



**HAL**  
open science

**Etude de mecanismes de migration d'orientation  
moleculaire dans des films minces sol-gel : deformation  
de surface et proprietes optiques non-lineaires  
quadratiques.**

Bruno Darracq

► **To cite this version:**

Bruno Darracq. Etude de mecanismes de migration d'orientation moleculaire dans des films minces sol-gel : deformation de surface et proprietes optiques non-lineaires quadratiques.. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1999. Français. NNT : . pastel-00713929

**HAL Id: pastel-00713929**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00713929v1>**

Submitted on 3 Jul 2012

**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.

ORSAY

N° D'ORDRE : 5988

UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE  
présentée  
Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Bruno DARRACQ

---

SUJET: Etude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel : déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques.

Soutenu le mercredi 15 décembre 1999 devant la Commission d'examen

MM. Yves Lévy  
Alain Brun  
Jean-Pierre Boilot  
André De Lustrac (Rapporteur)  
Joseph Zyss (Rapporteur)  
Françoise Meyer (Présidente)  
Mireille Blanchard-Desce (Invitée)



ORSAY

N° D'ORDRE : 5988

UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

PAR

Bruno DARRACQ

---

SUJET: Etude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel : déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques.

Soutenue le mercredi 15 décembre 1999 devant la Commission d'examen

MM. Yves Lévy  
Alain Brun  
Jean-Pierre Boilot  
André De Lustrac (Rapporteur)  
Joseph Zyss (Rapporteur)  
Françoise Meyer (Présidente)  
Mireille Blanchard-Desce (Invitée)



## *Remerciements*

Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, Yves Lévy, d'une part pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée, et d'autre part pour les innombrables conseils et encouragements qu'il m'a prodigués durant toute la durée de ma thèse. Ce fut un véritable plaisir de travailler avec lui.

Je remercie messieurs les professeurs André De Lustrac et Joseph Zyss d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je tiens aussi à exprimer ma gratitude envers les autres membres du Jury, messieurs les professeurs Jean-Pierre Boilot, Alain Brun et Françoise Meyer, présidente du jury, madame Mireille Blanchard-Desce et monsieur Yves Lévy.

Cette thèse doit beaucoup à l'étroite collaboration entre l'équipe de Mireille Blanchard-Desce au Département de Chimie de l'École Normale Supérieure, celle de Jean-Pierre Boilot au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'École Polytechnique, et le groupe d'Optique Non Linéaire de l'Institut d'Optique dirigée par Alain Brun.

Au sein du LPMC, je tiens à remercier plus particulièrement Frédéric Chaput pour sa disponibilité et son aide autant scientifique que technique qui fut si précieuse durant toute la durée de ma thèse. Le duo de choc qu'il forme avec Khalid Lahlil fut pour moi un atout inestimable. Je n'oublie pas non plus Tony Dantas, dont le dynamisme et l'enthousiasme ont largement contribué aux résultats obtenus dans les expériences de temps de vol, de même que John Biteau qui m'a fait partager sa passion pour les matériaux photochromiques.

Une partie des résultats obtenus durant ma thèse doit beaucoup aux travaux réalisés à l'École Normale par les chercheurs, thésards et post-docs de l'équipe de Mireille Blanchard-Desce. Je pense plus particulièrement à Lionel Ventelon et Valérie Alain avec qui j'ai eu plaisir à travailler, ainsi évidemment qu'à Mireille Blanchard-Desce dont l'enthousiasme et les conseils m'ont permis de rebondir plus d'une fois.

Enfin, au sein du groupe d'Optique Non Linéaire, j'ai pu profiter de l'aide précieuse de Françoise Martin, des fructueuses discussions avec Michaël Canva, ainsi que du soutien scientifique et technique de Patrick Georges. Je me sens aussi largement redevable de Didier Riehl qui a su me mettre dans les meilleures conditions pour débiter ma thèse.

J'ai aussi pu bénéficier à plusieurs reprises des compétences des chercheurs et thésards du groupe de Jean-Michel Nunzi au département DEIN-SPE du CEA Saclay. Je pense par exemple à Carole Sentein, dont l'aide me fut plus que profitable pour la mise en

place des expériences de temps de vol, Anne-Catherine Étilé avec qui j'ai pu découvrir la technique de polarisation tout optique, sans oublier Céline Fiorini, Pierre-Alain Chollet et Jean-Michel Nunzi.

Je tiens à remercier Laurent Frey ainsi que Jean-Michel Jonathan du groupe Non Linéarités Photoréfractives pour leur contribution à l'étude des réseaux de surface.

Un grand merci à Jorge Reyes qui poursuit sa thèse à l'Institut de Physique de l'Université de Mexico, et dont l'année passée à l'Institut d'Optique m'a été, je le crois, aussi profitable qu'à lui. Pour sa sympathie, sa constante bonne humeur et surtout l'ensemble de son travail sur les matériaux non-linéaires, je lui suis très reconnaissant.

Je ne saurais oublier les nombreux stagiaires dont les contributions se sont souvent avérées extrêmement appréciables : Laurent Janin et Yan Cave pour l'automatisation de l'expérience de génération de seconde harmonique, Frédéric Auber pour la réalisation du coupleur à réseau, et enfin Frédéric Knoderer pour les expériences de spectroscopie diélectrique et khiélectrique.

J'ai énormément apprécié travailler au sein d'un groupe où l'ambiance agréable et conviviale est en partie due à la gentillesse et à l'humour des thésards qui le composent. Merci donc à Claude, Benji, Vénérande, Gilles, Philippe, Anne-Claire et tous les autres.

Enfin, je dédie cette thèse à ma Sissi, pour l'infinie patience dont elle a su faire preuve devant les sacrifices auxquels nous fûmes confrontés et qu'elle eut parfois du mal à accepter.

# **Table des Matières**





<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I - Elaboration des matériaux par procédé sol-gel</b> .....	5
<b>1. Introduction</b> .....	7
<b>2. Le procédé sol-gel</b> .....	8
2.1. Principe .....	9
2.2. Mise en forme et séchage des matériaux .....	11
2.3. Matériaux sol-gel organo-minéraux.....	13
2.3.1 Matériaux organo-minéraux hôte-invité .....	15
2.3.2 Matériaux à molécules greffées.....	16
2.4 Préparation sol-gel.....	18
2.4.1. Les molécules utilisées .....	18
2.4.2. Procédure d'élaboration des matériaux.....	20
<b>Chapitre II - Migration moléculaire : inscription de réseaux de surface (et autres motifs) sur des films sol-gel mous</b> .....	21
<b>1. Photoisomérisation du DR1 dans des films de DR1/TEOS étuvés</b> .....	24
1.1 Rappel sur le mécanisme de la photoisomérisation .....	24
1.2. "Hole Burning Angulaire" .....	26
1.3. Réorientation moléculaire .....	28
1.4. Photoblanchiment.....	28
<b>2. Inscription de réseaux de surface</b> .....	30
2.1. Montages pratiques.....	30
2.2. Cinétiques d'inscription. Linéarité de la réponse.....	32
2.3. Absence de photoblanchiment.....	34
2.4. Sélectivité de l'inscription vis-à-vis de la polarisation des faisceaux pompes .....	35
2.5. Temps de réponse du réseau de surface. Influence du taux de condensation.....	39
2.6. Influence de l'intensité lumineuse.....	41
2.7. Résolution spatiale de la gravure. Longueur de diffusion.....	42
<b>3. Effacement des réseaux de surface</b> .....	44
3.1. Stabilité des réseaux de surface .....	44
3.2. Effacement thermique .....	45
3.3. Effacement photonique.....	45
<b>4. Déphasage du motif inscrit par rapport au réseau d'illumination</b> .....	46
4.1. Technique du bord d'écran .....	46
4.2. Mesure du déphasage par la technique du réseau glissant.....	48
<b>5. Effet de surface ou effet de volume ?</b> .....	51
5.1. Inscription à l'interface film/verre.....	51

5.2. Inscription à l'interface film/huile.....	52
5.3. Différence de dureté de surface entre une zone illuminée et une zone non illuminée.....	52
<b>6. Hypothèses sur les mécanismes de la déformation de surface.....</b>	<b>53</b>
6.1. Hypothèse de la reptation moléculaire.....	53
6.2. Hypothèse de la pression de radiation lumineuse.....	55
<b>7. Origine de la dissymétrie.....</b>	<b>56</b>
<b>8. Gravure de différents motifs.....</b>	<b>57</b>
<b>9. Application des réseaux de surface à l'optique intégré.....</b>	<b>58</b>
<b>10. Conclusion et perspectives.....</b>	<b>61</b>

### **Chapitre III - Orientation moléculaire : création de non-linéarités quadratiques dans des films sol-gel durs.....63**

<b>1. Les différentes techniques d'orientation.....</b>	<b>66</b>
1.1. Orientation par champ électrique assistée thermiquement.....	67
1.1.1. Polarisation Corona.....	67
1.1.2. Polarisation par électrodes.....	69
1.2. Orientation photoassistée.....	70
1.3. Orientation tout optique.....	71
<b>2. Sondes d'orientation.....</b>	<b>71</b>
2.1. Méthode spectrométrique.....	71
2.2. Sondes d'orientation par les mesures des non-linéarités induites.....	73
2.2.1. Génération de seconde harmonique.....	74
2.2.1.1. Dispositif expérimental.....	74
2.2.1.2. Procédures de polarisation.....	75
2.2.1.3. Optimisation de la polarisation par la technique corona.....	76
2.2.1.4. Optimisation de la polarisation par électrodes.....	78
2.2.1.5. Problèmes liés à la nature résonante des mesures.....	79
2.2.1.6. Problèmes liés à l'absorption du faisceau harmonique.....	81
2.2.1.7. Mesure des coefficients non-linéaires.....	82
2.2.2. Effet électro-optique.....	85
2.2.2.1. Dispositif expérimental de TENG.....	86
2.2.2.2. Principe de la mesure. Modèle simplifié.....	87
2.2.2.3. Optimisation expérimentale de la polarisation.....	88
2.2.2.4. Problème du claquage diélectrique. Couche tampon.....	90
2.2.2.5. Méthode de simple réflexion.....	91
2.3. Evaluation des dynamiques d'orientation.....	93
2.3.1. Spectroscopie diélectrique basses fréquences.....	93
2.3.2. Spectroscopie khélectrique basses fréquences.....	97
<b>3. Théorie de l'orientation.....</b>	<b>99</b>
3.1. De la non-linéarité microscopique à la non-linéarité macroscopique.....	99
3.2. Fonction de distribution orientationnelle.....	100
3.2.1. Interaction champ électrique-chromophores.....	101

3.2.2. Interaction chromophores-chromophores.....	101
3.2.3. Interaction chromophores-matrice .....	103
3.3. Calcul des susceptibilités. Modèle simplifié.....	103
3.4. Application aux sondes électro-optique et de génération de seconde harmonique.....	105
3.4.1. Sonde électro-optique .....	105
3.4.1.1. Biréfringence orientationnelle.....	106
3.4.1.2. Effet Pockels.....	107
3.4.1.3. Effet Kerr.....	107
3.4.2. Sonde de génération de seconde harmonique.....	108
3.5. Dynamiques moléculaires.....	109
3.6. Modèle rigoureux prise en compte des interactions intermoléculaires .....	113
3.6.1. Cas de molécules sphériques .....	113
3.6.2. Cas des molécules de forme ellipsoïdales (bâtonnets).....	116
<b>4. Optimisation de la concentration moléculaire : écranter les interactions chromophores-chromophores.....</b>	<b>117</b>
4.1. Limitation de l'agrégation.....	118
4.2. Non-linéarité en fonction du taux DR1/SiK.....	118
4.3. Non-linéarité des films de MM52/SiK .....	120
4.4. Importance de la polarisabilité : cas particulier du MM42/SiK.....	120
4.5. Optimisation d'autres systèmes de type chromophore/SiK.....	123
4.6. Etude comparative des dynamiques d'orientation moléculaire par spectroscopies diélectrique et khiélectrique.....	124
4.7. Prospectives .....	130
<b>5. Stabilité thermique des films polarisés.....</b>	<b>131</b>
<b>6. Conclusions et perspectives.....</b>	<b>132</b>
<b>Chapitre IV - Effet photoréfractif dans des films minces sol-gel durs polarisés.....</b>	<b>133</b>
<b>1. L'effet photoréfractif dans les matériaux polymères .....</b>	<b>135</b>
1.1. Les polymères PR bas Tg .....	136
1.2. Les polymères PR haut Tg.....	137
<b>2. Photoconduction.....</b>	<b>137</b>
2.1. Techniques de mesure des paramètres de photoconduction.....	140
2.1.1. Mesure de l'efficacité de photo-génération.....	140
2.1.2. Mesure de la mobilité expérience de temps de vol. ....	144
2.1.2.1. Montage expérimental .....	144
2.2. Ajustement des courbes de temps de vol. Choix du modèle.....	148
2.3. Photoconduction dans les films minces sol-gel .....	152
2.3.1 Problématique .....	152
2.3.2. Optimisation de l'unité de transport de charge dans les films minces sol-gel .....	153
2.3.3. Influence du chromophore NL sur la mobilité.....	155
2.3.4. Photogénération dans les film sol-gel. ....	156
2.3.4.1. SiK/TNF.....	156

2.3.4.2. DR1/SiK/TNF=0,5/1/1,4% .....	159
2.4. Perspectives améliorer les propriétés de photoconduction d'un film NL. ....	163
2.5. Prise en compte des propriétés de photoconduction spécifiques aux matériaux polymères dans le modèle de Kukhtarev. ....	164
<b>3. Caractérisation photoréfractive de films photoconducteur et électro-optiques.</b> .....	165
3.1. Couplage à deux ondes. Modèle et notations.....	166
3.2. Résultats expérimentaux .....	171
3.2.1. Couplage à deux ondes sans champ appliqué .....	171
3.2.2. Couplage à deux ondes avec champ appliqué .....	174
3.3. Origine de l'effet photoréfractif .....	176
<b>4. Conclusions et perspectives</b> .....	178
<b>Conclusion</b> .....	179
<b>Annexe I - Modélisation de la génération de seconde harmonique</b> .....	183
<b>1. Modèle simplifié</b> .....	185
1.1. Hypothèses adoptées .....	185
1.2. Calcul de l'intensité harmonique .....	186
1.2.1. Equation d'onde du faisceau harmonique.....	186
1.2.2. Résolution de l'équation d'onde harmonique.....	187
1.2.2.1. Onde libre et onde liée.....	187
1.2.2.2. Accord de phase.....	188
1.2.2.3. Principe du calcul de l'intensité harmonique.....	188
<b>2. Modèle rigoureux</b> .....	191
2.1. Prise en compte de la biréfringence.....	191
2.2. Prise en compte de l'absorption.....	193
<b>3. Applications aux matériaux utilisés</b> .....	195
3.1. Cas du quartz de référence.....	195
3.2. Cas du film mince .....	196
3.2.1. Principe de la mesure des coefficients non-linéaires.....	196
3.2.2. Dépouillement des franges de Maker .....	198
3.3. Exemple de dépouillement .....	198

<b>Annexe II - Modélisation des méthodes TENG et de simple réflexion.....</b>	<b>201</b>
<b>1. Méthode TENG .....</b>	<b>203</b>
1.1. Modèle simplifié .....	204
1.2. Modèle rigoureux .....	206
1.2.1. <i>Réflexions multiples</i> .....	208
1.2.2. <i>Absorption</i> .....	209
1.2.2.1. Absorption de l'ITO .....	209
1.2.2.2. Absorption du film NL.....	210
1.2.2.3. Absorption de l'électrode réfléchissante.....	212
1.2.3. <i>Biréfringence du film NL</i> .....	213
1.2.4. <i>Couches tampons</i> .....	214
1.3. Application au calcul des coefficients électro-optiques .....	216
<b>2. Méthode de la simple réflexion.....</b>	<b>216</b>
2.1. Principe .....	216
2.2. Modèle simplifié .....	218
2.3. Modèle rigoureux .....	219
2.3.1. <i>Réflexions multiples</i> .....	220
2.3.2. <i>Absorption</i> .....	220
2.3.3. <i>Mesure des coefficients électro-optiques</i> .....	223
2.4. Exemples d'ajustement.....	224
<b>Annexe III - Couplage d'ondes en régime de Raman-Nath.....</b>	<b>227</b>
<b>1. Cas du réseau d'indice déphasé de <math>\pi</math> par rapport au réseau d'illumination (réseau local).....</b>	<b>231</b>
<b>2. Cas du réseau d'indice déphasé de <math>\pi/2</math> par rapport au réseau d'illumination (réseau non local).....</b>	<b>233</b>
<b>3. Cas du réseau d'indice déphasé d'une phase différente de 0 ou <math>\pi</math> par rapport au réseau d'illumination (réseau non local).....</b>	<b>235</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>237</b>



# **Introduction**





La recherche de nouveaux matériaux, performants et de faible coût de fabrication, est intéressante pour la réalisation de composants passifs (guides 2D, coupleur, répartiteur,...) et actifs (modulateur, doubleurs de fréquence,...). Elle constitue un enjeu de taille pour répondre à la demande croissante des télécommunications par voie optique. Dans ce contexte, les matériaux plastiques, à base de polymères organiques ou hybrides, tendent de plus en plus à devenir une solution complémentaire aux matériaux inorganiques jusqu'alors employés : la souplesse de leur procédé de fabrication (à comparer aux techniques de croissance épitaxiale) associée à la richesse de l'ingénierie moléculaire leur permettent aujourd'hui de se placer en concurrents sérieux par exemple pour la réalisation de mémoires optiques<sup>[Lundquist 96]</sup> ou de modulateurs électro-optiques à grande vitesse<sup>[Chen 97, Dalton 99]</sup>.

Cette thèse s'inscrit dans l'étude et l'optimisation de matériaux polymères hybrides (sol-gel) pour l'optique intégrée. Il s'agit de montrer qu'un choix judicieux du couple molécule active (organique)-matrice hôte (inorganique), découlant de la compréhension des mécanismes d'interactions entre ces deux entités, permet la réalisation de composants actifs ou passifs en structures guidantes. On s'intéressera plus précisément aux mouvements moléculaires que l'on doit provoquer pour conférer au matériau la fonction désirée.

Ainsi, pour obtenir un matériau électro-optique, il faut orienter les molécules actives afin de briser la centrosymétrie initiale du matériau. Ces molécules ayant été préalablement optimisées (fort moment dipolaire,  $\mu$ , et forte hyperpolarisabilité quadratique,  $\beta$ ), l'orientation est réalisée en appliquant au matériau un champ électrique statique. Les études des dynamiques d'orientation, de la relaxation et de la stabilité thermique de l'ordre induit, présentées au chapitre III, permettront de dégager les paramètres clés qui régissent l'efficacité des mécanismes d'orientation, tant vis-à-vis du matériau que des techniques de polarisation utilisées. On montrera que les résultats obtenus ont permis d'élaborer une véritable stratégie supramoléculaire (choix de la matrice, de la concentration moléculaire,...) destinée à convertir efficacement les non-linéarités moléculaires élevées obtenues grâce à l'ingénierie moléculaire en fortes non-linéarités macroscopiques des films minces.

Pour fabriquer des guides d'ondes dans un film mince ou bien pour y stocker des données, il faut pouvoir modifier localement l'indice de réfraction du matériau, ou créer de l'anisotropie. On rappellera au chapitre II comment, en éclairant un film sol-gel suffisamment rigide ("dur") dans sa bande d'absorption, il est possible de créer de l'anisotropie soit en forçant des molécules actives spécifiques (de type azobenzène) à se réorienter dans des directions privilégiées, soit en les bloquant de façon irréversible dans une certaine conformation. Mais l'interaction entre le faisceau

[Lundquist 96]

Holographic digital data storage in a photorefractive polymer  
P.M. Lunquist, C. Poga, R.G. DeVoe, Y. Jia, W.E. Moerner, M.-P. Bernal, H. Coufal, R.K. Grygier, J.A. Hoffnagle, C.M. Jefferson, R.M. Macfarlane, R.M. Shelby, and G.T. Sincerbox, *Opt. Lett.* 21 (12) 1996, 890

[Chen 97]

Demonstration of 110 GHz electro-optic polymer modulator  
D. Chen, H.R. Fetterman, H. Chen, W.H. Steier, L.R. Dalton, W. Wang, and Y. Shi, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), 3335

[Dalton 99]

Can drive voltage of less than one volt be systematically achieved for polymeric electro-optic devices?  
L. R. Dalton, "Organic Thin Film for Photonics Applications", Sept 1999, Santa Clara, FB1-1

---

d'illumination et les molécules dopantes peut prendre des formes surprenantes selon la rigidité du matériau. On montrera ainsi que dans un film peu rigide ("mou"), des mouvements de migration moléculaire sont provoqués lorsque les molécules absorbent le rayonnement incident. On peut utiliser ce mécanisme pour modifier fortement l'épaisseur des films, et ainsi fabriquer des composants tels que des réseaux coupleurs ou des filtres interférentiels.

Un autre moyen de modifier l'indice de réfraction d'un film mince par irradiation lumineuse est de le rendre photoréfractif, c'est-à-dire à la fois photoconducteur et électro-optique. L'excellente photosensibilité des matériaux photoréfractifs leur confère notamment de fortes potentialités pour le stockage optique de données mais aussi pour le couplage d'ondes ou la conjugaison de phase. Au chapitre IV, nous analyserons dans un premier temps, les propriétés de photogénération et de transport de charges dans différentes matrices sol-gel. Puis nous mettrons en évidence les propriétés photoréfractives originales (sans champ appliqué) d'un film mince de composition très spécifique. Ce chapitre aborde aussi l'aspect délicat de la compatibilité entre les mécanismes régissant l'effet électro-optique et la photoconduction, dès lors que l'on insère dans le matériau différents types de molécules actives.

Au préalable, on aura détaillé dans le chapitre I, le principe et l'intérêt du procédé sol-gel, la technique de mise en forme du matériau, les caractéristiques microscopiques des différentes molécules actives utilisées ainsi que la nature du lien molécule active -matrice sol-gel.

La plupart des modèles utilisés, notamment pour tout ce qui concerne les expériences de caractérisation des propriétés linéaires et non-linéaires des films, sont détaillés dans les quatre annexes.

# **Chapitre I**

## **Elaboration des matériaux par procédé sol-gel**



## 1. Introduction

L'incorporation d'espèces moléculaires dans des matrices vitreuses transparentes a souvent retenu l'attention des chercheurs dans le but de contrôler les propriétés optiques des verres. Les filtres colorés contenant des nano-cristaux de semi-conducteurs (figure 1a), les verres photochromiques renfermant des nano-cristaux d'halogénures d'argent (figure 1b) et les verres laser dopés avec des ions de terres rares sont des exemples qui trouvent encore de nos jours des applications dans le domaine de l'optique<sup>[Zarzycki 82]</sup>

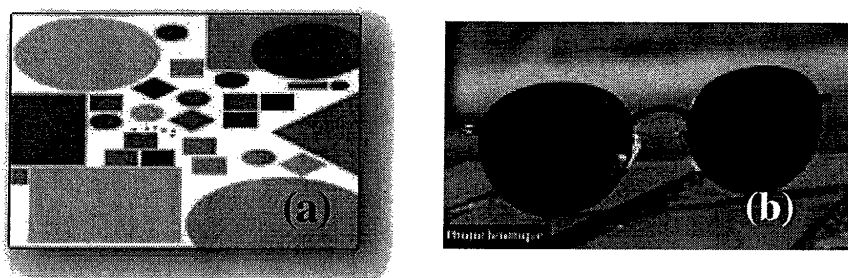


Figure 1 : a) Filtres Schott élaborés à partir de verres dopés avec des nano-cristaux de semi-conducteurs ; (b) Matériau Corning photochromique élaboré à partir de verre renfermant des nano-cristaux d'halogénures d'argent.

