de films minces tels que  $PbTiO_3$  (Titanate de plomb) ou  $AlN$  (nitrure d'aluminium) qu'il est délicat de mesurer par les techniques conventionnelles.

# RESUME

Les non-linéarités quadratiques optiques des matériaux sont à la base des phénomènes de conversion de fréquence. L'étude des non-linéarités au stade le plus précoce de la synthèse des matériaux permet d'optimiser la structure et donc les performances de ces derniers, en vue d'applications comme le doublage de fréquence utilisé pour réaliser de nouvelles sources laser compactes.

Dans ce contexte, nous avons mis au point un banc automatisé de mesure des non-linéarités quadratiques optiques de matériaux sous forme de poudre. La technique utilisée (SHEW : Second Harmonic wave generated with Evanescent Wave) repose sur l'étude de la puissance d'un faisceau harmonique généré par une onde évanescente. Le signal SHEW permet d'évaluer le coefficient non-linéaire effectif des poudres même si le matériau n'est pas accordable en phase sous la forme d'un monocristal. Nous avons démontré qu'avec des conditions expérimentales adéquates on pouvait obtenir une précision de l'ordre de 10% sur la mesure du coefficient non-linéaire effectif des matériaux.

Les mesures réalisées sur des poudres de matériaux organiques connus (NPP, POM, NPAN, MMONS) ont montré que les résultats obtenus avec la SHEW étaient en bon accord avec ceux mesurés par d'autres techniques sur des monocristaux.

Nous avons donc caractérisé de nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire : les matériaux hybrides organo-minéraux. L'étude des sels de 2-amino-5-nitropyridinium dihydrogénophosphate-arséniate ( $2A5NPD_{(1-x)}As_x$  ( $0 \leq x < 1$ )) a mis en évidence que les propriétés non-linéaires de ces matériaux n'évoluaient pas en fonction de la composition chimique de la matrice minérale.

D'autre part, nous avons étendu la technique SHEW à la caractérisation des coefficients non-linéaires de cristaux. A titre d'exemple les mesures effectuées sur des échantillons de Niobate de Lithium ont permis de déterminer le coefficient  $d_{33}$  de ce matériau. Enfin nous avons utilisé la SHEW comme un outil de contrôle non-destructif pour évaluer par une mesure des non-linéarités, les effets liés à l'implantation ionique lors de la réalisation de guides d'onde par implantation d'ions. Les résultats montrent que si l'implantation d'ions légers comme  $H^+$  préserve les non-linéarités du cristal, en revanche, des ions de taille plus importante comme  $He^+$  dégradent de façon substantielle, en surface, les propriétés non-linéaires des matériaux.