Cet intérêt pour les verres comme matrice d'accueil est lié en grande partie à la grande diversité de leurs compositions, à l'isotropie de leurs propriétés et à leur fabrication aisée accompagnée d'une facile mise en forme. Cependant il est évident que les températures d'élaboration, dans beaucoup de cas supérieures à 500°C, nécessitent d'utiliser des dopants issus du milieu inorganique. À partir d'un bloc de verre homogène, ces dopants sont précipités dans leur matrice vitreuse hôte sous forme de très petits cristallites par un traitement thermique approprié qui provoque la nucléation et la croissance de l'entité dopante. Dans ce contexte, le choix d'un dopant, du monde organique passe par un abaissement important des températures de préparation des matrices vitreuses afin de ne pas dégrader les systèmes invités. L'insertion de molécules organiques dans une matrice inorganique a été rendue possible grâce au développement, plutôt récent, même si la chimie était partiellement connue depuis longtemps, des voies chimiques pour la préparation de matériaux céramiques dont les verres font partie<sup>[Chaput 93]</sup>. La méthode sol-gel permet de préparer à des températures modérées,

[Zarzycki 82]  
[Chaput 93]

Les verres et l'état vitreux. J. Zarzycki 1982  
F. Chaput, J.P. Boifot, F. Devreux, M. Canva, A. Brun, et P. Georges, Pour la science, n°191, p46-53 (1993)

sous diverses formes (monolithes, films minces, fibres, poudres céramiques...), des matériaux, semblables par leurs propriétés à ceux élaborés à hautes températures (cf. figure 2).

Depuis le début des années 80, les gels de silice dopés avec des colorants organiques ont été utilisés pour des applications de l'optique non-linéaire. On peut citer notamment l'élaboration de milieux amplificateurs solides de lasers à colorant<sup>[Avnir 84]</sup>, de matériaux transparents saturables pour la limitation optique<sup>[Brunel 96, Campagne 99]</sup>, de matériaux présentant l'effet Kerr Optique<sup>[Bentivegna 95]</sup>, ou de ceux permettant la génération de seconde harmonique<sup>[Toussaere 91]</sup>.

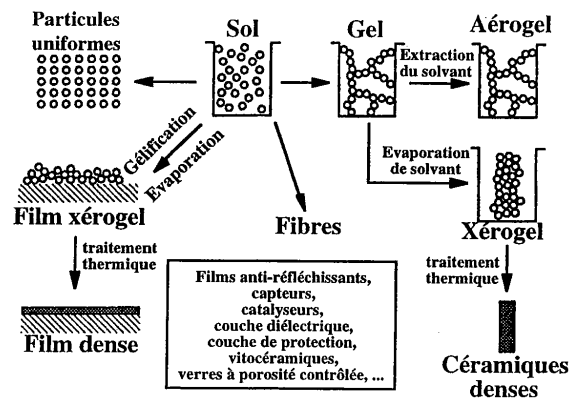


Figure 2 : Diversité des matériaux sol-gel et de leurs mises en formes

## 2. Le procédé sol-gel

### 2.1. Principe

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150°C). La synthèse est effectuée à partir d'alkoxydes de formule  $M(OR)_m$  où M est soit un métal soit le silicium et R un groupement organique alkyle  $C_nH_{2n+1}$ . Un des intérêts de cette voie de préparation de matériaux est

[Avnir 84]

[Brunel 96]

[Campagne 99]

[Bentivegna 95]

[Toussaere 91]

D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* 88 (1984), 5956

Etude de matériaux solides sol-gel présentant la propriété de transmission saturable

M. Brunel, thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1996.

Non linéarités optiques dans les matériaux xérogels polymères dopés. Application à la protection passive de senseurs contre les impulsions laser.

B. Campagne, thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1999

L'effet Kerr optique dans des gels inorganiques dopés, source d'une effet mémoire tout-optique

F. Bentivegna, thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1995

E. Toussaere, J. Zyss, P. Griesmar, and C. Sanchez, *Nonlinear Optics*, 1, 349 (1991)

que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides soit solides. Dans ce dernier cas ils sont, pour la plupart, solubles dans des solvants usuels. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes de monomères (précurseurs) ou d'oligomères.

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, suivi par la condensation des produits hydrolysés qui conduit lentement à la gélification du système. Nous allons décrire ces deux réactions dans le cas du tétraéthoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ou TEOS) qui correspond à un système modèle pour les matériaux qui nous intéressent. Nous avons de plus travaillé dans cette étude uniquement sur des précurseurs de type alkoxy silane.

### L'hydrolyse

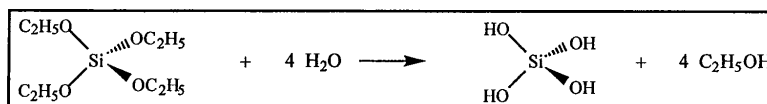


Figure 3 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse du tétraéthoxysilane.

C'est la première réaction sur les groupements alkoxy du précurseur. L'eau introduite dans une solution alcoolique de TEOS hydrolyse les groupements éthoxy en groupements silanols et produit de l'éthanol (cf. figure 3). Cette réaction est catalysée en milieu basique et en milieu acide, sa vitesse est minimale à pH 7 comme le montre la figure 5.

### La condensation

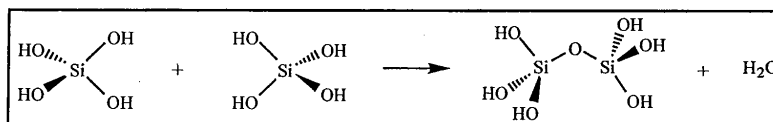


Figure 4 : Schéma réactionnel de la condensation de deux groupements silanol.

Cette réaction forme un pont siloxane et libère une molécule d'eau. Elle peut aussi avoir lieu entre un groupement éthoxy et un groupement silanol pour former un pont siloxane et libérer une molécule d'éthanol. Ces ponts siloxanes sont les unités de base du polymère inorganique. Pour le TEOS la réaction de condensation présente une vitesse minimale vers pH=2-3 (cf figure 5). Pour



des pH élevés la réversibilité de la réaction peut devenir importante. Pour un précurseur  $R'-Si(OR)_3$ , où  $R'$  est un groupement organique non-hydrolysable, la vitesse minimale de condensation est déplacée vers  $pH=4$ .

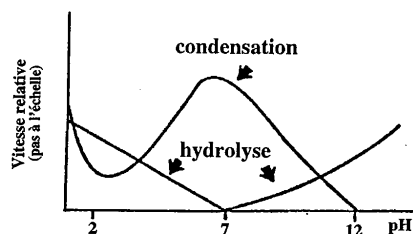


Figure 5 : Dépendance de l'hydrolyse et de la condensation du TEOS en fonction du pH.

Considérons l'évolution du système en milieu acide. Dans ce cas l'hydrolyse est rapide devant la condensation, ce qui libère l'ensemble des monomères de type silanols pour la formation du polymère tridimensionnel. Dans un premier temps on observe la formation de petites particules (unités polyédriques de quelques dizaines d'atomes) dont la taille ne dépasse pas 1 nanomètre. Ensuite l'agrégation de ces petites unités conduit à la formation d'amas de faible densité, qui à leur tour s'agrègent. Ces amas restent en suspension sans précipiter, c'est le sol. Progressivement ces amas occupent une fraction volumique croissante, jusqu'à occuper tout le volume. La viscosité devient importante et le liquide se fige : c'est la transition sol-gel. Macroscopiquement le système présente une rigidité et une élasticité de type solide provenant du gel. Le gel obtenu est solide et, dans la plupart des cas, transparent. Il est constitué d'un réseau polymérique de silice emprisonnant le solvant et éventuellement des amas encore en solution. L'étape de mise en forme du matériau commence avant l'étape de gélification. En milieu basique la morphologie des espèces est différente et le mode de croissance engendre des structures compactes.

## 2.2. Mise en forme et séchage des matériaux

La souplesse du procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les monolithes (ou matériaux massifs de quelques mm<sup>3</sup> à quelques dizaines de cm<sup>3</sup>) et les films minces (de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres d'épaisseur).

### Matériaux massifs

Après la formation du gel décrite précédemment il y a l'étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique et à faire progresser la réaction de condensation des groupements silanols n'ayant pas réagi. Cette étape est rendue très délicate par les forces capillaires qui, lorsque l'interface liquide-vapeur progresse à l'intérieur des pores du gel, créent des contraintes telles que la structure peut s'effondrer (fissuration des monolithes, voire transformation du gel en poudre). L'étape de séchage doit donc être conduite très lentement (température proche de l'ambiante et atmosphère confinée) de manière à ce que le réseau s'accommode peu à peu des contraintes induites par les forces capillaires. Le séchage du gel se traduit par une densification au fur et à mesure que l'évaporation se fait et que la condensation se poursuit. Le gel sec final est appelé xérogel.

### Films minces

Les films minces ne sont pas préparés à partir du gel mais à partir du sol. Dans ce cas l'évaporation du solvant est très rapide et le passage par l'état de gel n'est souvent que conceptuel. Les deux types de procédés utilisés pour former des films minces, le trempage (ou "dip-coating") et la centrifugation (ou "spin-coating") sont présentés respectivement sur la figure 6 et la figure 7. Lors du dépôt sur un substrat par chacune de ces techniques, l'évaporation du solvant est un élément important. En effet juste après le dépôt et avant le traitement thermique une grande partie du solvant s'est évaporée. L'étape de séchage des films minces est en général beaucoup plus courte que pour les matériaux massifs.

Au cours de ce travail nous avons utilisé le procédé de dépôt par centrifugation pour la préparation des films minces.

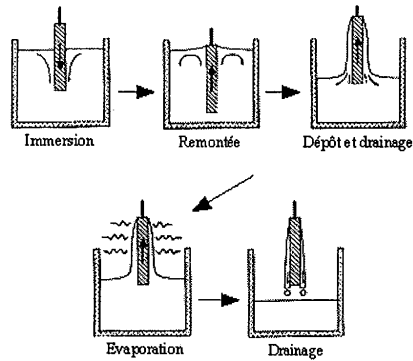


Figure 6 : Schéma représentant le procédé de trempage ou "dip-coating".

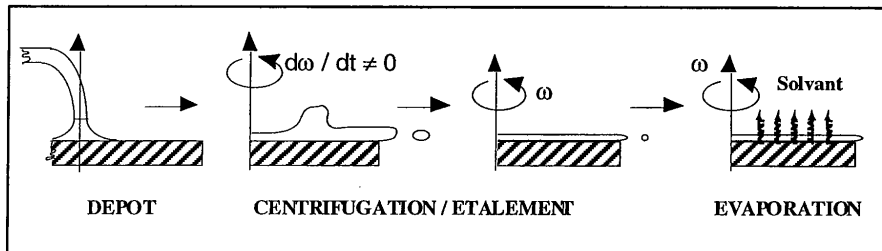
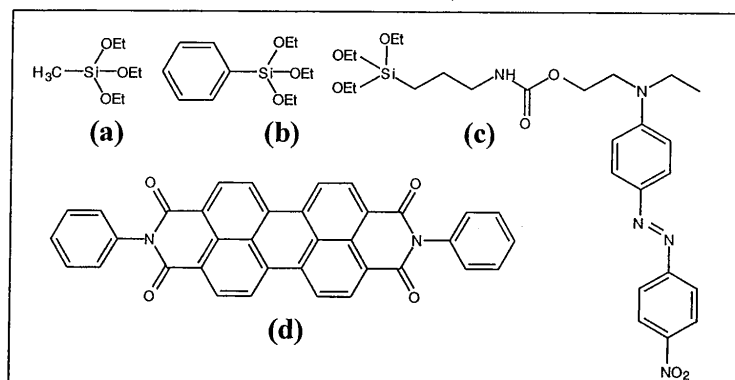


Figure 7 : Schéma représentant le procédé de centrifugation ou "spin coating".

### 2.3. Matériaux sol-gel organo-minéraux

Dans le procédé sol-gel, les réactions de base s'effectuant autour de la température ambiante, on conçoit rapidement qu'il est possible d'associer des parties organiques (des chromophores non-linéaires par exemple) à la partie minérale sans subir de dégradation thermique ultérieure. Ces parties organiques peuvent être insérées directement dans la matrice ou être greffées chimiquement au réseau polymérique (molécules pendantes ou intégrées au réseau minéral). Des matériaux composites, dans lesquels parties organiques et parties inorganiques cohabitent avec des fonctions bien précises tant au niveau de la matrice que des composés insérés, ont ainsi été développés pour leurs propriétés optiques. Il est important de préciser que la partie organique peut être amenée soit par les molécules insérées (liées ou non chimiquement au réseau minéral), soit par les précurseurs

de la matrice ou les deux. La figure 8 donne des exemples de groupements organiques piégés dans des matrices sol-gel.



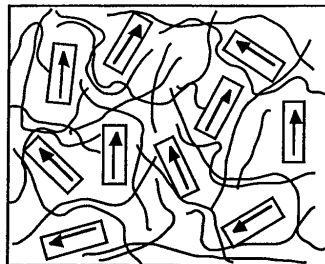
**Figure 8 : Exemples de parties organiques véhiculées par :**  
 -les précurseurs sol-gel utilisés pour la préparation de la matrice organo-minérale : methyltriéthoxysilane (a), phenyltriéthoxysilane (b).  
 -la molécule optiquement active fonctionnalisée (liaison covalente avec le réseau silicaté) : molécule de DR1 fonctionnalisée (c).  
 -la molécule invitée sans liaison covalente avec le réseau silicaté : molécule fluorescente appartenant à la famille des pérylènes (d).

Soulignons que l'hydrolyse des précurseurs alcoxysilanes trifonctionnels représentés figure 8 (molécules (a), (b) et (c)) préserve la liaison Si-C. En conséquence le groupement organique porté par l'atome de silicium se trouvera piégé dans le réseau silicaté après l'étape de séchage.

En outre, nous avons vu que l'étape de séchage des matériaux engendre de très fortes contraintes qui rendent très délicate cette étape. Une manière de diminuer ces contraintes est de donner des degrés de libertés supplémentaires au polymère afin qu'il s'accommode plus facilement des forces capillaires. L'utilisation de précurseurs trifonctionnels  $R^1\text{-Si}(\text{OR})_3$  ou difonctionnels  $R^1R^2\text{-Si}(\text{OR})_2$  (avec  $R^1$  et  $R^2$  des groupements organiques non-hydrolysables) donne de la souplesse au réseau et permet ainsi la relaxation des contraintes. Les matériaux massifs obtenus sont alors séchés plus rapidement et les films, préparés par centrifugation, sont moins sensibles aux problèmes d'évaporation trop rapide du solvant. En fonction des performances requises les matériaux sont composés d'un mélange de précurseurs tétrafonctionnels, trifonctionnels et difonctionnels. Les précurseurs que nous avons utilisés au cours de ce travail seront présentés dans le paragraphe 2.4.1.

### 2.3.1 Matériaux organo-minéraux hôte-invité

Dans ce type de matériau, les molécules organiques actives sont insérées et présentent une faible interaction avec la structure polymérique. Il n'y a pas de liaison covalente, et seules des interactions du type liaison de Van der Waals, liaisons électrostatiques ou liaisons hydrogène sont présentes (figure 9).



**Figure 9 : Schéma d'une structure organo-minérale dans laquelle les molécules organiques (ici des chromophores non-linéaires) sont incorporées sous forme de molécules invitées.**

D'un point de vue pratique, les entités dopantes sont introduites dans le sol réalisé par catalyse acide (libération de tous les monomères hydrolysés) et neutralisé par ajout d'une base. La neutralisation du sol favorise les réactions de condensation et permet la protection chimique de la molécule dopante. Le sol ainsi synthétisé est soit déposé sur un substrat pour élaborer des films par centrifugation ou trempage soit coulé dans un moule pour préparer des échantillons monolithiques<sup>[Pope 89, Avnir 84]</sup>. La photographie de la figure 10 donne des exemples de xérogels dopés sous forme de monolithes et de films minces.

[Pope 89]  
[Avnir 84]

E.J.A. Pope, M. Asami and J.D. Mac Kenzie, *Mat. Res. Bul.* 4, 1018 (1989)  
D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* 88 (1984), 5956

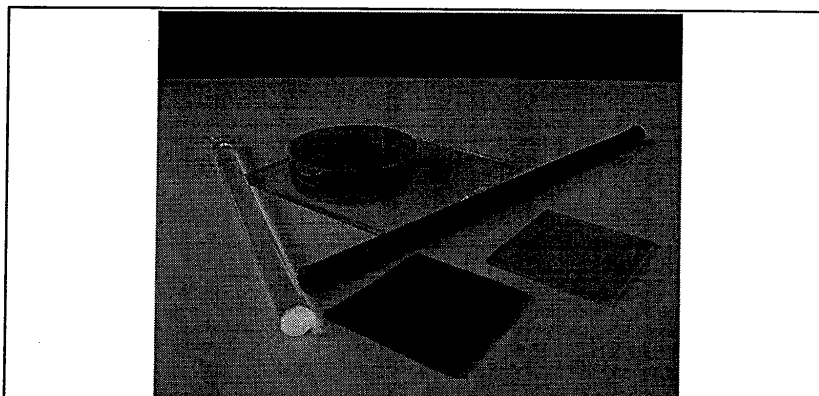


Figure 10 : Exemples de xérogels dopés sous forme de monolithes et de films minces.

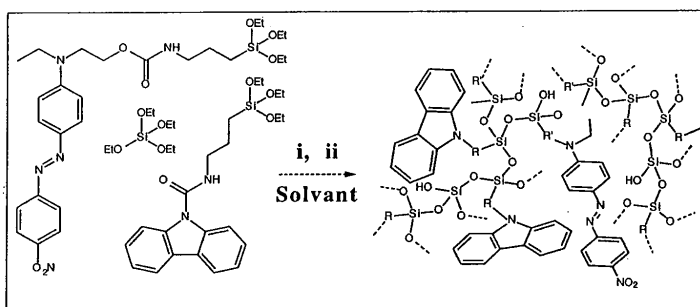
Du choix de l'alkoxyde dépendent les interactions entre la matrice et la molécule invitée et donc les propriétés du matériau final. En effet l'utilisation d'un précurseur tétrafonctionnel (TEOS par exemple) conduit à présenter à la molécule invitée un environnement plutôt inorganique (groupements silanol) pouvant favoriser les liaisons hydrogène entre le polymère inorganique et le dopant organique. En revanche l'utilisation d'un précurseur trifonctionnel ou difonctionnel conduit à présenter à la molécule invitée un environnement plutôt organique affaiblissant ainsi au maximum le couplage molécule-matrice. La surface des pores se trouve tapissée avec des groupements organiques (méthyl pour la molécule (a) figure 8, phényl pour la molécule (b) figure 8), qui limitent les interactions chimiques à des liaisons faibles de type Van der Waals.

Cette approche est dans le principe simple mais présente cependant l'inconvénient (lors de l'élaboration de films minces) de limiter le taux de dopage à de faibles valeurs compte tenu de la faible solubilité de certaines molécules dans les matrices sol-gel. Au-delà d'une solubilité limite, des séparations de phases conduisent à la détérioration de la qualité optique des couches minces. Dans le cas de matériaux polarisés pour l'optique non-linéaire quadratique, la mobilité des chromophores accentuée par l'absence de liaison covalente avec le réseau polymérique provoque une relaxation progressive des molécules et une perte de l'orientation polaire.

### 2.3.2 Matériaux à molécules greffées

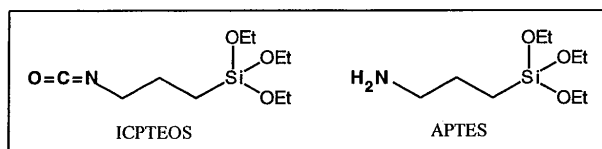
Dans cette approche les molécules organiques dopantes sont greffées à la matrice. Elles sont liées chimiquement par liaisons covalentes au réseau polymérique. Pour cela les molécules insérées doivent être dotées de groupes alkoxy sur l'atome de silicium afin que les groupements silanol

résultant de leur hydrolyse participent à la formation de la charpente silicatée lors de la condensation des espèces hydrolysées. La partie active de la molécule quant à elle est liée (par une liaison Si-C) au silicium via un espaceur plus ou moins flexible. L'utilisation d'un agent réticulant tri ou tétrafonctionnel (méthyltriéthoxysilane ou TEOS) permet d'accroître la rigidité de la structure qui comporte des unités pendantes ou insérées dans les chaînons polymériques. La figure 11 illustre ce type d'approche.



**Figure 11 : Exemple de structure sol-gel possédant des unités pendantes .  
i : eau acidulée,  
ii : base,  
solvant : THF**

La synthèse de la plupart des chromophores fonctionnalisées fait appel à des alkoxydes possédant d'une part une partie alkoxy silane d'autre part une fonction chimique réactive permettant de développer des réactions de synthèse organique. Dans notre cas les réactions de fonctionnalisation ont mis en jeu le (3-isocyanatopropyl)triéthoxysilane (ICPTEOS) et le (3-aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) dont les formules chimiques sont données ci-dessous (figure12).



**Figure 12 : Alkoxydes fonctionnalisés possédant une fonction réactive (en gras), isocyanate (pour l'ICPTEOS), amine (pour l'APTES).**

Avec l'approche décrite ci-dessus, des concentrations très importantes en chromophores ont été obtenues au sein de la matrice. De plus, le greffage chimique du chromophore rend plus difficile sa relaxation, et permet de mieux assurer l'orientation polaire<sup>[Chaput 93]</sup>. La photographie de la figure 13 montre des exemples de films minces sol-gel élaborés à partir de précurseurs fonctionnalisés.

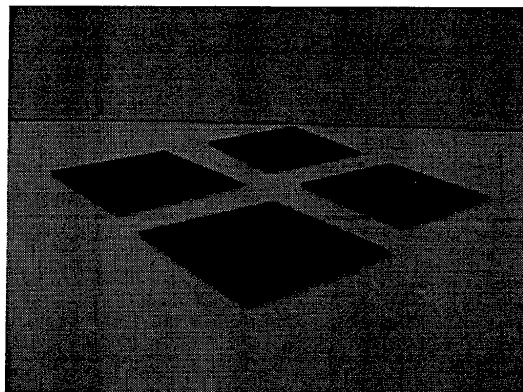


Figure 13 : Exemples de films sol-gel préparés à partir de précurseurs fonctionnalisés et déposés par centrifugation sur des substrats de verre .

## 2.4 Préparation sol-gel

### 2.4.1 Les molécules utilisées

Les molécules organiques participant à l'élaboration des matériaux sol-gel sont classées suivant la fonctionnalité conférée au système.

- Molécules pour la photoconduction

Les entités insérées pour réaliser cette propriété, appartiennent à la famille des molécules photo-réductrices. Ces composés actifs ayant la fonction de transporteur de trous comprennent une unité carbazole ou triphénylamine. Leur structure est représentée dans la figure 14 ci-dessous. Ces unités fonctionnalisantes sont toutes greffées au réseau silicaté après élaboration des matrices.

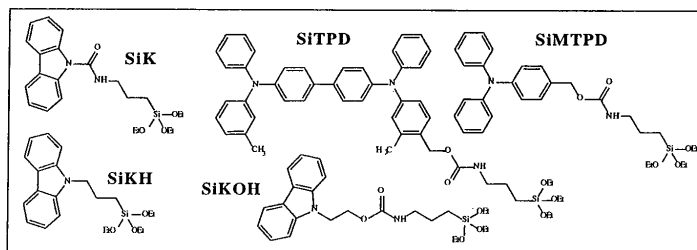


Figure 14 : Alkoxydes fonctionnalisés possédant une unité carbazole ou triphénylamine.



- Molécules pour l'effet électro-optique

Les molécules organiques de types « push-pull », c'est à dire présentant un groupe électro-donneur et un groupe électro-attracteur interagissant à travers un système conjugué ont été choisies pour cette étude (voir figure 15). Elles présentent des valeurs d'hyperpolarisabilités quadratiques importantes ainsi que des moments dipolaires élevés (cf chapitre III, § 3.6.2.). Les molécules les plus performantes, notées MMX, ont été synthétisées au département de chimie de l'ENS Paris par l'équipe de Mireille Blanchard.

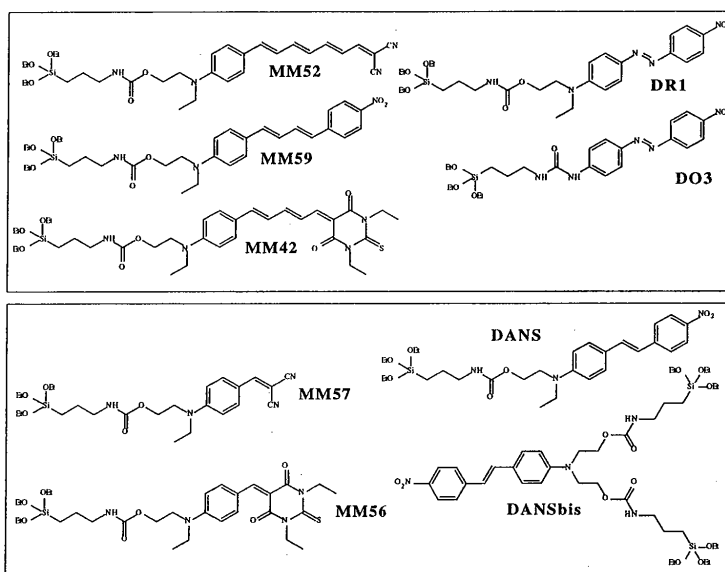


Figure 15 : Alkoxydes fonctionnalisés avec une molécule « push-pull ».

- Photogénérateurs

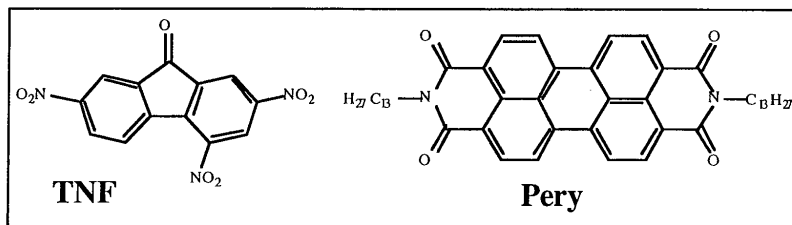


Figure 16 : Molécules photogénératrices.

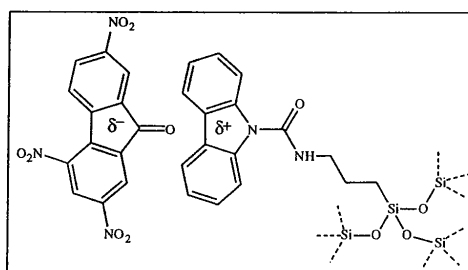


Figure 17 : Complexe à transfert de charges.

#### 2.4.2 Procédure d'élaboration des matériaux

Une procédure type utilisant SiK, DR1 et TEOS (avec par exemple DR1/SiK=1/5) consiste dans un premier temps à mettre en solution les différents monomères. Dans la plupart des cas le solvant commun est le tétrahydrofur (THF). L'hydrolyse des groupements alkoxy est réalisée par ajout d'eau acidulée (pH=1) au milieu réactionnel. Les rapports molaires DR1 / TEOS / H<sub>2</sub>O / THF par rapport au SiK sont 1 / 5 / 28 / 47. Après deux heures d'hydrolyse et dans une moindre mesure de condensation une petite quantité de pyridine est incorporée à la solution pour neutraliser l'acidité du milieu et favoriser ainsi les réactions de condensation. Le sol est ensuite filtré (0,45 $\mu$ m) avant d'effectuer les dépôts à la tournette sous hotte à flux laminaire. L'épaisseur des films mesurée à l'aide d'un profilomètre dépend de la vitesse de rotation des substrats (verre, verre + ITO, silicium, verre + or) et de la viscosité des sols qui peut être modifiée par ajout de THF. Après l'étape de dépôt les échantillons sont soit traités thermiquement (T > 100°C pendant plusieurs heures) et on parlera alors de matériaux durs (le taux de condensation est élevé) soit laissés dans l'état de condensation fixé par les conditions expérimentales du dépôt. Dans ce dernier cas on parlera de

matériaux mous (le taux de condensation est faible). Suivant les applications l'une ou l'autre des familles de matériaux sera utilisée. Il est important de préciser que les réactions d'hydrolyse et de condensation sont des réactions thermiquement activées. La figure 17 donne schématiquement la démarche suivie pour élaborer nos échantillons.

Dans les chapitres qui suivent, nous nous intéresserons aux comportements des molécules actives, soumises à une excitation de nature électrique ou photonique, dans ces structures partiellement ou fortement réticulées.

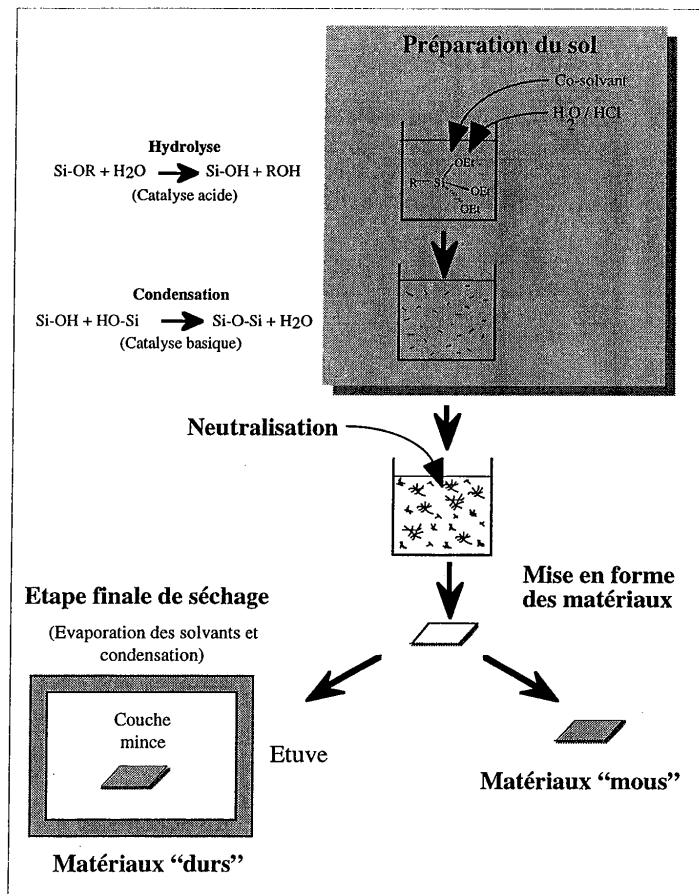


Figure 17 : Schéma de préparation des matériaux «durs» et «mous» utilisés dans cette étude.

# **Chapitre II**

**Migration moléculaire :  
inscription de réseaux de  
surface (et autres motifs) sur  
des films sol-gel mous.**



La thèse de D. Riehl<sup>[Riehl 96]</sup> a montré que les films DR1/TEOS durs présentaient des propriétés intéressantes de photo-blanchiment qu'on pouvait utiliser en optique intégrée pour l'inscription de diverses structures guidantes (guide d'onde, coupleurs directionnels,..etc). Le photo-blanchiment est dans ce cas lié à un mécanisme de réorientation moléculaire initié par l'absorption de photons par la molécule de DR1. La modification de l'indice de réfraction du matériau après irradiation, forte ( $\Delta n \approx 10^{-1}$ ) et irréversible, ne permet cependant pas d'inscrire sur un film mince des réseaux présentant une forte efficacité de diffraction. Or de telles structures présentent de larges potentialités en optique intégrée, notamment pour la réalisation de réseaux de couplage, de filtres interférentiels<sup>[Loewen 96, Barret 97, Paterson 96, Rochon 97]</sup>, ou de lames quart d'onde<sup>[Liu 96]</sup>. Pour obtenir des efficacités de diffraction importantes, en restant dans le régime de Raman-Nath<sup>[Raman 35, Gaylord 81]</sup>, les déformations de surface constituent une alternative de choix aux modifications d'indice. Cependant, dans un matériau polymère, un transport de matière sous faible excitation lumineuse ( $< 1 \text{ W/cm}^2$ ) n'est envisageable que si le taux de réticulation est faible, de tel sorte que les chaînes puissent se mouvoir<sup>[Barret 96]</sup>. Dans les matériaux sol-gel, le taux de réticulation peut être contrôlé par le traitement thermique appliqué après le dépôt du film sur le substrat. On peut ainsi penser qu'à l'instar de polymères organiques de faible poids moléculaire, un sol-gel mou présentera un taux de condensation suffisamment faible pour que les chaînes puissent se mettre en mouvement. La contrainte peut provenir par exemple d'une excitation photonique des chromophores attachés au squelette polymérique. Le mouvement des chromophores, contrôlé optiquement, initie alors la déformation du matériau.

Rochon et al<sup>[Rochon 95]</sup>, les premiers, ont montré qu'il était possible d'initier des phénomènes de déformations de surface dans des films de DR1/PMMA de faible poids moléculaire en utilisant le processus de photoisomérisation des molécules di-azoïques. Par la suite, d'autres équipes mirent en évidence des phénomènes similaires dans des matrices de polyester<sup>[Hlvested 95]</sup>, de cristal liquide<sup>[Holme 97]</sup> et enfin sol-gel<sup>[Darracq 98 (1)]</sup>.

- [Riehl 96] Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par procédé sol-gel  
D. Riehl, thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1996
- [Loewen 96] Diffraction gratings and applications  
E. G. Loewen and E. Popov, Optical Engineering n°58, ed. Marcel Dekker, 1996
- [Barret 97] Photoinscription of channel waveguides and grating couplers in azobenzene polymer thin films  
C. Barret, A. Natansohn, and P. Rochon, SPIE 30006, 441 (1997)
- [Paterson 96] Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene-containing polymer for coupling light into slab waveguide  
J. Paterson, A. Natansohn, P. Rochon, C.L. Callender, and L. Robitaille, Appl. Phys. Lett. 69 (22) 1996, 3318
- [Rochon 97] Optically inscribed surface gratings in azopolymers used in resonant structures  
P. Rochon and A. Natansohn, SPIE 2998, 214 (1997)
- [Liu 96] Infrared quarter-wave reflection retarders designed with high-spatial-frequency dielectric surface-relief gratings on a gold substrate at oblique incidence  
J. Liu and R.M.A. Azzam, Appl. Opt. 35 (28) 1996, 5557
- [Raman 35] C.V. Raman and N.S.N. Nath, Proc. Indian Acad.Sci. 2 (1935) 406, 413
- [Gaylord 81] Thin and thick gratings: terminology clarification  
T.K. Gaylord and M.G. Moharam, Applied Optics 20 (19) 1981, 3271
- [Barret 96] Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films  
C. J. Barret, A. Natansohn, and P. Rochon, J. Phys. Chem. 100, 8836 (1996)
- [Rochon 95] Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films  
P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn, Appl. Phys. Lett. 66 (2) 1995, 136
- [Hlvested 95] Novel Side-Chain Liquid Crystalline Polyester Architecture for Reversible Optical Storage  
S. Hlvested, F. Andruzzi, C. Kulinna, H.W. Siesler, and P.S. Ramanujam, Macromol. 28 (1995), 2712
- [Holme 97] An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester  
N.C.R. Holme, L. Nikolova, P.S. Ramanujam, and S. Hlvested, Appl. Phys. Lett. 70 (12) 1997, 1518
- [Darracq 98 (1)] Photoinscription of surface relief gratings on azo-Hybrid Gels  
B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, Y. Lévy, and J.P. Boilot, Adv. Mater. 10 (14) 1998, 1133

Dans ce chapitre, nous ferons un bref rappel des propriétés de photoisomérisation du DR1 dans des films DR1/SiK étuvés, puis nous étudierons les propriétés de déformation de surface de films minces ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) de DR1/SiK=1/2 mous et enfin décrirons la réalisation d'un coupleur à réseaux qui constitue une des applications intéressantes des réseaux de surface.

## 1. Photoisomérisation du DR1 dans des films de DR1/TEOS étuvés

### 1.1 Rappel sur le mécanisme de la photoisomérisation

Les molécules de type azobenzène sont connues depuis longtemps<sup>[Hartley 37]</sup> pour avoir des propriétés de photoisomérisation. La forme trans de l'azobenzène est en générale la plus stable. Par absorption de photons, elle peut basculer dans la forme cis (figure 1). Cette réaction est réversible, soit par absorption d'un photon par la forme cis, soit par retour thermique.

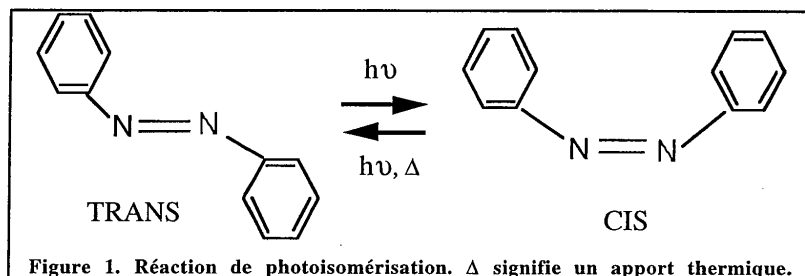


Figure 1. Réaction de photoisomérisation.  $\Delta$  signifie un apport thermique.

Différents modèles ont été proposés pour décrire le basculement trans-cis de la la molécule. Parmi ceux-ci deux ont été retenus (figure 2) :

- un mécanisme de rotation durant lequel un des cycles benzéniques tourne autour du plan de la molécule
- un mécanisme d'inversion durant lequel un des cycles benzéniques tourne dans le plan de la molécule.

Quoiqu'il en soit, il est aujourd'hui encore difficile d'affirmer lequel de ces mécanismes est le bon, voire même si les deux coexistent.

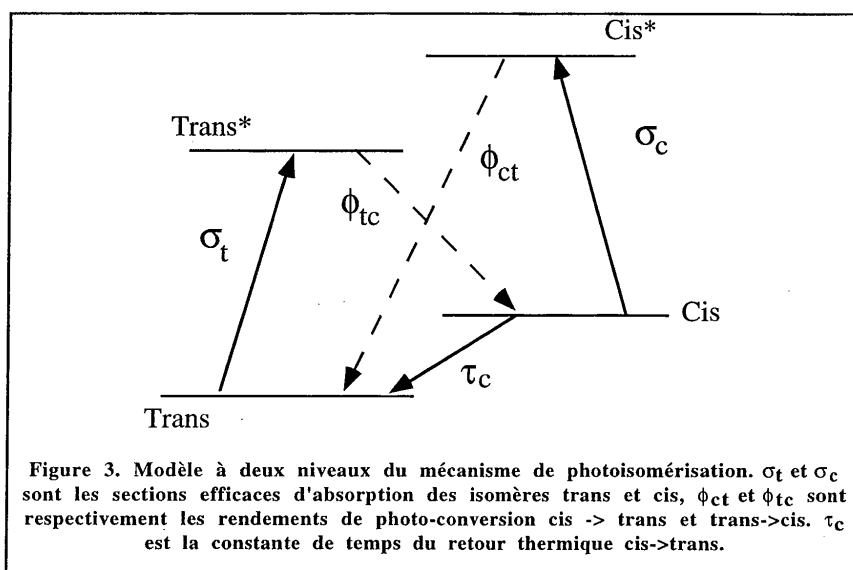
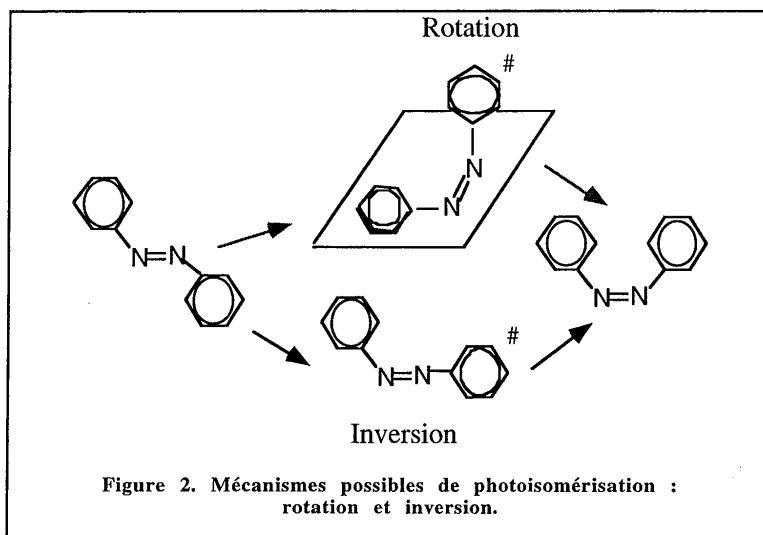
La modélisation énergétique de la photoisomérisation, présentée sur la figure 3, s'effectue à l'aide d'un modèle à deux niveaux (pour chacune des formes trans et cis). Les sections efficaces d'absorption,  $\sigma_t$ ,  $\sigma_c$ , ainsi que les rendements de conversion  $\phi_{ct}$  et  $\phi_{tc}$  et la constante de temps de

[Hartley 37]

G.S. Hartley, Nature, 140 (1937), 281

retour thermique dépendent entre autres, de la longueur d'onde d'illumination et de l'environnement de la molécule.

A partir de ce diagramme simplifié, il est possible d'en déduire les spectres d'absorption des molécules trans et cis [Loucif-Saïbi 93].



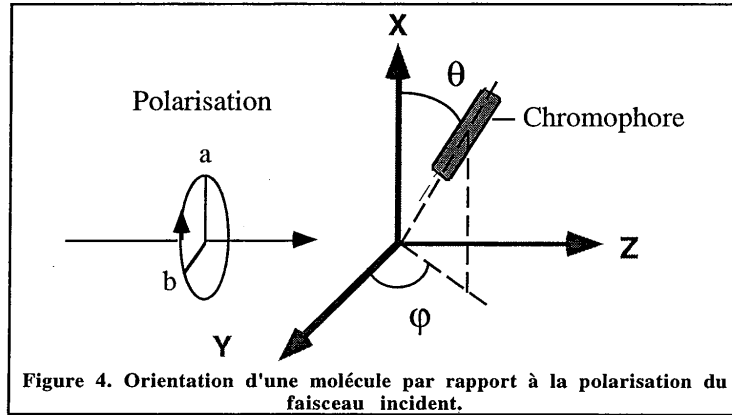


### 1.2. "Hole burning angulaire"

Comme l'isomère trans a une forme allongée, il absorbe de façon anisotrope, ce que l'on peut rendre compte par une anisotropie de la section efficace d'absorption<sup>[Huang 96]</sup> :

$$\sigma_t = [\sigma_t''(a^2 \cos^2 \theta + b^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi) + \sigma_t^\perp(a^2 \sin^2 \theta + b^2(1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi))] / I \quad [1]$$

où  $\theta$  et  $\varphi$  sont les angles d'Euler qui situent la molécule dans le repère macroscopique (X,Y,Z), a et b les contributions respectivement selon X et Y de la polarisation de faisceau d'illumination (cf. figure 4), I l'intensité lumineuse ( $I = a^2 + b^2$ ),  $\sigma_t''$  et  $\sigma_t^\perp$  respectivement les sections efficaces d'absorption de l'isomère trans parallèlement et perpendiculairement à l'axe moléculaire.



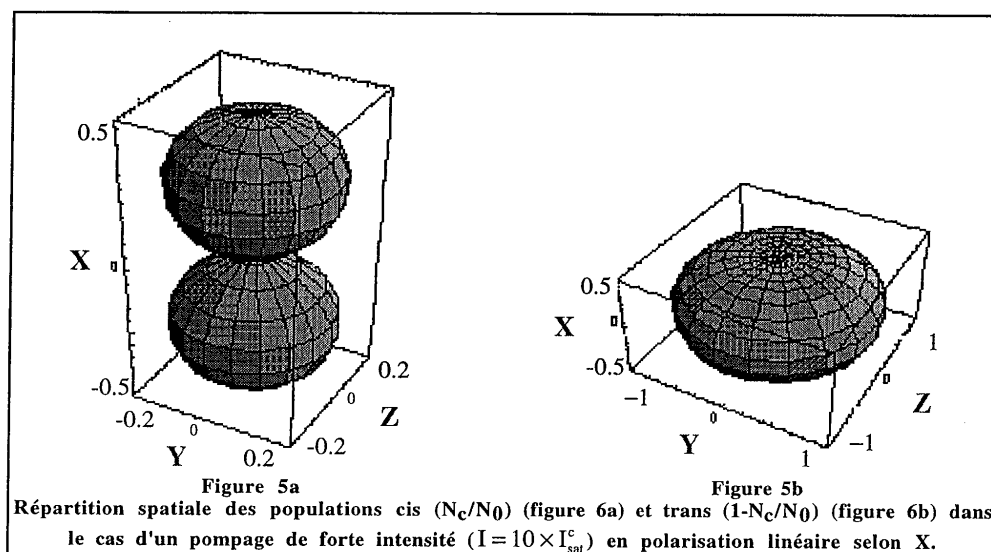
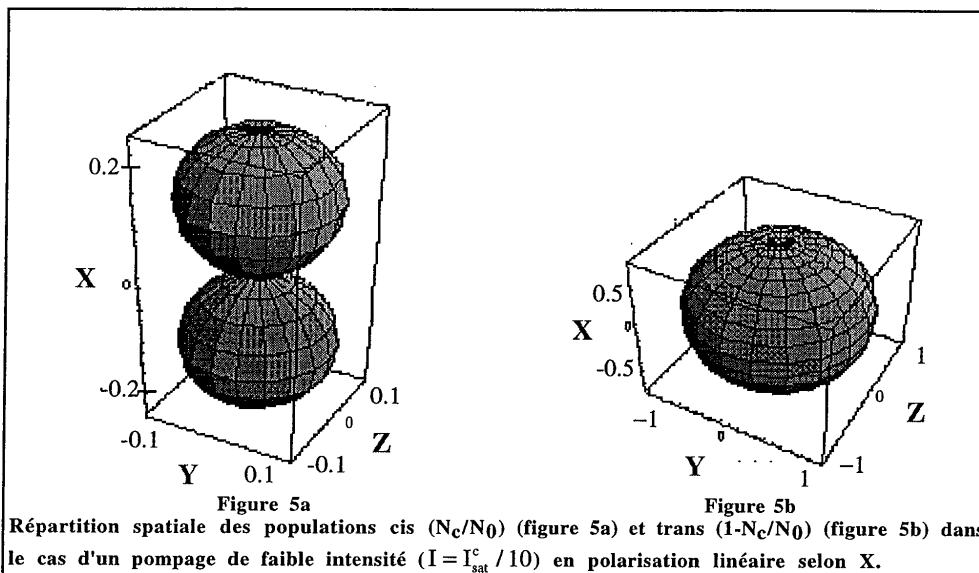
On peut considérer que l'isomère cis, de forme plus ramassée, absorbe de façon isotrope (i.e.  $\sigma_c'' = \sigma_c^\perp$ ). À partir du modèle à deux niveaux, on peut écrire l'équation caractérisant la dépendance temporelle de la concentration en isomère cis,  $N_c$ .

$$\frac{\partial N_c(\theta, \varphi, t)}{\partial t} = \frac{\sigma_t \phi_{tc}}{h\nu} I(N_0 - N_c) - \frac{\sigma_c \phi_{ct}}{h\nu} N_c - \frac{1}{\tau_c} N_c \quad [2]$$

avec  $N_0 = N_c + N_t$  à tout instant ( $N_t$  est la concentration en isomère trans).

On s'intéresse à l'équilibre photostationnaire obtenu lorsque la polarisation est linéaire selon OX ( $b=0$ ). Pour une faible intensité de pompe (i.e.  $I < I_{sat}^c = (h\nu / \sigma_c \phi_{tc}) \tau_c$ ), on constate que la

distribution angulaire des molécules trans reste quasi isotrope (cf. figures 5a et 5b). Ce qui n'est pas le cas lorsque le pompage est de forte intensité ( $I > I_{\text{sat}}^c$ ), pour lequel on constate un dépeuplement de l'isomère trans selon la polarisation du faisceau d'illumination, phénomène appelé hole burning angulaire (cf. figures 6a et 6b).



### 1.3. Réorientation moléculaire

L'effet de "hole burning angulaire" doit théoriquement disparaître lorsque l'on coupe le faisceau pompe, avec un temps de relaxation de  $\tau_c$ . Or, aussi bien dans les matrices de PMMA [Sekkat 92] que dans les matrices sol-gel [Riehl 96], il a été constaté une rémanence de l'anisotropie photoinduite. Ce phénomène s'explique par un mécanisme de réorientation moléculaire perpendiculairement à la polarisation de la lumière de pompe. Les expériences de dichroïsme photoinduit en apportent la preuve: alors qu'un effet de "hole burning angulaire" entraînerait une variation d'absorption  $\Delta A_{//} = 3\Delta A_{\perp}$  [Shi 91] (les sigles // et  $\perp$  signifient respectivement les directions parallèle et perpendiculaire au plan du film), l'effet de réorientation conduit à  $\Delta A_{//} = -2\Delta A_{\perp}$  [Todorov 84].

Les expériences effectuées par D. Riehl ont confirmé la coexistence des deux effets de "hole burning angulaire" et de réorientation dans les films DR1/TEOS. Le paramètre d'ordre photoinduit peut atteindre 5 %, correspondant à des variations d'indice de réfraction (hors bande d'absorption) de l'ordre de  $10^{-2}$  pour de faibles intensités lumineuses ( $I < 10 \text{ mW/cm}^2$ , i.e.  $I < I_{\text{sat}}^c$ ) et des temps d'exposition courts ( $< 10 \text{ mn}$ ). Dans le cas de fortes intensités lumineuses et de temps d'exposition prolongés apparaît un phénomène de photo-blanchiment irréversible.

### 1.4. Photo-blanchiment

Il a été mis en évidence lors de pompages de fortes intensités ( $0,5 \text{ W/cm}^2$ ) de longues durées ( $> 1 \text{ heure}$ ). L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis présentée sur la figure 7 montrent qu'au delà d'une heure de pompage, le point isobestique synonyme de l'équilibre trans-cis disparaît, et que se forme le spectre d'un photo-produit relativement peu différent de celui de l'isomère cis. Les spectres IR (insert de la figure 7) montrent la disparition de la double liaison azo, confirmant la photodégradation de la molécule de DR1.

Pour expliquer cet effet, deux interprétations ont été proposées. La première énoncée par Riehl et al [Riehl 96], sur la base d'une réaction de photocyclisation mise en évidence par Lewis et al [Lewis 60, Joshua 74], suppose la protonation de la liaison azo favorisée par l'environnement acide de la matrice sol-gel. Cette protonation est suivie d'une photocyclisation qui se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption dans l'UV proche.

- |              |   |
|--------------|---|
| [Sekkat 92]  | Création d'anisotropie et d'effet non-linéaires du second ordre par photoisomérisation de dérivées de l'azobenzène dans des films polymères.<br>Z. Sekkat, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1995    |
| [Shi 91]     | Large stable photoinduced index change in a nonlinear-optical polyester polymer with disperse red side groups<br>Y. Shi, W.H. Steier, L. Yu, M. Chen, and L.R. Dalton, Appl. Phys. Lett. 58 (11) 1991, 1131 |
| [Todorov 84] | Polarisation holography. I : A new high efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence.<br>T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, Appl. Opt. 23 (1984), 4309                       |
| [Lewis 60]   | G.E. Lewis, J. Org. Chem. 25 (1960), 2193   |
| [Joshua 74]  | C.P. Joshua and V.N. Rajasetharan Pillai, Tetrahedron 30 (1974), 3333   |

La seconde interprétation a été proposée par A. Galvan-Gonzales<sup>[Galvan-Gonzales 99]</sup>, suite à des expériences sur la photodégradation de films DANS/PMMA en fonction du taux d'oxygène de l'air. L'ouverture de la double liaison azo pourrait provenir d'une réaction de photooxydation par l'oxygène de l'air. Des expériences doivent être menées sur les films DR1/TEOS pour identifier plus précisément le photoproduit.

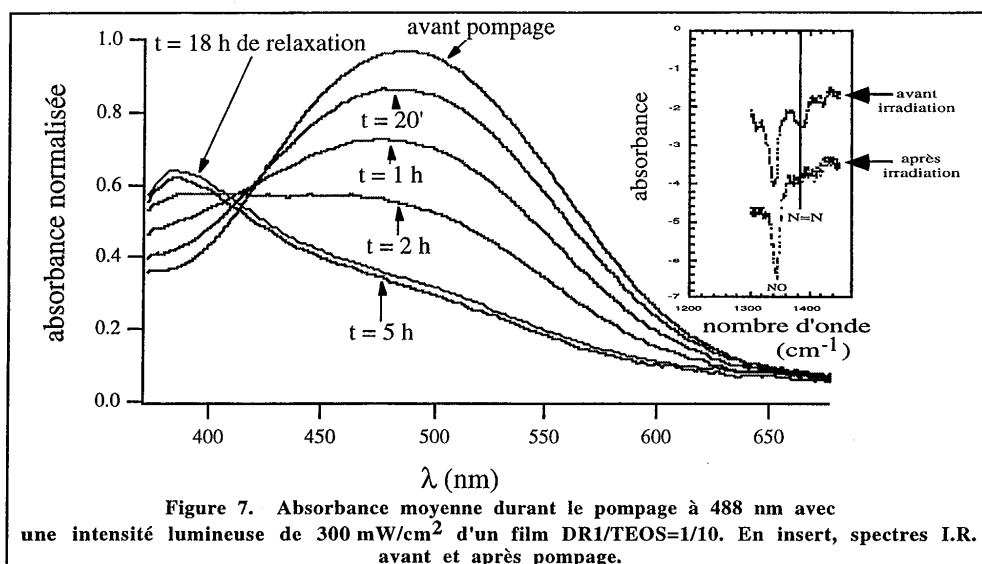


Figure 7. Absorbance moyenne durant le pompage à 488 nm avec une intensité lumineuse de  $300 \text{ mW/cm}^2$  d'un film DR1/TEOS=1/10. En insert, spectres I.R. avant et après pompage.

L'effondrement de la bande d'absorption du film permet d'obtenir des variations d'indice de réfraction photo-induites aussi fortes que 0,1. On peut ainsi envisager l'inscription de guides d'onde soit par irradiation à travers un photo-masque, soit par projection d'une figure d'interférence grâce aux montages présentés au §2.1, expérience avec laquelle des résolutions supérieures à 1000 traits/mm peuvent être atteintes.

Toutes ces propriétés concernent des films minces sol-gel de type DR1/SiK ou DR1/TEOS préalablement étuvés pour évacuer le solvant résiduel et réticuler le matériau. Dans cet état de polymérisation, le matériau est trop rigide pour se déformer. Nous allons montrer au paragraphe suivant qu'en l'absence de traitement thermique préalable, et lorsque le matériau est dans un état de condensation faible, des déformations considérables peuvent être photoinduites dans des films minces.

[Galvan-Gonzales 99]

The effect of temperature and atmospheric environment on the photodegradation of some Disperse Red 1 type polymers  
A. Galvan-Gonzales, M. Canva, G. Stegeman, R. Twieg, T. Kowalczyk, and H. Lackritz, accepted to Optics Letters, Aout 1999.

## 2. Inscription de réseaux de surface

L'inscription de réseaux sur un film photosensible peut se faire de deux façons :

- par illumination du film à travers un masque pré-gravé (réseau binaire).
- par projection sur le film d'une figure d'interférence (réseau sinusoïdal).

### **2.1. Montages pratiques.**

Pour étudier les cinétiques d'inscription de réseaux de surface sur les films non étuvés nous avons utilisé les montages des figures 8 et 9. Le montage de la figure 8 permet la projection sur le film d'un champ d'interférence créé par deux faisceaux pompes (ondes planes) issus d'un laser à argon (L2) dont la longueur d'onde (488 nm), est située dans la bande d'absorption UV-visible du film. La polarisation de chaque faisceau d'interférence est contrôlée par deux polariseurs, P1 et P2, ainsi que deux lames quart d'onde,  $\lambda/4$ . Les intensités des deux faisceaux sont rendues identiques par l'ajustement de la lame demi-onde,  $\lambda/2$ . Le pas du réseau d'illumination,  $\Lambda$ , est fixé par l'angle  $\theta$  selon la formule :

$$\Lambda = \lambda / (2 \sin \theta) \quad [3]$$

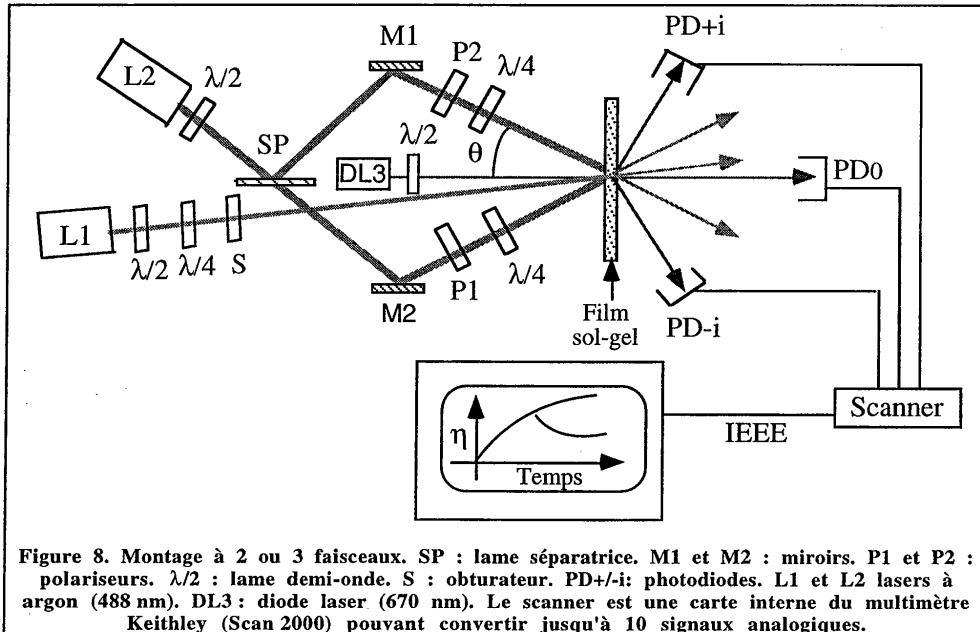
Les cinétiques d'écriture/effacement du réseau ainsi que son efficacité de diffraction sont déduites respectivement de l'évolution et de la mesure de l'intensité des ordres diffractés par le réseau du faisceau sonde issu de la diode laser, DL3, dont la longueur d'onde, 670 nm, est située en dehors de la bande d'absorption du matériau. Le diamètre du faisceau sonde sur le film est environ dix fois plus faible que celui de l'aire de recouvrement des faisceaux pompe (2 mm) de sorte que l'on mesure l'efficacité au centre du champ d'interférence de structure gaussienne. La détection des ordres diffractés, dont le nombre dépend du pas du réseau, est réalisée par des photodiodes PD<sub>i</sub>. Les signaux analogiques issus des photodiodes sont convertis en signaux numériques par une carte scanner pour être traités par un système d'acquisition GPIB-IEEE piloté par le logiciel Labview.

L'efficacité de diffraction de l'ordre  $i$ ,  $\eta_i$ , est définie de la façon suivante :

$$\eta_i = \frac{I_i}{I_0 T_f \exp(-\alpha x / \cos \theta_i)} \quad [4]$$

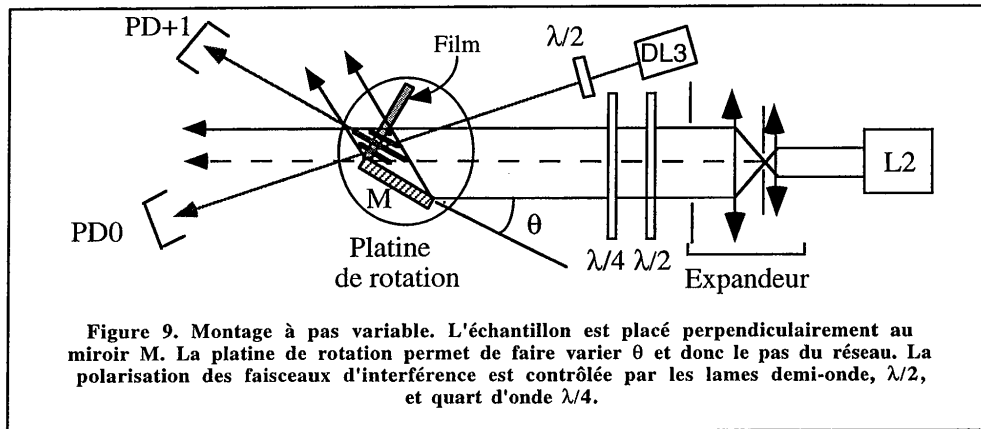
où  $\alpha$  est l'absorption résiduelle du film à 670 nm,  $T_f$  le facteur de transmission de l'échantillon (qui tient compte des pertes par réflexion aux interfaces),  $I_0$  l'intensité incidente de la

sonde,  $I_i$  l'intensité de l'ordre  $i$  diffracté et  $\theta_i$  l'angle de diffraction de l'ordre  $i$ , qui vérifie, lorsque l'incidence de la sonde est normale au film,  $\sin \theta_i = i(\lambda / \Lambda)$ .



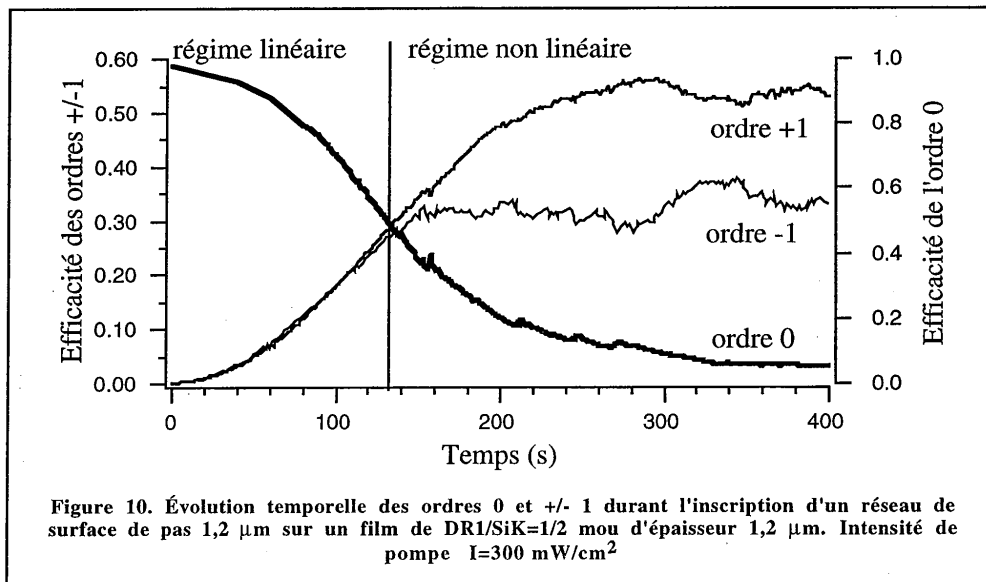
La somme des intensités de pompe varie entre 0 et  $1\text{W}/\text{cm}^2$ . On peut superposer au spot d'interférence un troisième faisceau issu d'un autre laser à argon (L1) dont la polarisation est ajustable par deux lames demi-onde et quart d'onde.

Pour les études nécessitant de faire varier le pas du réseau (donc l'angle  $\theta$ ), on a préféré utiliser le montage de la figure 9. Ce montage est basé sur le principe des interférences par miroir de Lloyd. L'échantillon est placé à  $90^\circ$  du miroir M, interceptant le champ d'interférence créé par le recouvrement d'une moitié du faisceau incident traversant directement le film et de l'autre moitié réfléchi sur le miroir. La rotation du porte-échantillon, permet de faire varier facilement l'angle  $\theta$  et donc le pas du réseau entre environ  $\lambda/2$  et  $10\ \mu\text{m}$ . Les lames demi-onde et quart d'onde permettent d'ajuster la polarisation du faisceau pompe dont l'intensité ne peut dépasser  $200\ \text{mW}/\text{cm}^2$  du fait du diamètre du faisceau qui doit être d'au moins  $0,5\ \text{cm}$ . Comme pour le montage précédent, la diode laser (670 nm), DL3, permet de mesurer l'efficacité de diffraction en dehors de la bande d'absorption du matériau.

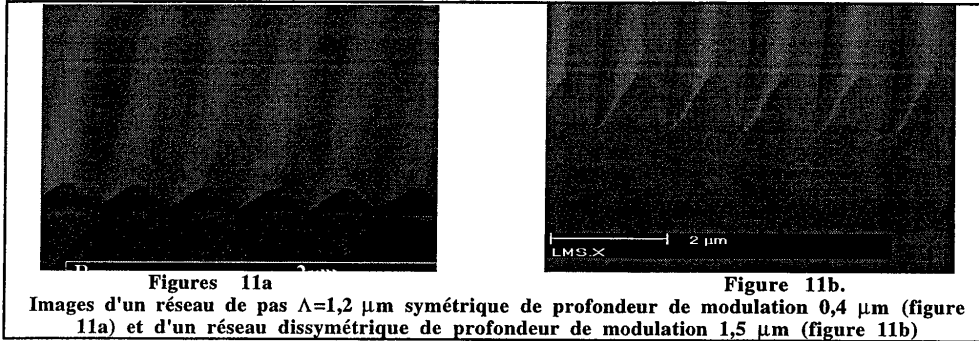


## 2.2. Cinétiques d'inscription. Linéarité de la réponse.

La figure 10 montre une cinétique "type" des ordres 0,  $\pm 1$  diffractés par un réseau de surface inscrit sur un film non étuvé de DR1/SiK=1/2. Cette cinétique laisse apparaître deux régimes distincts. Jusqu'à  $t = 130$  s, les ordres  $\pm 1$  sont quasiment confondus, c'est le régime linéaire : la forme du réseau de surface est identique à celle du réseau d'illumination, c.a.d. sinusoïdal (figure 11a). Au delà de 130 s, les ordres  $\pm 1$  se séparent, signe d'une forme dissymétrique du réseau de surface (figure 11b).



Il existe plusieurs hypothèses quant à l'origine de cette dissymétrie sur lesquelles nous reviendrons dans le § 7. Il est à remarquer que les efficacités de diffraction peuvent atteindre, notamment dans le régime non linéaire des valeurs extrêmement élevées (jusqu'à 80 % dans un des ordres +/-1), nettement supérieures aux efficacités obtenues avec les réseaux d'indice inscrits sur des film étuvés (< 10 %).



Dans les études qui suivent nous resterons dans le régime linéaire. Un calcul approché permet de comparer, en terme d'efficacité de diffraction, un réseau d'indice et un réseau de surface. Pour exprimer les efficacités de diffraction d'un réseau de phase, il faut savoir dans quel régime de diffraction l'on se trouve. En s'appuyant sur le critère énoncé par Gaylord et al [Gaylord 81], on en déduit qu'en régime linéaire, le régime de diffraction des réseaux de phase est de type Raman-Nath [Raman 35], régime dans lequel, l'efficacité de diffraction d'un réseau sinusoïdal est donnée par des fonctions de Bessel.

Dans le cas d'un réseau d'indice d'amplitude crête à crête  $\Delta n$ , on a :

$$\begin{cases} \eta_0 = J_0^2(\pi e \Delta n / \lambda) \\ \eta_{\pm 1} = J_1^2(\pi e \Delta n / \lambda) \end{cases} \quad [5]$$

Dans le cas d'un réseau de surface d'amplitude crête à crête  $\Delta e$ , on a :

$$\begin{cases} \eta_0 = J_0^2(\pi(n-1)\Delta e / \lambda) \\ \eta_{\pm 1} = J_1^2(\pi(n-1)\Delta e / \lambda) \end{cases} \quad [6]$$

L'efficacité de diffraction dans l'ordre 1 de réseaux d'indice et d'épaisseur est représentée sur la figure 12. La figure 11a montre qu'on peut obtenir, dans le régime linéaire, des modulations d'épaisseur allant jusqu'à 400 nm, ce qui correspond à une efficacité de diffraction de 27,5%. Un réseau d'indice présentant une telle efficacité nécessiterait une modulation d'indice d'environ 0,28,

[Gaylord 81]

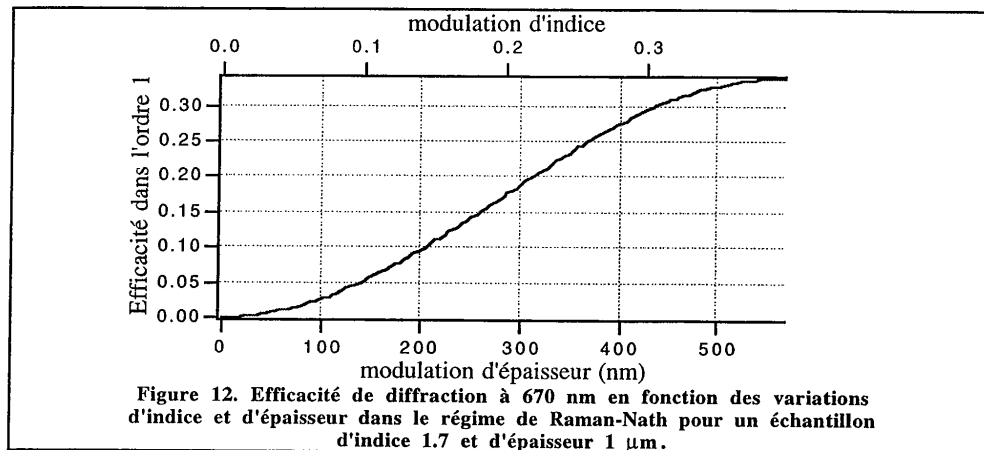
Thin and thick gratings: terminology clarification  
T.K. Gaylord and M.G. Moharam, Applied Optics 20 (19) 1981, 3271  
C.V. Raman and N.S.N. Nath, Proc. Indian Acad.Sci. 2 (1935) 406, 413

[Raman 35]



ce qui n'est pas envisageable avec des matériaux sol-gel. On constate aussi que l'efficacité maximale, en régime linéaire est d'environ 33%.

Il faut cependant noter que les formules [5] et [6] ne sont valables que lorsque  $\Lambda/\lambda \gg 1$  (i.e. lorsque le nombre d'ordres diffractés est important). Dans le cas contraire, le traitement s'effectue sur la base de la théorie électromagnétique du réseau élaborée par Petit et al<sup>[Petit 80]</sup>.



### 2.3. Absence de photoblanchiment.

Le suivi du spectre d'absorption moyen d'un film non étuvé soumis à une irradiation uniforme est présenté sur la figure 13. Les résultats sont à comparer avec ceux de la figure 7 (expérience identique avec un film de DR1/TEOS=1/10 dur). Les conditions d'illumination étant identiques, on constate plusieurs choses :

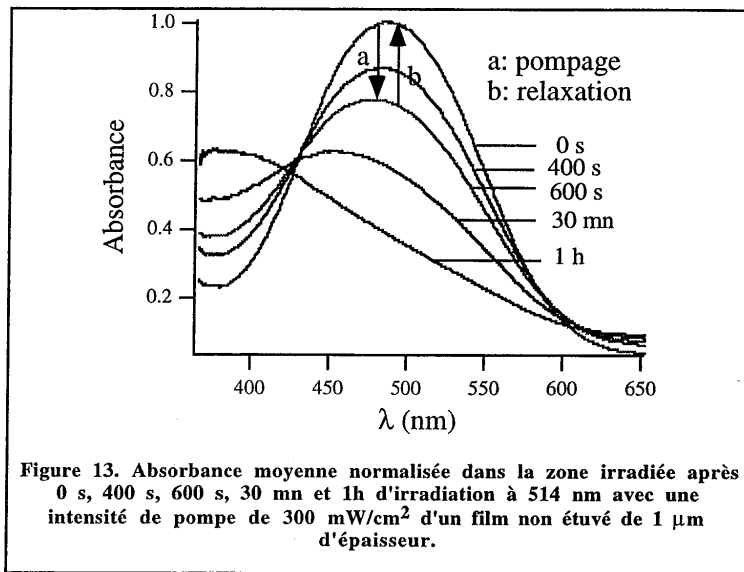
- l'effondrement du spectre du film mou est 4 fois plus rapide que celui du film dur. Ceci peut s'expliquer par la plus grande facilité qu'ont les molécules de DR1 à s'isomériser du fait d'une plus grande mobilité dans la matrice faiblement réticulée. Le rendement quantique de photoisomérisation et de photodégradation est plus fort dans le film mou que dans le film dur,
- pour les temps d'inscription du réseau de surface, on ne constate pas une prépondérance de la forme cis dégradée: jusqu'à  $t \approx 600$  s, l'équilibre trans/cis réversible, caractérisé par le point isobestique à  $\lambda=430$  nm, prédomine. On peut donc conclure qu'il n'y a pas de photo-blanchiment irréversible pendant l'inscription du réseau de surface.

[Petit 80]

Electromagnetic theory of gratings  
R. Petit, Springer, Berlin, Heilderberg, New-York, (1980)

Quant au dichroïsme, il y a très peu de différences avec les résultats obtenus par D. Riehl sur le film DR1/TEOS=1/10 : un fort effet de réorientation perpendiculairement à la polarisation de la pompe apparaît quelques secondes après le début du pompage.

En résumé, lors de l'inscription d'un réseau de surface, les molécules ne se dégradent pas et une partie se réoriente préférentiellement dans une direction perpendiculaire à la polarisation de la pompe.



#### 2.4. Sélectivité de l'inscription vis-à-vis de la polarisation des faisceaux de pompe

L'inscription des réseaux de surface est très sélective vis-à-vis de la polarisation des faisceaux de pompe. Dans le tableau 1, sont regroupés les efficacités de diffraction obtenues selon les différents états de polarisation des faisceaux d'écriture ainsi que les expressions théoriques (dans l'approximation des ondes planes) de la projection du champ optique dans le plan du film et de l'intensité lumineuse. Pour comprendre ce tableau, il faut s'aider des figures 14 et 15 qui montrent respectivement la modulation en amplitude et en intensité du champ d'interférence en polarisation p-p, et l'état de polarisation du champ d'interférence dans les configurations où il n'est pas constant (i.e. s-p, 45°-45°, s-Cg et p-Cg).

On constate qu'en polarisation s-s comme en polarisation croisée (Cg-Cd et s-p, cf. figure 15), aucun réseau de surface n'a pu être mis en évidence par microscopie électronique à balayage. Les faibles efficacités de diffraction obtenues dans ces configurations sont attribuées à un réseau d'indice. Les configurations de polarisation les plus efficaces sont p-p, Cg-Cg et 45°-45°.

Sur ce dernier résultat, on note une légère différence par rapport aux résultats obtenus avec des matériaux DR1/PMMA pour lesquels les configurations Cg-Cg et 45°-45° sont plus efficaces que la configuration p-p<sup>[Rochon 95, Kim 97(1)]</sup>. Avec des polymères cristaux liquides, des modulations de surface à la fréquence double de celle de l'intensité lumineuse peuvent être obtenues en polarisation croisée<sup>[Holme 97]</sup>.

Les résultats du tableau 1 indiquent que pour inscrire un réseau de surface, le champ d'interférence doit comporter:

- un réseau d'intensité, ce qui n'est pas le cas des configurations croisées s-p et Cg-Cd,
- une composante non nulle dans la direction de la constante de réseau (ou du gradient d'intensité), ce qui n'est pas le cas de la configuration s-s.

Une telle sélectivité du mécanisme de déformation de surface vis-à-vis de la polarisation exclut une éventuelle origine thermique du phénomène. De plus il semble que le déplacement de matière ne se produise que dans une direction commune à la polarisation et au gradient d'intensité.

Cette hypothèse est confirmée par l'expérience suivante: en utilisant le montage à trois faisceaux (figure 8), on projette sur le film à la fois un réseau d'intensité polarisé s (configuration s-s) et un troisième faisceau uniforme dont on fait varier la polarisation. Les trois faisceaux sont déclenchés en même temps. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.

---

[Rochon 95]      Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films  
P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* 66 (2) 1995, 136

[Kim 97(1)]      Photofabrication of surface relief gratings on azobenzene polymer films  
D.Y. Kim, T.S. Lee, X. Wang, X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, and S.K. Tripathy, *SPIE* 2998, 195, (1997)

[Holme 97]      An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester  
N.C.R. Holme, L. Nikolova, P.S. Ramanujam, and S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* 70 (12) 1997, 1518

Pol <sup>a</sup>	$\eta^b$ (%)	mod <sup>c</sup> (nm)	Intensité lumineuse : $I =  E ^2$	Projection du champ optique E dans le plan du film ( $\delta(x) = \pi x / \Lambda$ )
s-p	1	< 5	2	$\begin{bmatrix} \cos \theta e^{i\delta(x)} \\ e^{-i\delta(x)} \end{bmatrix}$
Cg-Cd	1	< 5	2	$\sqrt{2} \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \delta(x) \\ -\sin \delta(x) \end{bmatrix}$
s-s	1	< 5	$4 \cos^2[\delta(x)]$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 2 \cos \delta(x) \end{bmatrix}$
p-p	40	$\approx 500$	$4 \cos^2 \theta \cos^2[\delta(x)]$ $+ 4 \sin^2 \theta \sin^2[\delta(x)]$	$\begin{bmatrix} 2 \cos \theta \cos \delta(x) \\ 0 \end{bmatrix}$
Cg-Cg	39	$\approx 470$	$2(1 + \cos^2 \theta) \cos^2[\delta(x)]$ $+ 2 \sin^2 \theta \sin^2[\delta(x)]$	$\sqrt{2} \cos \delta(x) \begin{bmatrix} i \cos \theta \\ -1 \end{bmatrix}$
45°- 45°	37	$\approx 450$	$2(1 + \cos^2 \theta) \cos^2[\delta(x)]$ $+ 2 \sin^2 \theta \sin^2[\delta(x)]$	$\sqrt{2} \cos \delta(x) \begin{bmatrix} \cos \theta \\ 1 \end{bmatrix}$
p-Cg	30	$\approx 400$	2 $+ \sqrt{2}(\cos[2\delta(x)] + \sin[2\delta(x)])$	$\begin{bmatrix} \cos \theta (e^{i\delta(x)} + i / \sqrt{2} e^{-i\delta(x)}) \\ -1 / \sqrt{2} e^{-i\delta(x)} \end{bmatrix}$
s-Cg	15	$\approx 200$	2 $- \sqrt{2} \cos[2\delta(x)]$	$\begin{bmatrix} (i / \sqrt{2}) \cos \theta e^{-i\delta(x)} \\ e^{i\delta(x)} - (1 / \sqrt{2}) e^{-i\delta(x)} \end{bmatrix}$

**Tableau 1. Efficacité de diffraction, modulation du réseau de surface, intensité et champ d'interférence pour différentes configurations de polarisation des faisceaux de pompe. La notation de Jones employée permet d'exprimer l'état de polarisation d'une onde plane sous la forme d'un vecteur comportant la composante dans le plan (Ox, Oy) du film. Ox coïncide avec la direction de la constante de réseau, Oy avec celle des franges d'interférences.**

**<sup>a</sup> polarisation des faisceaux de pompe : Cg,d: polarisation circulaire gauche, droite, 45°: polarisation à 45° du plan d'incidence, p : polarisation dans le plan d'incidence, s : polarisation perpendiculairement au plan d'incidence.**

**<sup>b</sup> efficacité de diffraction dans l'ordre 1 ( $\Lambda = 1,2 \mu\text{m}$ ,  $I = 100 \text{ mW/cm}^2$ )**

**<sup>c</sup> modulation mesurée par microscopie électronique à balayage (SEM)**

On constate que la configuration s-s/p donne un résultat identique (même efficacité et même modulation) que la configuration s-Cg. Ceci semble logique car les caractéristiques d'illumination (contraste interférentiel et polarisation) de ces deux configurations sont très proches.

On explique aussi que la configuration p-Cg est plus efficace que la configuration s-Cg par le fait que la projection des états de polarisation dans l'axe du gradient est plus grande dans le cas de p-Cg. De même, le fait que la configuration p-p soit la plus efficace de ces dernières configurations s'explique par la différence du contraste interférentiel ( $\approx 1$  pour p-p,  $\approx 0,7$  pour s-s/p, p-Cg et s-Cg).

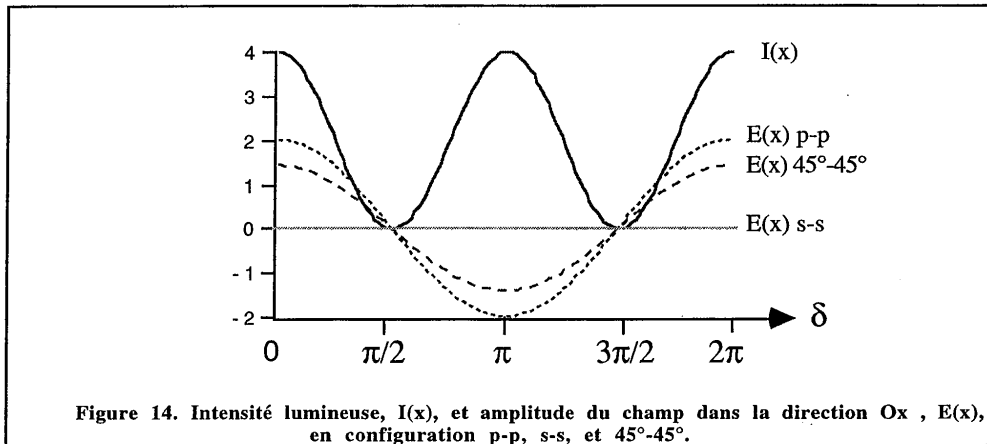
De façon générale, pour avoir une modulation maximale, un gradient de polarisation dans la direction Ox est préférable (cas p-p et p-Cg) même si le cas s-s/p prouve qu'il n'est pas nécessaire.

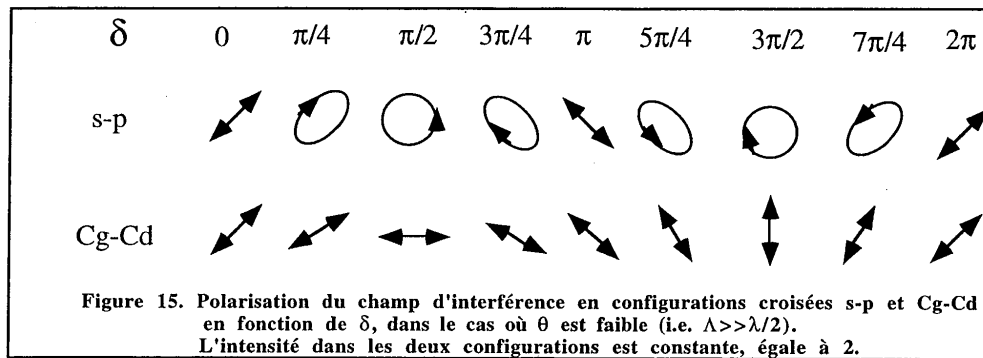
Les résultats identiques obtenus en configuration p-p, p-p/s et p-p/p, vont aussi dans ce sens.

Dans le cas de la configuration 45°-45°, on remarque que la projection de la polarisation dans la direction du gradient d'intensité est légèrement plus faible que dans la configuration p-p (cf. figure 14), ce qui peut expliquer la plus faible modulation.

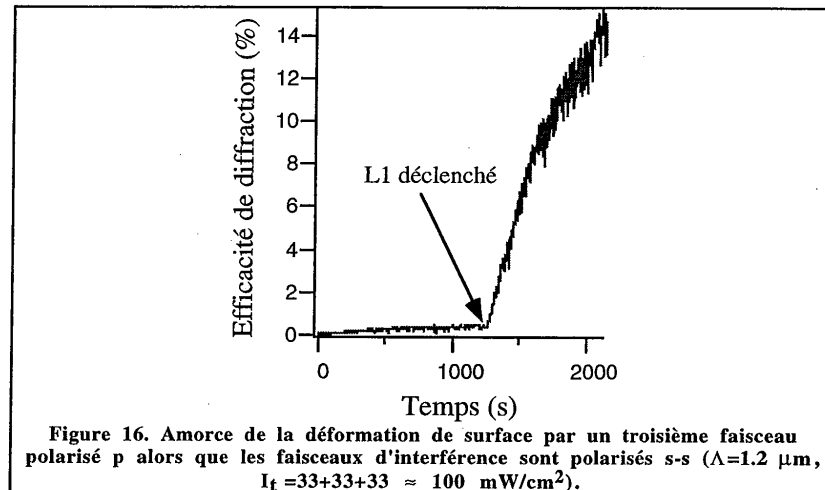
Pol <sup>a</sup>	$\eta^b$ (%)	mod <sup>c</sup> (nm)
s-s/s	1	<5
s-s/p	15	≈200
s-s/Cg	15	≈200
p-p/s	40	≈500
p-p/p	40	≈500

Tableau 2. Inscription de réseaux de surface avec 3 faisceaux, déclenchés en même temps.  
( $\Lambda=1,2 \mu\text{m}$ ,  $I_t=33+33+33 \approx 100 \text{ mW/cm}^2$ )





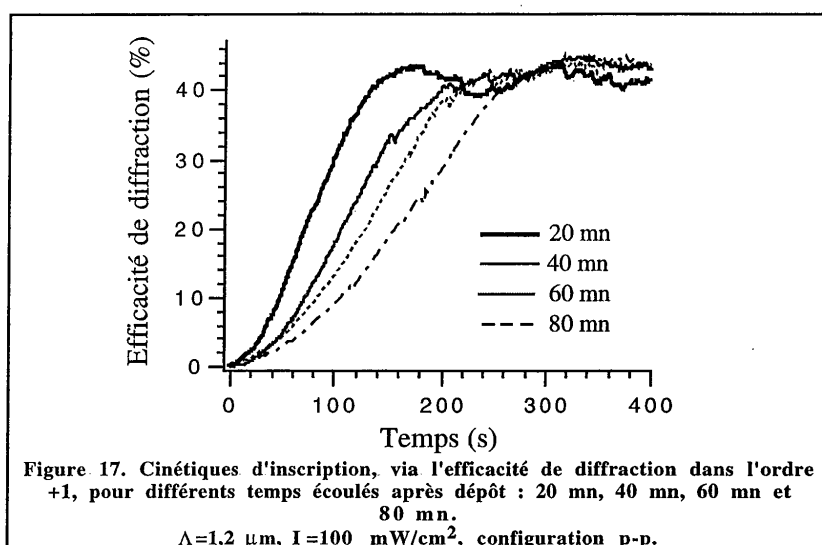
Comme le montre la figure 16, la formation du réseau d'indice ne fait pas obstacle à celle du réseau de surface. La seule présence du troisième faisceau convenablement polarisé permet d'initier la déformation de surface.



### 2.5. Temps de réponse du réseau de surface. Influence du taux de condensation.

Les études pour corrélérer l'intensité de pompe avec le temps de réponse du réseau de surface se sont avérées délicates à mener dans la mesure où le taux de condensation du matériau évolue rapidement après le dépôt du film. Nous avons pu constater que pour une même intensité de pompe le temps de réponse dépend du temps écoulé depuis le dépôt du film. La figure 17 montre l'évolution des cinétiques d'inscription à des temps différents écoulés depuis le dépôt du film. On peut remarquer que :

- la vitesse de formation du réseau de surface diminue progressivement en fonction du temps écoulé après dépôt,
- l'efficacité finale du réseau ne dépend pas du temps écoulé après dépôt.



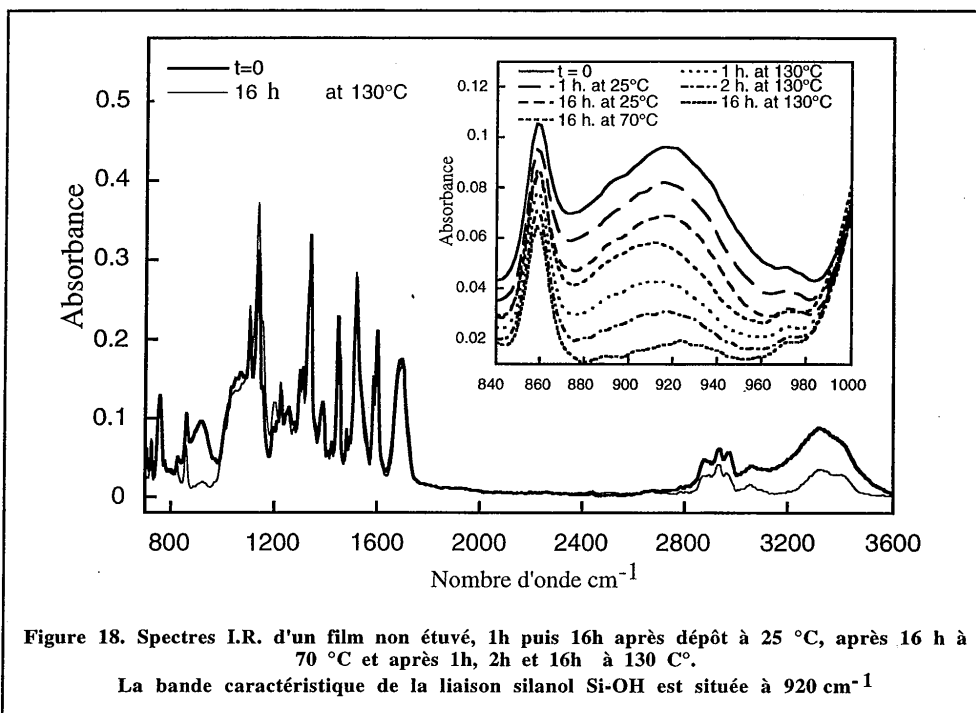
Le tableau 3 montre le temps de réponse à 90% de l'efficacité de diffraction,  $T_r$ , en fonction du temps écoulé après dépôt,  $T_d$ . On y constate qu'après une journée à température ambiante, le temps de réponse n'évolue quasiment plus. Il semble donc que le film durcisse rapidement au cours des premières heures (voire la première heure) après le dépôt puis n'évolue quasiment plus par la suite.

$T_r(90\%)$	120 s	173 s	191 s	236 s	1010 s	1100 s
$T_d$	20 mn	40 mn	60 mn	80 mn	1 jours	6 mois

Tableau 3. Temps de réponse à 90 % pour différents temps après dépôt.

Ce résultat est à corrélérer avec les études réalisées en spectroscopie IR (cf. figure 18) qui permettent de suivre l'évolution de la condensation des précurseurs  $\text{DR1-Si}(\text{OH})_3$  lorsque l'échantillon est stocké à différentes températures ( $25^\circ \rightarrow 130^\circ \text{C}$ ). On observe dans l'insert de la figure 18 que l'absorbance de la bande caractéristique de la liaison silanol ( $920 \text{ cm}^{-1}$ ) diminue de la même amplitude 1h après le dépôt qu'au cours des 16h suivantes, ce qui démontre un net ralentissement des réactions de condensation 1h après le dépôt.

Cette figure montre aussi que les réactions de condensation peuvent être initiées thermiquement. Le stockage d'un film pendant 16 heures à 130 °C permet de réticuler très fortement le matériau, ce qui explique qu'on ne puisse plus inscrire de réseau de surface sur des films étuvés.



## 2.6. Influence de l'intensité lumineuse.

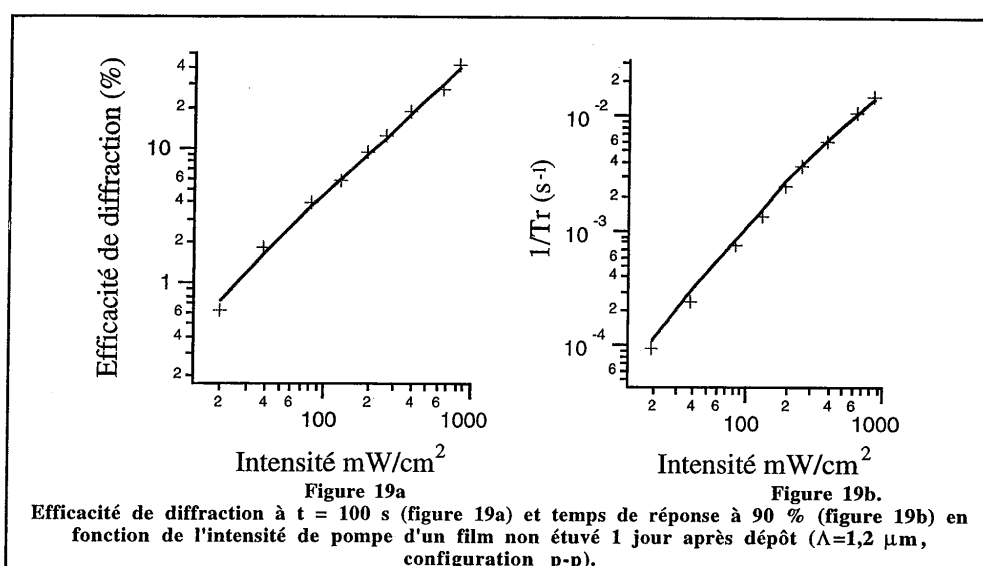
L'étude de l'efficacité de la gravure en fonction de l'intensité de pompe doit donc être menée sur un film au moins un jour après le dépôt pour pouvoir s'affranchir des variations du taux de condensation. Les résultats de cette étude sont présentés sur les figure 19a et 19b. L'échelle logarithmique est employée par soucis de lisibilité. Les ajustements de l'efficacité et de l'inverse du temps de réponse en fonction de l'intensité lumineuse sont linéaires. Ceci signifie que dans la gamme d'intensité de pompe (20 mW/cm<sup>2</sup> - 1 W/cm<sup>2</sup>) et dans le régime linéaire :



- l'amplitude de la modulation de surface,  $\Delta e$ , ne dépend que de l'énergie de pompe:  
 $\Delta e \propto I \cdot t$ ,
- le temps de réponse ne dépend que de l'intensité de pompe:  $T_r \propto 1 / I$ .

Ces résultats tendent à prouver que les mécanismes de photoisomérisation du DR1 sont bien à l'origine de la déformation de surface. Ils excluent définitivement une origine thermique car celle-ci entraînerait  $\Delta e \propto I$ .

Nous n'avons pas observé d'effet de seuil dans cette gamme d'intensité de pompe. Il est malheureusement délicat d'utiliser des intensités de pompe inférieures à 20 mW/cm<sup>2</sup> pour lesquelles les longs temps de réponse (>2 h) n'assurent pas la stabilité des franges d'interférence.



## 2.7. Résolution spatiale de la gravure. Longueur de diffusion.

L'étude de l'efficacité de la gravure en fonction du pas des réseaux est indispensable pour la compréhension des mécanismes de déformation. Les figures 20a et 20b montrent l'efficacité de diffraction dans les ordres 0 et +/-1 en fonction du pas des réseaux. Cette étude, réalisée grâce au montage de la figure 8, révèle l'existence d'un pas optimal d'environ 1,2  $\mu\text{m}$  pour lequel l'efficacité de diffraction (ainsi que la modulation) est maximale.

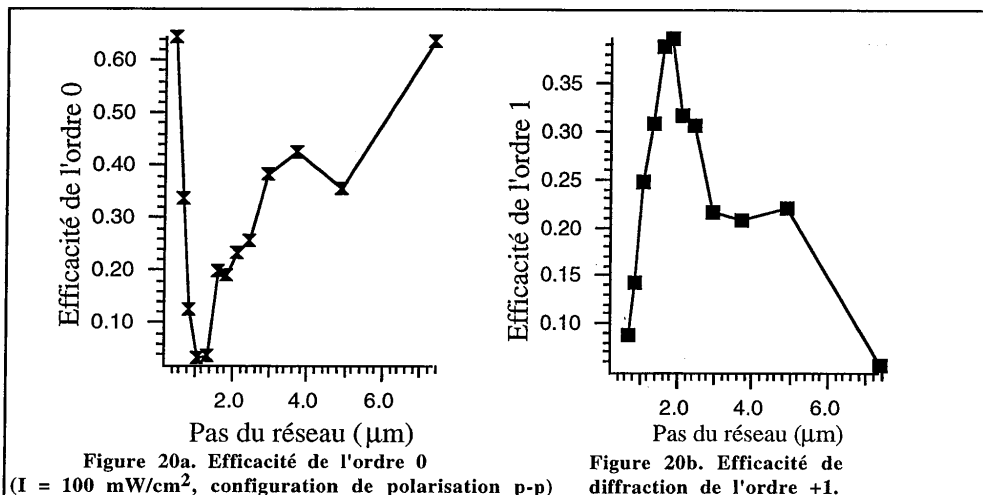
La raison principale pour laquelle l'efficacité dans l'ordre 0 diminue aux faibles pas est liée à l'évolution de l'état de polarisation du champ et du contraste interférentiel du champ d'interférence en configuration p-p (cf. tableau 1, 5ème colonne, 4ème ligne). La figure 21 montre l'évolution du contraste interférentiel en fonction du pas du réseau. Le pas de 0,37  $\mu\text{m}$  correspond à une

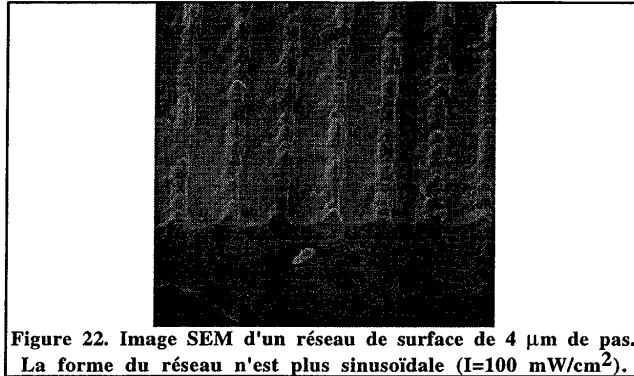
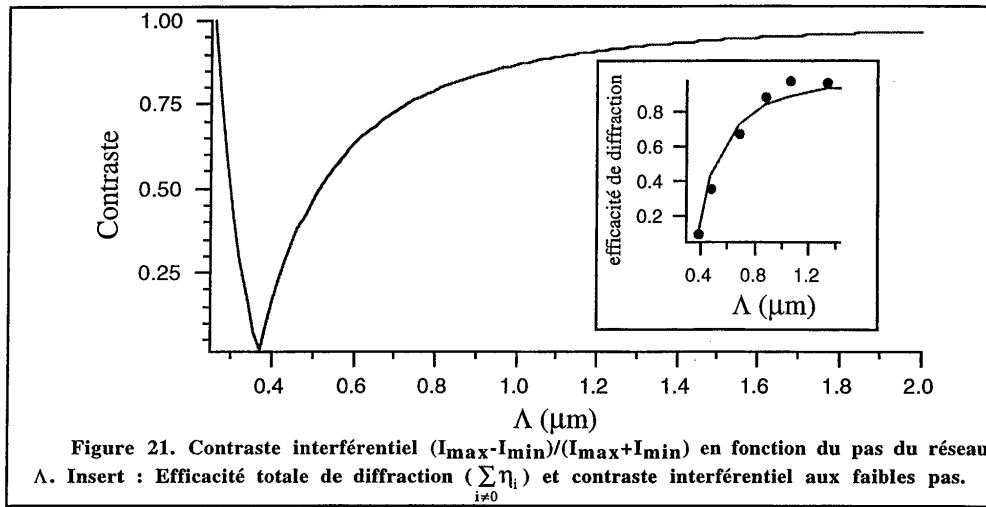
configuration de polarisation croisée des faisceaux d'interférence ( $\theta=45^\circ$ ). Lorsqu'on approche de ce pas, le contraste interférentiel chute et la projection de l'état d'interférence dans la direction du gradient d'intensité diminue. Or, on a vu au §2.4 que la déformation de surface n'a lieu que si le champ électrique a une composante non nulle dans l'axe du gradient.

L'insert de la figure 21 montre que pour les faibles pas, l'efficacité de diffraction est quasi proportionnelle au contraste interférentiel.

Dans le cas des pas élevés ( $> 2 \mu\text{m}$ ), la diminution de l'efficacité de diffraction peut s'expliquer par le fait que l'espacement des franges est grand devant la longueur de diffusion des molécules. La forme du réseau n'est alors plus sinusoïdale et la déformation n'est efficace qu'aux maxima d'intensité lumineuse (cf. figure 22).

Il faut bien noter que la limitation aux faibles pas est instrumentale et non intrinsèque au matériau. On peut remédier à ce problème en diminuant la longueur d'onde du laser de pompe, sachant qu'il faut rester dans la bande d'absorption du chromophore, ou en utilisant des masques pré-gravés de pas très fin. Une méthode plus astucieuse serait d'utiliser le montage à trois faisceaux (s-s/p par exemple), pour laquelle la polarisation dans le champ d'interférence, fixée par le troisième faisceau, est indépendante du pas du réseau d'intensité.





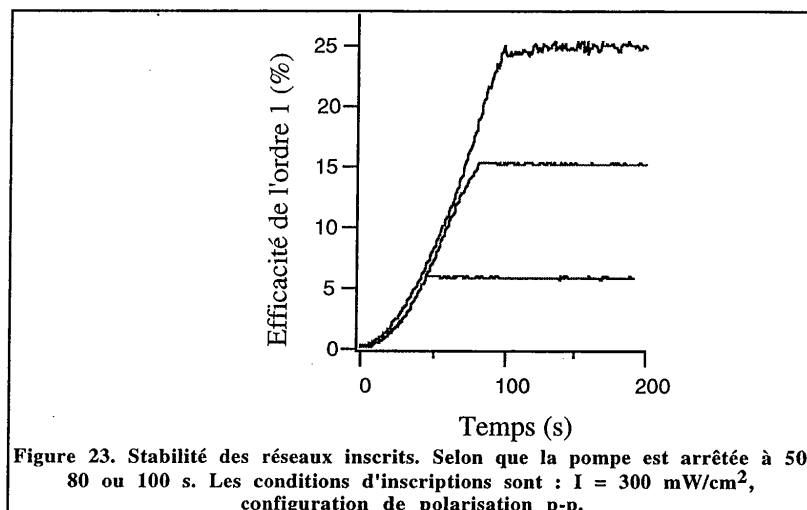
### 3. Effacement des réseaux de surface

Après avoir étudié la procédure d'inscription, intéressons-nous à la stabilité et aux procédures d'effacement du réseau de surface.

#### 3.1. Stabilité des réseaux de surface

La figure 23 montre l'évolution de l'efficacité de diffraction lorsqu'on coupe le champ d'interférence à différents moments de l'inscription. Aucun phénomène de relaxation n'apparaît. Le réseau inscrit est stable à température ambiante. Des mesures d'efficacité sur des motifs inscrits il y a deux ans n'ont ainsi montré aucun phénomène de relaxation. Cette propriété s'avère très

intéressante dans la mesure où l'on peut aisément contrôler la modulation d'épaisseur par le temps d'exposition pour une intensité donnée.



### 3.2. Effacement thermique

Un moyen d'effacer le réseau de surface est de chauffer l'échantillon au dessus de  $100^\circ\text{C}$  pendant quelques minutes. Le problème majeur de cette méthode est qu'on ne peut par la suite inscrire de nouveaux réseaux de surface sur le film. L'avancement de la condensation après chauffage à  $100^\circ\text{C}$  est suffisant pour que les chaînes ne soient plus assez mobiles pour permettre une déformation de surface.

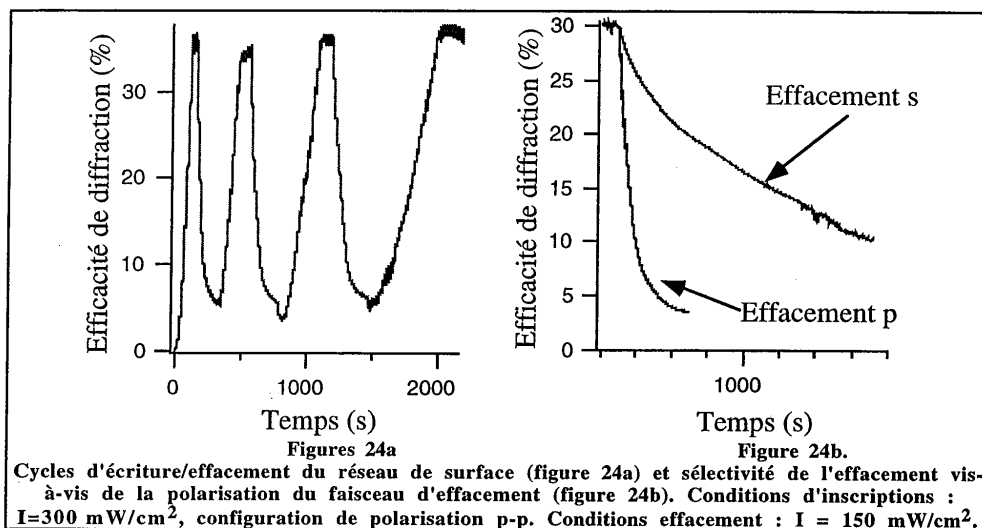
### 3.3. Effacement photonique

Une méthode moins destructive d'effacement du motif est de l'illuminer uniformément, par exemple en bloquant un des faisceaux d'interférence. La figure 24a. montre les cycles d'écriture/effacement ainsi réalisés. On remarque que cycle après cycle, les temps d'inscription augmentent, ce qui indique une évolution locale du taux de réticulation qui ne peut être due à une élévation locale de la température<sup>[Barret 96]</sup>. De plus, on observe après chaque cycle un effet de rémanence du réseau qu'on peut attribuer à la réorientation d'une partie des chromophores ( $\approx 5\%$ ) perpendiculairement à la polarisation du champ d'interférence, ces chromophores ne pouvant plus être excités de nouveau. La figure 24b confirme la sélectivité du mécanisme de déformation vis-à-vis de la polarisation du rayonnement optique: le temps d'effacement du réseau de surface est plus

[Barret 96]

Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films  
C. J. Barret, A. Natansohn, and P. Rochon, J. Phys. Chem. 100, 8836 (1996)

de 10 fois plus long en polarisation s qu'en polarisation p. Il apparaît qu'une très faible partie de l'énergie du faisceau s participe à l'effacement du réseau de surface alors qu'à l'inverse la quasi totalité du faisceau p est utilisée pour uniformiser l'épaisseur du film. Le transport de matière a donc bien lieu préférentiellement parallèlement à la polarisation du faisceau d'excitation.



#### 4. Déphasage du motif inscrit par rapport au réseau d'illumination.

La valeur du déphasage du réseau de surface vis-à-vis du réseau d'illumination (en régime linéaire) est aussi un paramètre fondamental pour la compréhension des mécanismes de déformation. C'est la réponse spatiale de la déformation de surface vis-à-vis du champ d'interférence qui constitue l'enjeu de cette mesure. Les premières publications parues à ce sujet ont fait état de déphasage de  $\pi$ <sup>[Natansohn 95]</sup> ou de  $\pi/2$ <sup>[Kim 97(2)]</sup>. Ce dernier résultat est justifié par une relation de proportionnalité entre la déformation de surface et le gradient d'intensité ( $S(x) \propto -dI(x)/dx$ ,  $S(x)$  étant le profil du réseau). Malheureusement, l'expérience utilisée, décrite au §4.1, s'avère incorrecte pour mesurer le déphasage. C'est pourquoi nous avons mis en oeuvre une autre technique, décrite au §4.2, qui permet de conclure avec certitude quant à la valeur du déphasage.

##### 4.1. Technique du bord d'écran

La technique du bord d'écran consiste à projeter sur le matériau la figure de diffraction d'un bord d'écran. Les figures 26 et 27 montrent, en 3D et en coupe (images réalisées en microscopie à

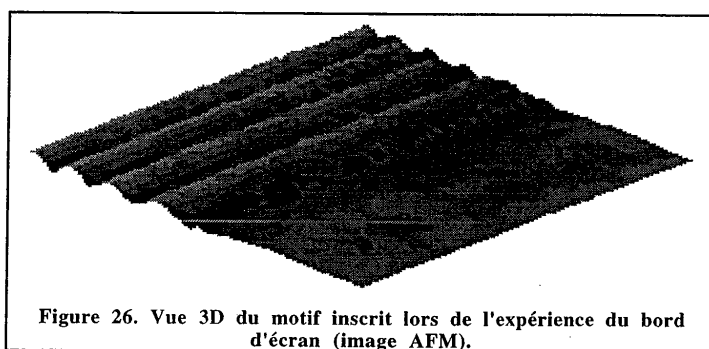
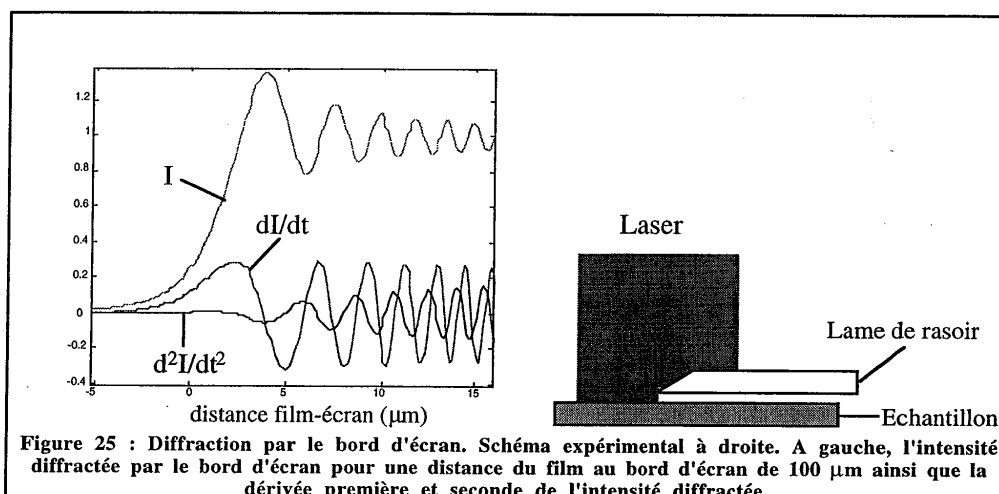
[Natansohn 95]  
[Kim 97(2)]

A. Natansohn, P. Rochon, M-S. Ho, and C. Barret, *Macromol.* 28, 4179 (1995)  
Photo-fabrication of surface relief gratings on polymer films  
D.Y. Kim, T.S. Lee, S.K. Tripathy, *Macromol. Symp.* 116, 127 (1997)

force atomique, A.F.M.), le profil du motif inscrit lors de cette expérience. La modulation d'épaisseur est de l'ordre de 100 nm. On observe sur ces images que dans certains creux du réseau se forment des irrégularités, signe d'une dégradation de l'état de surface du film.

L'ambiguïté de la mesure du déphasage entre le motif d'illumination et celui inscrit sur le film résulte de l'impossibilité de repérer précisément la position latérale du bord d'écran vis-à-vis du motif inscrit. En effet, si l'on compare les profils théoriques de la figure 25 avec le profil inscrit, on constate qu'un ajustement est obtenu aussi correctement avec la dérivée première et la dérivée seconde de l'intensité lumineuse. Pour pouvoir trancher, il est nécessaire de déterminer avec une précision de l'ordre du micromètre la distance qui sépare la position du bord d'écran du premier minimum. Ceci impose, d'une part la mesure au micromètre près de la distance du bord d'écran au film, et d'autre part de pouvoir repérer, toujours au micromètre près, la position du bord d'écran sur le profil de la figure 27, ce qui pose expérimentalement des problèmes insolubles.

Une méthode beaucoup moins aléatoire pour mesurer le déphasage entre un réseau photoinscrit et le réseau d'illumination est l'utilisation de la technique du réseau glissant mise en oeuvre par Laurent Frey dans sa thèse.



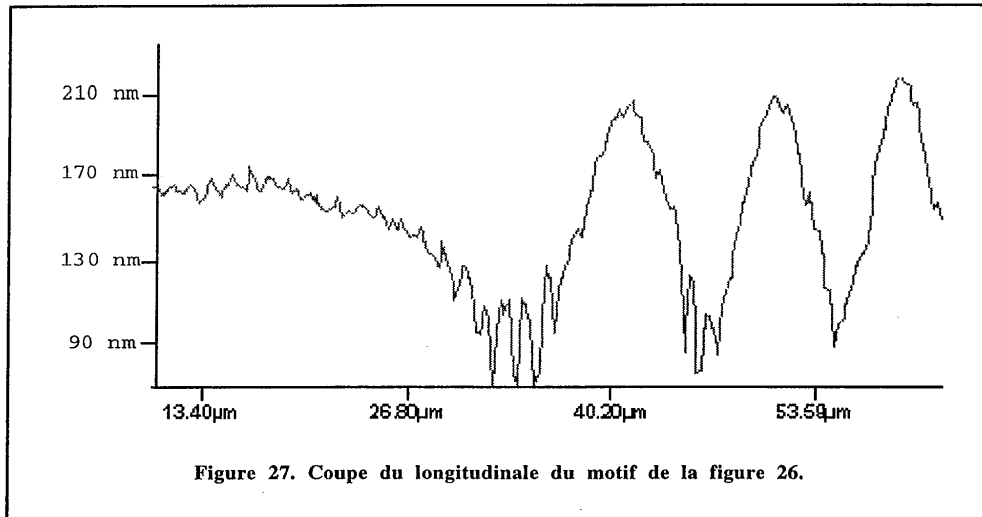


Figure 27. Coupe du longitudinale du motif de la figure 26.

#### 4.2. Mesure du déphasage par la technique du réseau glissant<sup>[Frey 99 (1), Frey 99 (2)]</sup>

Cette expérience, plus couramment utilisée pour caractériser les matériaux photoréfractifs (cf. chapitre IV), permet de restituer les déphasages de réseaux d'indice, d'épaisseur, et d'absorption vis-à-vis d'un réseau d'inscription créé par un montage du type de celui décrit sur la figure 9. Les caractéristiques d'illumination diffèrent légèrement de celles utilisées précédemment: le laser de pompe à une longueur d'onde de 532 nm, l'intensité d'illumination est de 600 mW/cm<sup>2</sup> et le diamètre du spot d'interférence de 1 mm, le pas du réseau d'illumination est de 1,5 μm. L'échantillon utilisé est un film de DR1/SiK=1/2 de 1,2 μm d'épaisseur.

La technique consiste à déphaser continûment le réseau d'illumination pendant un temps très court devant le temps d'inscription du réseau et à mesurer le couplage d'onde résultant (caractérisé

[Frey 99 (1)]

Surface and volume gratings investigated by the moving grating technique in sol-gel materials

L. Frey, B. Darracq, F. Chaput, L. Lahli, J.M. Jonathan, G. Roosen, J.P. Boilot, and Y. Lévy accepté à Optics Comm., 1999

[Frey 99 (2)]

Kinetics of photoinduced gratings by a moving grating technique

L. Frey, J.M. Jonathan, and G. Roosen, accepté à Opt. Comm., 1999

par un échange d'énergie entre les faisceaux d'inscription transmis à travers l'échantillon). La variation de l'épaisseur  $e$  du film, entraîne à la fois une variation du chemin optique  $\delta(x)$  et de l'absorption  $a(x)$ , qui s'écrivent dans le cas du régime linéaire :

$$\begin{cases} \delta(x) = (n-1)e(x) \approx \delta_0 + \Delta\delta(t)\cos(Kx + \varphi_\delta(t)) \\ a(x) = \alpha e(x) \approx a_0 + \Delta a(t)\cos(Kx + \varphi_a(t)) \end{cases} \quad [7]$$

où  $K=2\pi/\Lambda$  est le module de la constante de réseau,  $(\varphi_\delta, \Delta\delta, \delta_0)$  et  $(\varphi_a, \Delta a, a_0)$  les déphasage, amplitude et valeur moyenne respectifs du chemin optique et d'absorption,  $n$  et  $\alpha$  respectivement l'indice et l'absorption du film à 532 nm.

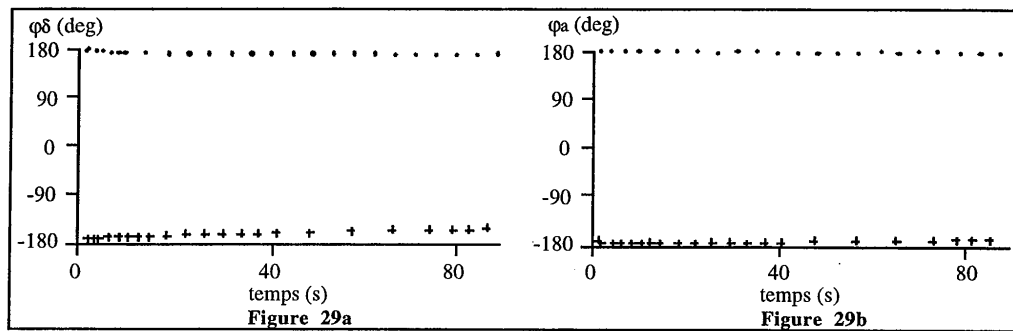
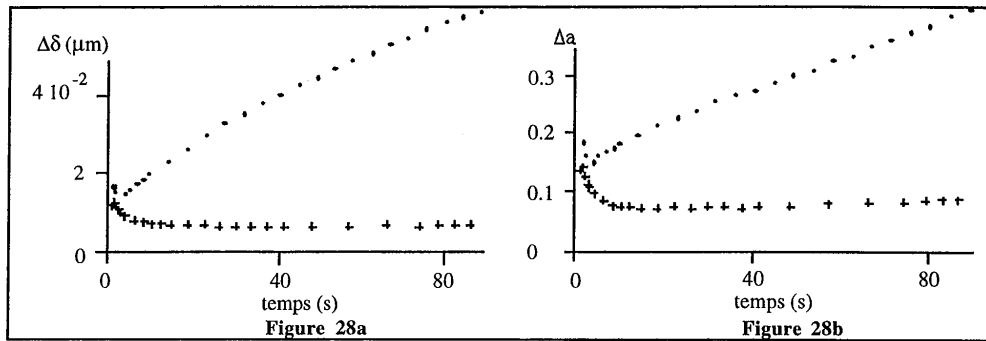
En régime de Raman-Nath ( $\Lambda/\lambda \approx 3$ ), la transmission,  $t(x)$ , du film peut s'écrire :  $t(x) = e^{-a(x)+j\delta(x)}$ .

Les figures 28(a,b) montrent le début des cinétiques de  $\Delta\delta$  et  $\Delta a$  dans les configurations de polarisation s-s et p-p. En configuration p-p, les constantes de temps de  $\Delta\delta$  et  $\Delta a$ , étant les mêmes, on en déduit que les réseaux de phase et d'amplitude dérivent du même phénomène: la formation du réseau de surface. Avec  $n=1,8$  et  $\alpha=3,6 \mu\text{m}^{-1}$  à 532 nm, en négligeant le réseau d'indice à  $t=90\text{s}$ ,  $\Delta\delta=(n-1)\Delta e \approx 4,5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$  conduit à  $\Delta e \approx 64 \text{ nm}$  et  $\Delta a = \alpha \Delta e \approx 0,25$  donne  $\Delta e \approx 70 \text{ nm}$ , ce qui confirme l'origine commune des réseaux de phase et d'amplitude.

En configuration s-s, les faibles variations de  $\Delta\delta$  et  $\Delta a$  révèlent la dynamique d'un réseau d'indice: on remarque la valeur initiale non nulle de  $\Delta\delta$  (à  $t=0^+$ ,  $\Delta\delta=e\Delta n \approx 1,2 \cdot 10^{-2}$  conduit à  $\Delta n \approx 10^{-2}$ ) et  $\Delta a$  (à  $t=0^+$ ,  $\Delta a=e\Delta\alpha \approx 0,12$  conduit à  $\Delta\alpha \approx 0,1 \mu\text{m}^{-1}$ ) qui découlent du réseau de population et de réorientation dont la dynamique n'est pas résolue par l'expérience. La saturation de ces réseaux entraîne par la suite une diminution de  $\Delta\delta$  et  $\Delta a$ . Il est à noter que les faibles temps d'inscriptions ne permettent pas d'observer une éventuelle remontée du signal engendré par le photo-blanchiment.

Sur les figures 29(a,b) on constate que le déphasage, aussi bien du réseau d'indice que du réseau de surface est de  $\pi$ . Ce résultat est n'est pas surprenant car il correspond à un déplacement de matière des zones brillantes du champ d'interférence où les molécules de DR1 sont fortement excitées, vers les zones sombres où elles restent fixes (cf. figure 30). L'épaisseur augmente donc dans les zones sombres et diminue dans les zones brillantes.





Cinétiques des amplitude (figure 28a) et phase du chemin optique (figure 29a) ainsi que des amplitude (figure 28b) et phase (figure 29b) de la transmission des faisceaux de pompe à travers un film non étuvé de  $\text{DR1/Sik}=1/2$  d'épaisseur  $1,2 \mu\text{m}$  en configuration p-p (croix) et s-s (ronds). ( $\lambda=532 \text{ nm}$ ,  $\Lambda=1,5 \mu\text{m}$ ,  $I=600 \text{ mW/cm}^2$ )

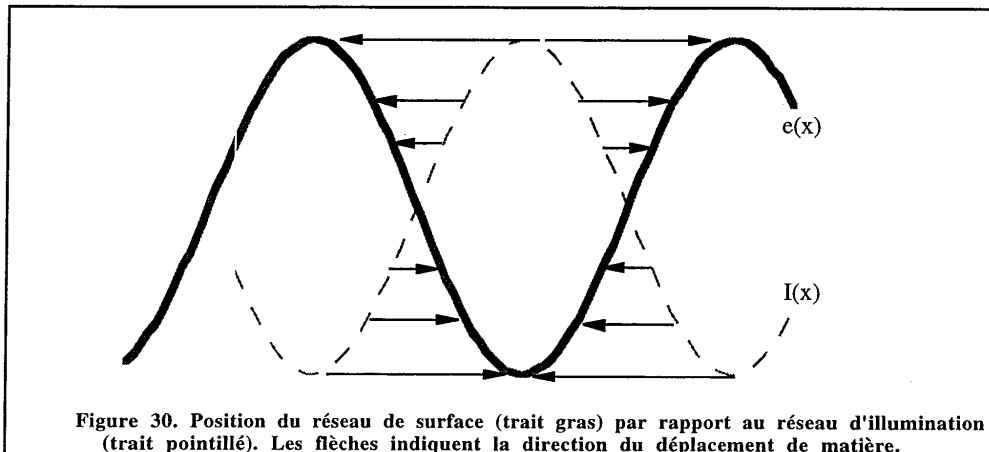


Figure 30. Position du réseau de surface (trait gras) par rapport au réseau d'illumination (trait pointillé). Les flèches indiquent la direction du déplacement de matière.

## **5. Effet de surface ou effet de volume ?**

Les premières expériences de déformations de surface assistées par photoisomérisation effectuées sur des films de DR1/PMMA (expériences de micro-indentation<sup>[Barret 96]</sup>) ont montré que la rigidité des films diminue avec le poids moléculaire (taille des chaînes): lorsque le poids moléculaire est supérieur à 40 000 g/mole, il est impossible de déformer le matériau car il est trop rigide. Il reste à savoir si la déformation du film concerne son volume entier ou seulement son interface.

Les études réalisées sur des films minces de polystyrène ont montré que la température de transition,  $T_g$ , de ces matériaux dépend de façon critique de leur épaisseur<sup>[Keddie 94, Forrest 96, DeMaggio 97]</sup> : des films de 200 nm présentent une température  $T_g$  de 80°C supérieure à celle des films d'un micromètre d'épaisseur. Cet effet spectaculaire montre que, pour ce matériau, l'interface avec l'air se rapproche plus d'un état liquide que d'un état solide.

De plus d'autres études menées sur des films de DR1/PMMA ont mis en évidence que les effets de photoisomérisation ont aussi tendance à diminuer la température  $T_g$  du matériau<sup>[Rau 90]</sup>. On parle alors de photo-plastification.

L'idée du matériau sol-gel déformable découle de l'analogie entre un matériau polymère organique de faible poids moléculaire et un matériau sol-gel de faible degré de condensation (cf. §2.4.). Là encore se pose la question : est-ce un effet d'interface ?

### **5.1. Inscription à l'interface film/verre.**

Nous avons retourné l'échantillon pour essayer d'inscrire un réseau sur l'interface substrat-film (figure 31). La densité optique des échantillons étant d'environ 2 à 488 nm, seul 1% des faisceaux de pompe traverse l'échantillon, par conséquent aucune déformation ne peut avoir lieu à l'interface film-air dans cette configuration. Pour les différentes configurations de polarisation ( $\lambda=1,2 \mu\text{m}$ ,  $I=300 \text{ mW/cm}^2$ , les efficacités de diffraction sont faibles (moins de 1%) et identiques, ce qui montre qu'aucun réseau de surface n'a pu être inscrit. Le contact du film mou avec un milieu très rigide inhibe les phénomènes de déformation de surface.

- 
- [Barret 96] Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films  
C. J. Barret, A. Natansohn, and P. Rochon, *J. Phys. Chem.* 100, 8836 (1996)
- [Keddie 94] Size dependent depression of the glass transition temperature in polyester films  
J.L. Keddie, R.A.L. Jones, and R.A. Cory, *Europhys. Lett.* 27 (1) 1994, 59
- [Forrest 96] Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films  
J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Stevens, and J.R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* 77 (10) 1996, 2002
- [DeMaggio 97] Interface and surface effects on the glass transition in thin polystyrene films  
G.B. DeMaggio, W.E. Frieze, and D.W. Gidley, *Phys. Rev. Lett.* 78 (8) 1997, 1524
- [Rau 90] Photochemistry and Photophysics  
H. Rau, edited J.F. Rabek, *Chemical Rubber*, Boca Raton, FL., vol II, pp119-142, (1990)

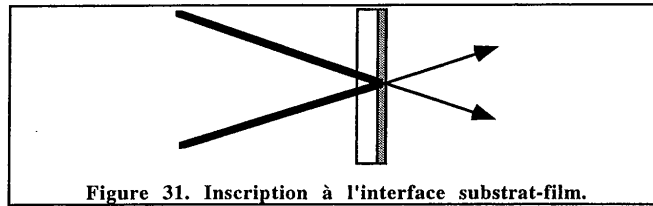
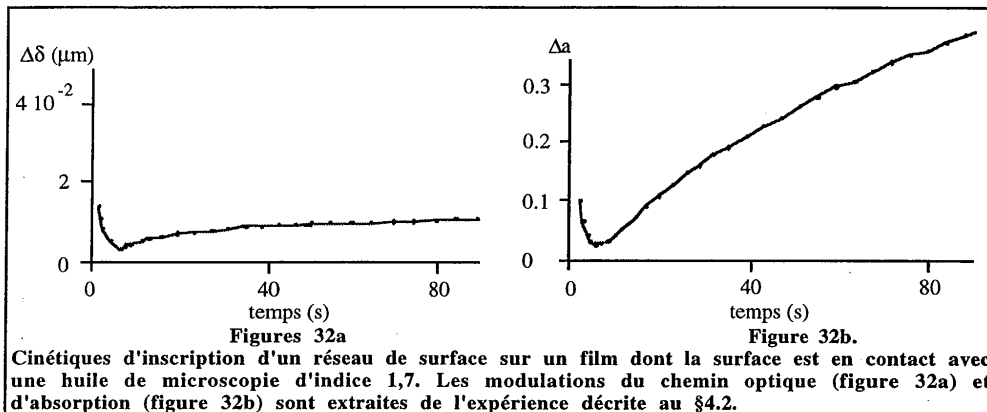


Figure 31. Inscription à l'interface substrat-film.

### 5.2. Inscription à l'interface film/huile.

Nous avons mis le film sol-gel en contact avec de l'huile de microscopie dont l'indice est proche de celui du polymère (1,7). Cette opération n'a en rien altéré l'inscription du réseau de surface comme en témoigne la similitude des courbes des figure 32b et 28b.

Cette expérience constitue aussi un moyen d'authentifier la présence d'un réseau de surface, via sa contribution sur la modulation d'absorption,  $\Delta a$ , car il ne reste plus que la contribution du réseau d'indice sur le  $\Delta\delta$  qu'on peut d'ailleurs estimer:  $\Delta n = \Delta\delta/e \approx 10^{-2}$ . Cette valeur confirme les résultats obtenus en polarisation s-s (cf. figures 28 et 29) ainsi que sur les films étuvés (§1.4). Les baisses initiales de  $\Delta a$  et  $\Delta\delta$  sont liées à la saturation du réseau de population. La remontée de  $\Delta\delta$  est due au réseau de réorientation, celle de  $\Delta a$  au réseau de surface.



Cinétiques d'inscription d'un réseau de surface sur un film dont la surface est en contact avec une huile de microscopie d'indice 1,7. Les modulations du chemin optique (figure 32a) et d'absorption (figure 32b) sont extraites de l'expérience décrite au §4.2.

### 5.3. Différence de dureté de surface entre une zone illuminée et une zone non illuminée.

On s'est aperçu, lors d'une observation du profil du réseau de surface à l'aide d'un Talistep, que malgré la très faible pression de la pointe du Talistep sur le film, celle-ci rayait la zone illuminée, ce qui par parenthèse rend caduque toute mesure de modulation par des techniques de contact pointe-film. Dans les zones non insolées, la pointe n'avait aucun effet sur la surface du film.

Cette expérience préliminaire est à comparer bien modestement avec celles de micro-indentation de Rochon et coll et accrédite dans le cas des films polymères organiques l'hypothèse d'une photo-plastification.

## **6. Hypothèses sur les mécanismes de la déformation de surface.**

Plusieurs hypothèses existent quant au mécanisme de déformation de surface. Dans ce paragraphe, nous les décrirons puis essaierons de les corrélérer avec nos résultats expérimentaux.

L'origine du réseau de surface est liée au processus de photoisomérisation : si l'on remplace, dans la même matrice sol-gel[Darracq 98] ou de PMMA[Barret 96], le DR1 par une autre molécule non photo-isomérisable, il s'avère impossible d'inscrire un réseau de surface, par illumination dans la bande d'absorption du chromophore. La sélectivité du mécanisme vis-à-vis de la polarisation peut être corrélée à l'anisotropie de l'isomère trans du DR1 qui absorbe sélectivement la lumière dans la direction de son axe moléculaire (cf. équation [1]). Cette propriété, à la base des mécanismes de "hole burning angulaire" (§1.2) ainsi que de réorientation (§1.3) au cours desquels la molécule de DR1 effectue un mouvement rotatoire, pourrait expliquer un éventuel déplacement de matière sachant que le volume libre de l'isomère cis est plus grand de  $0,2 \text{ nm}^3$  que celui de l'isomère trans[Barret 96, Naito 93]. Le réseau de population engendrerait donc, dans un matériau faiblement réticulé, des déformations de volume ou de surface. Mais cette hypothèse est en contradiction avec le fait qu'aucun réseau de surface n'ait pu être inscrit en configuration s-s. Le modèle du §1 est donc inadéquat ou insuffisant.

Nunzi et coll[Lefin 98] ont proposé un modèle basé sur l'hypothèse d'une translation ("reptation") moléculaire de la molécule de DR1 lors d'un cycle de photoisomérisation.

### **6.1. Hypothèse de la reptation moléculaire**

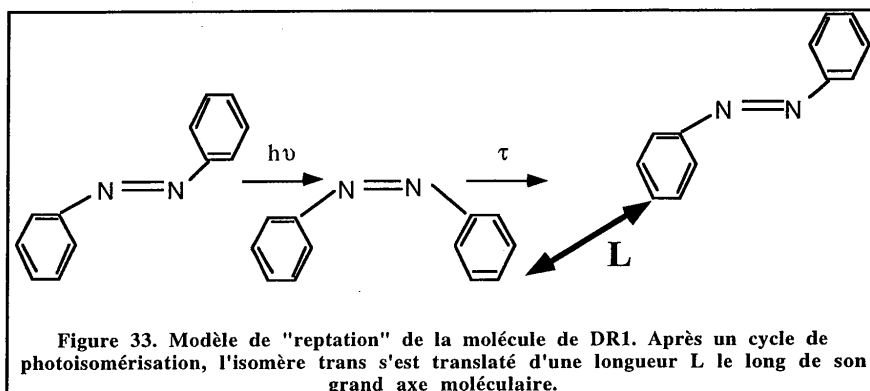
Comme le suggère la figure 33, lorsque la molécule effectue un cycle de photoisomérisation, plus précisément lorsqu'elle relaxe thermiquement (ou par absorption d'un photon) de la forme cis vers la forme trans, elle migre d'une longueur  $L$  parallèlement à son grand axe (c.a.d. dans la direction où la probabilité d'absorption est la plus forte). Le mouvement de la molécule s'effectue à la manière d'un vers de terre.

- [Darracq 98] Photoinscription of surface relief gratings on azo-Hybrid Gels  
B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, Y. Lévy, and J.P. Boilot, Adv. Mater. 10 (14) 1998, 1133
- [Barret 96] Mechanism of Optically Inscribed High-Efficiency Diffraction Gratings in Azo Polymer Films  
C. J. Barret, A. Natansohn, and P. Rochon, J. Phys. Chem. 100, 8836 (1996)
- [Naito 93] T. Naito, K. Horie, I. Mita, Polymer 34 (1993), 4140
- [Lefin 98] Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo dyes  
P. Lefin, C. Fiorini, and J.M. Nunzi, Pure Appl. Opt. 7, 71 (1998)

Ce modèle décrit de façon satisfaisante la sélectivité du réseau de surface vis-à-vis de la polarisation: le déplacement latéral de matière est donc lié à l'excitation sélective des chromophores ayant une projection non nulle dans la direction perpendiculaire aux franges d'interférence. En configuration s-s, le déplacement de matière aurait lieu préférentiellement parallèlement aux franges alors qu'en polarisation p-p, il aurait lieu préférentiellement perpendiculairement aux franges. De la même façon, on peut comprendre que lors de l'effacement en polarisation s (figure 24b), le pompage de molécules dans des directions proches de celle perpendiculaire aux franges est peu efficace.

Dans leur modèle, Nunzi et coll négligent cependant l'effet de réorientation. Cette hypothèse peut se comprendre car les chromophores qui se retrouvent orientés perpendiculairement à la polarisation (après qq ms) ne participent pas au transport de matière. On peut supposer à la vue des figures 28a et 28b qu'aux temps longs (> quelques secondes) le mouvement de translation est largement prépondérant vis-à-vis des mouvements de rotation, hypothèse que la facilité de l'effacement en polarisation p confirme aussi.

Si le mouvement du chromophore entraîne celui de la matrice, dans un système faiblement condensé, on comprend que plus le lien chromophore-matrice est fort, plus les déplacements de matière seront importants. La forme du chromophore, tout comme l'encombrement stérique autour du chromophore, peut en revanche limiter la longueur de diffusion moléculaire (et donc la résolution spatiale de la gravure). À ce sujet, la présence des unités SiK qui permet d'éviter les phénomènes d'agrégation (cf. chapitre suivant) des molécules de DR1 et aussi de limiter l'avancement de la condensation, est une composante essentielle à l'efficacité des mécanismes de déformation.



Pour étayer cette hypothèse de reptation moléculaire, essayons de donner un ordre de grandeur de la longueur  $L$  de diffusion moléculaire par cycle de photoisomérisation : on supposera que le mécanisme de déformation de surface n'est dû qu'aux molécules proches de l'interface film-

air. Avec une intensité absorbée de  $300 \text{ mW/cm}^2$  et  $\phi_{tc} \approx 0,11$  [Hosotte 96], l'intensité participant à la conversion cis->trans,  $33 \text{ mW/cm}^2$ , est légèrement inférieure à l'intensité de saturation d'absorption de l'isomère cis (dans du DR1/PMMA [Lefin 98],  $\tau_c \approx 80 \text{ ms}$  et  $\sigma_c \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$  conduit à  $I_{\text{sat}}^c \approx 50 \text{ mW/cm}^2$  ce qui signifie qu'à  $532 \text{ nm}$ , un isomère cis absorbe au plus  $1,3 \text{ photons /s/cm}^2$ ). Si le temps mis par une molécule pour migrer sur une distance de  $500 \text{ nm}$  ( $\Lambda/2$ ) est de l'ordre de  $1000 \text{ s}$  (vitesse moyenne de diffusion  $\approx 0,5 \text{ nm/s}$ ), avec  $\phi_{ct} \approx 0,7$  [Hosotte 96] et  $N_0 \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (soit  $10^{17} \text{ molécules/cm}^2$  pour un film de  $1 \mu\text{m}$ ), on trouve  $L \approx 7 \text{ \AA}$  par cycle de photoisomérisation. Cette valeur, comparable à la longueur du grand axe de la molécule ( $15 \text{ \AA}$ ), paraît raisonnable. On imagine mal en effet le chromophore se déplacer d'une longueur supérieure à celle de son axe moléculaire.

Le modèle de Nunzi et coll s'appuie sur le calcul du flux anisotrope  $\mathbf{J}$  des molécules de DR1 (prenant pour modèle la diffusion de neutrons) lors de cycles de photoisomérisation (modèle du Hole Burning Angulaire). En utilisant l'équation classique de la diffusion de particules, on quantifie la modulation relative de la concentration moléculaire  $\Delta N/N$  puis la modulation relative d'épaisseur  $\Delta e/e$ , via la relation de proportionnalité,  $\Delta e/e = F \cdot \Delta N/N$ , où  $F$  est le taux de remplissage des chromophores dans la matrice considérée (par exemple,  $F=0,5$  pour le DR1/PMMA 50/50).

Avec un jeu de paramètre cohérent ( $L \approx 10 \text{ \AA}$ ,  $D \approx 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ), ce modèle rend compte de façon relativement satisfaisante de la sélectivité du mécanisme vis-à-vis de la polarisation ainsi que des temps de réponse du réseau de surface dans les polymères organiques (DR1/PMMA). Pour les matériaux sol-gel, sa validité reste à vérifier, compte tenu du fait qu'en polarisation s-s, nous n'avons pu mesurer de déformation de surface, ce qui n'est pas le cas dans les polymères organiques.

## 6.2. Hypothèse de la pression de radiation lumineuse

Un autre mécanisme a été proposé par Tripathy et al [Kumar 98, Bian 98] pour expliquer l'origine des déformations de surface. Il est basé sur l'existence d'une force d'interaction entre le chromophore et le champ optique. Cette force de radiation lumineuse,  $\mathbf{f}$ , s'écrit [Ashkin 86]:

$$\mathbf{f} = (\mathbf{P} \cdot \text{grad})(\mathbf{E}) \quad [8]$$

où  $\mathbf{P}$  est la polarisation de la molécule active et  $\mathbf{E}$  le champ électrique optique. La polarisation du chromophore étant liée au champ optique par  $\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}$  ( $\chi^{(1)}$  étant le tenseur de

- [Hosotte 96] Effets orientationnels induit par photoisomérisation Spyropyrane-Mérocyanine dans un film de polymère soumis à un champ électrique. S. Hosotte, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1996
- [Kumar 98] Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D-Y. Kim, T.S. Lee, and S.K. Tripathy, Appl. Phys. Lett. 72 (17) 1998, 2096
- [Bian 98] Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films S. Bian, L. Li, J. Kumar, D.Y. Kim, J. Williams, and S.K. Tripathy, Appl. Phys. Lett. 73(13) 1998, 1
- [Ashkin 86] Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles A. Ashkin, J.M. Dziedzic, J.E. Bjorkholm, and S. Chu, Opt. Lett. 11 (5) 1986, 288

susceptibilité linéaire du milieu,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide, et  $\mathbf{P}_0$  l'éventuelle polarisation permanente du matériau), on a, dans le repère macroscopique  $(Ox, Oy, Oz)$  (figure 34) :

$$\mathbf{f} \propto \begin{bmatrix} \left( E_x \frac{\partial}{\partial x} + E_y \frac{\partial}{\partial y} + E_z \frac{\partial}{\partial z} \right) E_x \\ \left( E_x \frac{\partial}{\partial x} + E_y \frac{\partial}{\partial y} + E_z \frac{\partial}{\partial z} \right) E_y \\ \left( E_x \frac{\partial}{\partial x} + E_y \frac{\partial}{\partial y} + E_z \frac{\partial}{\partial z} \right) E_z \end{bmatrix} \quad [9]$$

En configuration s-s,  $E_x=E_y=0$ , donc  $\mathbf{f}=0$ . En configuration p-p,  $\mathbf{f}$  a deux composantes non nulles,  $f_x$  et  $f_y$ . Par contre, en configurations, s-s/p et s-s/Cg, on a  $\mathbf{f}=0$ , ce qui est en contradiction avec nos résultats expérimentaux. L'hypothèse de la pression de radiation ne s'applique donc pas aux films sol-gel non étuvés.

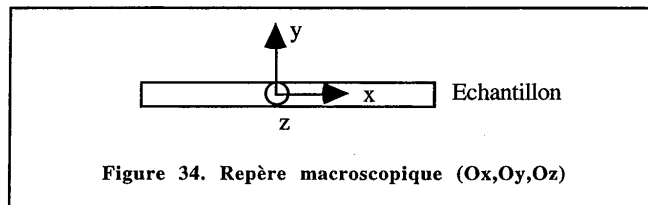


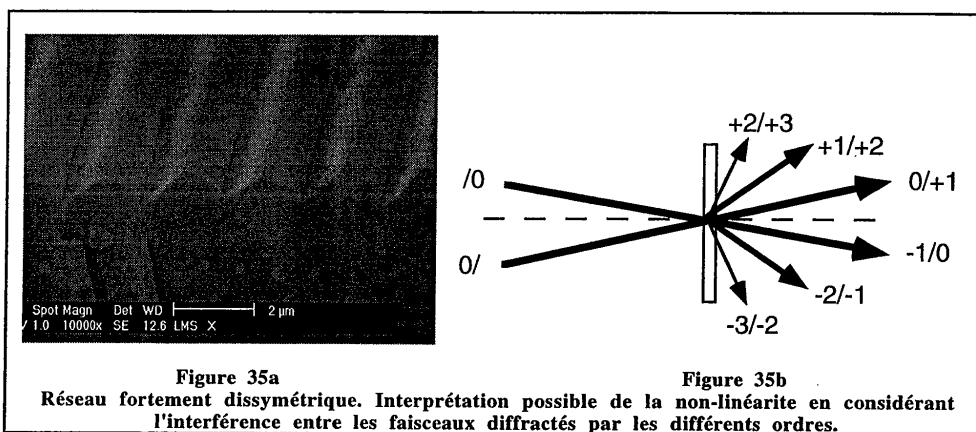
Figure 34. Repère macroscopique  $(Ox, Oy, Oz)$

## 7. Hypothèse sur l'origine de la dissymétrie

Nous avons dévoilé au §2.2. que pour de fortes énergies d'inscription, la forme du réseau n'est plus sinusoïdale. La décomposition de Fourier d'un profil dissymétrique (cf. figure 35a) fait apparaître une forte contribution de la composante d'harmonique 2 (fréquence spatiale  $2K$  ou période  $\Lambda/2$ ). Ce phénomène peut provenir de la présence dans le réseau d'intensité de composante aux fréquences harmoniques  $2K, 3K, \dots$  (cela dépend du nombre d'ordres diffractés) lorsque l'efficacité de diffraction est élevée. Par exemple, l'interférence entre les ordres diffractés  $+1$  et  $-1$  des faisceaux pompes donne naissance à un réseau d'intensité de fréquence  $2K$  (cf. figure 35b) pouvant être à son tour à l'origine d'un réseau de surface à la même fréquence. Dans une configuration expérimentale d'inscription symétrique, le profil devrait cependant rester symétrique. Il est cependant à envisager qu'une instabilité spatiale des franges d'interférence (due par exemple à une légère dérive en fréquence du laser de pompe) puisse déphaser pendant l'inscription les réseaux fondamental et harmoniques et ainsi provoquer l'apparition de la dissymétrie.

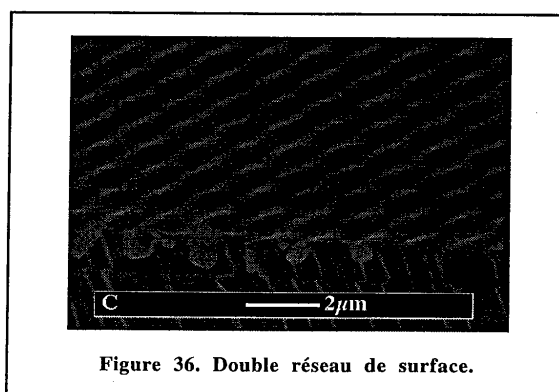
Ce point, qui reste encore largement à approfondir, est d'un grand intérêt dans la mesure où une meilleure compréhension de l'origine de la dissymétrie permettrait de contrôler l'inscription de

profils "blazés" dont les efficacités de diffraction sont plus fortes (dans un des ordres diffractés) que le profil sinusoïdal.



### 8. Gravure de différents motifs

La stabilité à température ambiante de la gravure nous a permis de procéder à des inscriptions de réseaux multiples. Par exemple, si après avoir inscrit un premier réseau, on tourne l'échantillon de  $90^\circ$  puis l'on inscrit un deuxième réseau de pas identique au précédent, on obtient un réseau de surface à 2 dimensions dont la photographie est présentée sur la figure 36. Les temps d'inscription étant identiques, la modulation verticale est identique à la modulation horizontale.



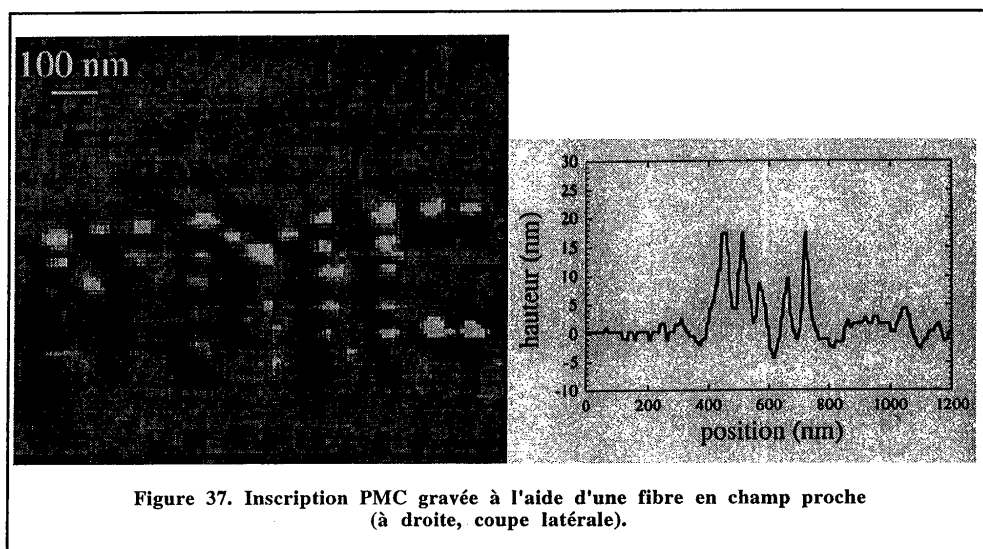
L'utilisation d'une fibre optique en champ proche est un moyen performant pour graver des motifs de taille inférieure à la longueur d'onde<sup>[Chaput 99]</sup>. La figure 37 montre l'inscription "PMC"

[Chaput 99]

Photochromic sol-gel films containing dithienylethene and azobenzene derivatives : from the design of optical components to the optical data storage. F. Chaput, J. Biteau, K. Lahlil, J.P. Boilot, D. Darracq, Y. Levy, J. Peretti, V.I. Safarov, A. Fernandez-Acebes, and J.M. Lehn, actes du congrès ISOP99, Fukuoka (Japon), 1999



gravée sur un film mou (expérience réalisée au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée par l'équipe de J. Peretti). Chaque pixel, de hauteur 20 nm, a des dimensions latérales de l'ordre de  $\lambda/10$ , ce qui correspond à des densités de stockage de l'ordre de  $400 \text{ bits}/\mu\text{m}^2$ . La densité d'énergie utilisée peut être estimée à quelques  $100 \text{ nJ}/\mu\text{m}^2$ .



### 9. Application des réseaux de surface à l'optique intégrée

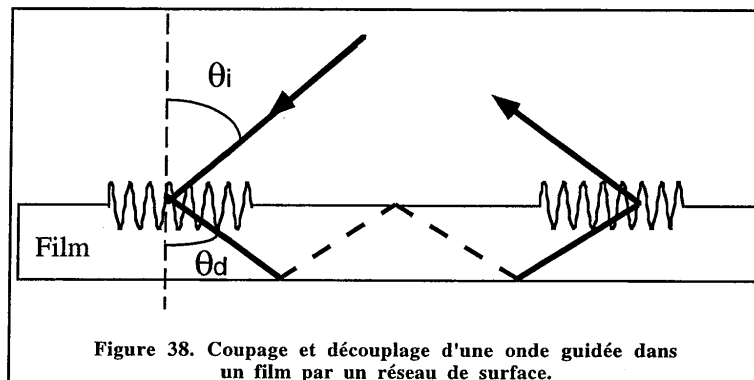
Parmi les applications les plus prometteuses des phénomènes de déformation de surface, on trouve le coupleur à réseau qui permet d'intégrer directement la structure de couplage de la lumière sur le guide passif. Nous présentons dans ce paragraphe la réalisation et la caractérisation d'un coupleur à réseau.

Pour coupler de la lumière dans une structure guidante en couches minces, trois techniques existent: le couplage par prisme, le couplage par réseau ou le couplage par la tranche. La première est la plus simple à mettre en oeuvre mais l'analyse du couplage est rendue difficile par la déformation causée par le contact du prisme avec le guide, contact réalisé par la pression d'une vis. La reproductibilité des conditions de couplage laisse souvent à désirer. La technique de couplage par la tranche demande une approche technologique plus importante que les deux autres et bien que plus efficace, nécessite un polissage et une très bonne qualité de surface des faces d'entrée. La technique de couplage par réseau possède l'avantage d'intégrer la structure de couplage directement dans le matériau et ainsi d'assurer l'homogénéité de l'ensemble coupleur-guide. Elle assure une reproductibilité des performances ainsi qu'une plus grande facilité de mise en oeuvre. Cette

technique consiste à coupler un des ordres diffractés par le réseau sur l'un des modes de propagation supporté par le guide d'onde (cf. figure 38). Il faut donc accorder l'angle de diffraction  $\theta_d$  de l'un des ordres diffractés, à l'indice effectif  $n_f \sin \theta_f$  du mode guidé  $\theta_f$  :

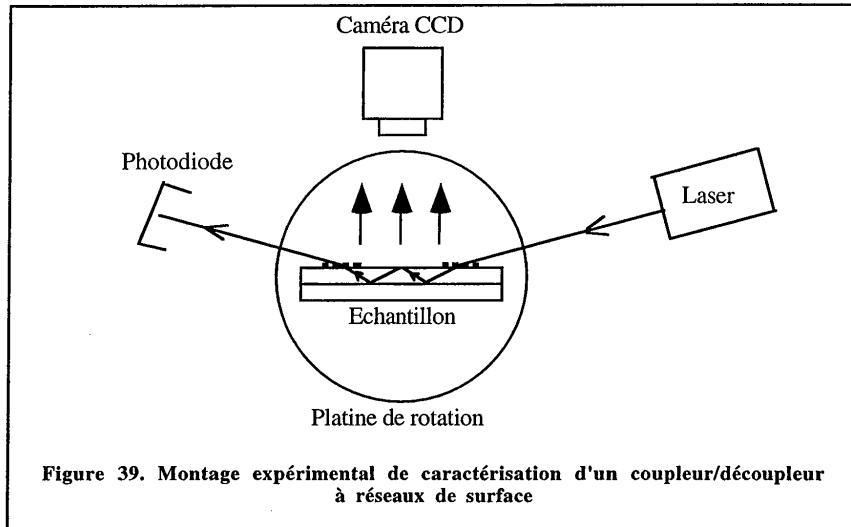
$$n_f \sin \theta_d = n_f \sin \theta_f = N_{\text{eff}} = \sin \theta_i + m(\lambda / \Lambda) \quad [10]$$

où  $m$  est l'ordre de diffraction considéré,  $\Lambda$  le pas du réseau,  $n_f$  l'indice du guide et  $\theta_i$  l'angle d'incidence. Au delà de ce concept de base, l'analyse du réseau de couplage se complique rapidement. En effet, la diffraction transforme spatialement l'onde incidente et l'efficacité de couplage dépendra d'un certain nombre de facteurs tels que la forme, la profondeur et le pas du réseau, la taille du faisceau incident ainsi que les paramètres propres au mode guidé [Assanto 91]. Une analyse exhaustive pourra être trouvée aux références suivantes [Dalgoute 75, Peng 89]. A l'instar du couplage par prisme, le couplage par réseau est relié à l'excitation d'une onde de surface et on peut montrer théoriquement que les efficacités de couplage maximales sont identiques pour les deux techniques [Ulrich 73]. Comme le suggère la figure 38, les meilleures efficacités de couplage sont obtenues avec des faisceaux incident et diffracté contre-propageant. La figure 38 montre aussi la possibilité de découplage de l'onde guidée par un réseau identique au réseau de couplage. Comme pour le couplage par prisme, le découplage est de 100 %.

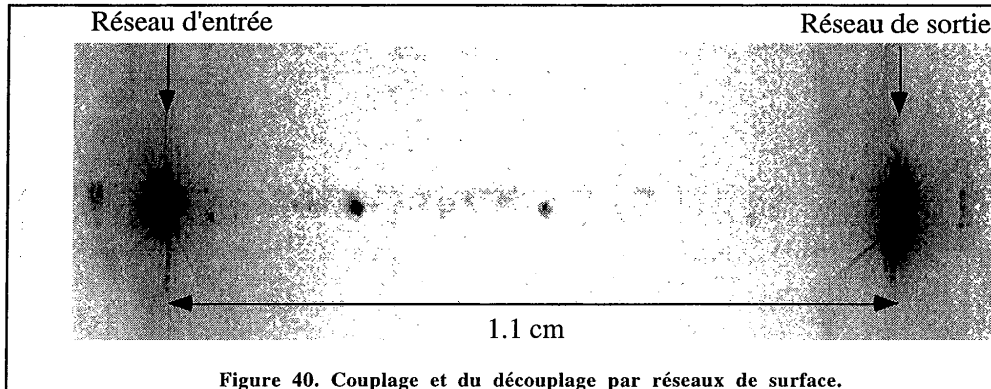


Nous avons réalisé la structure de la figure 38 sans véritablement chercher à optimiser la structure du réseau (pas, modulation) à la configuration de couplage. Nous avons opté pour un réseau de pas optimal (1,34  $\mu\text{m}$ ) et de modulation 400 nm et utilisé le montage de la figure 39 pour analyser les performances du couplage. Ce montage est analogue à celui utilisé pour le couplage à prisme.

- [Dalgoute 75] Thin grating couplers for integrated optics: an experimental and theoretical study  
D.G. Dalgoute and C.D.W. Wilkinson, *Appl. Opt.* 14 (1975) 12, 2983
- [Peng 89] Rigorous formulation of scattering and guidance by dielectric grating waveguides: general case of oblique incidence  
S.T. Peng, *J. Opt. Soc. Am.* 6 (12) 1989, 1869
- [Ulrich 73] Efficiency of optical-grating couplers  
R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.* 63 (1973) 11, 1419
- [Assanto 91] Grating coupling of light into third-order nonlinear waveguides  
G. Assanto, M.B. Marques, and G. Stegeman, *J. Opt. Am. B* 8 (1991) 3, 553



La longueur d'onde utilisée,  $1,06 \mu\text{m}$ , est en dehors de la bande d'absorption du matériau pour s'affranchir des pertes par absorption. La photodiode permet de mesurer l'efficacité de couplage, aux pertes de propagation près du matériau. La caméra CCD donne l'image de la propagation guidée ainsi que des zones de couplage et découplage comme en témoigne la figure 40. L'angle d'incidence est ajusté pour que l'angle de l'ordre diffracté +1 corresponde à l'angle d'un mode guidé préalablement caractérisé ( $N_{\text{eff}}=1,599$ ,  $\theta_i=53,9^\circ$ ). L'efficacité du couplage,  $\eta=P_{\text{out}}/P_{\text{in}}$  ( $P_{\text{in}}$ =puissance incidente,  $P_{\text{out}}$  = puissance découplée), est de 4 %. Une telle performance est comparable à celles obtenues avec des polymères de type DR1-PMMA<sup>[Paterson 96]</sup>.



[Paterson 96]

Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene-containing polymer for coupling light into slab waveguide  
J. Paterson, A. Natansohn, P. Rochon, C.L. Callender, and L. Robitaille, Appl. Phys. Lett. 69 (22) 1996, 3318

Il reste encore à optimiser les paramètres du réseau (pas, modulation) pour obtenir des performances supérieures.

## **10. Conclusion et perspectives**

L'incorporation de molécules photoisomérisables dans une matrice sol-gel faiblement réticulée permet donc d'obtenir un matériau photodéformable sur lequel on peut graver des motifs avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. La stabilité à température ambiante de la déformation ainsi que la possibilité de l'effacer par illumination uniforme permettent de contrôler la profondeur du motif en ajustant l'énergie lumineuse. La sélectivité vis-à-vis de la polarisation du mécanisme de déformation de surface autorise aussi une lecture non destructive de l'information inscrite par un des faisceaux d'inscription. L'ensemble de ces propriétés font d'un film mince DR1/SiK=1/2 non étuvé un matériau attractif pour l'optique intégrée ainsi que le stockage optique de données. La réalisation d'un réseau coupleur démontre ainsi la faisabilité d'une structure utilisable en optique guidée.

L'utilisation optimisée de ce matériau passe cependant par une meilleure compréhension du mécanisme de déformation. Si la photoisomérisation du DR1 joue un rôle clé dans ce mécanisme, les paramètres fondamentaux régissant le transport de matière n'ont pas encore été clairement mis en évidence. Parmi les hypothèses existantes, celle d'une reptation moléculaire lors d'un cycle de photoisomérisation semble cependant être la plus réaliste. La modélisation qui en découle donne une première approche quantitative du mécanisme mais n'explique pas l'ensemble des résultats expérimentaux. Un large travail reste donc à accomplir dans ce domaine. Une autre interrogation découle de la réponse non-linéaire de la déformation vis-à-vis de l'énergie d'illumination. Les réseaux "blazés" obtenus pour de fortes énergies d'inscription méritent une attention particulière pour les fortes efficacités de diffraction qu'ils peuvent produire dans un des ordres diffractés.



# **Chapitre III**

**Orientation moléculaire :  
création de non-linéarités  
quadratiques dans des films  
sol-gel durs**



Le chapitre précédent a mis en évidence la possibilité de manipuler des molécules, dans des films mous, grâce à un rayonnement optique. Dans ce chapitre, nous verrons comment le contrôle de processus d'orientation moléculaire grâce à un champ électrique permet de créer, dans des films durs, de fortes non linéarités du second ordre.

La grande souplesse de l'ingénierie moléculaire ainsi que des procédés de fabrication ont permis, depuis une vingtaine d'année, de réaliser de gros progrès dans le domaine des matériaux polymères non-linéaires (NL), organiques [Oudar 77, Kajzar 91,96, Ledoux 95,97, Bosshard 96, Robinson 99, Dalton 99] ou hybrides [Toussaere 91, Hsiue 97, Yang 94, Riehl 96, Lévy 96, Sanchez 96, Sung 98, Choi 98]. Malgré cela, les coefficients NL obtenus sont restés longtemps inférieurs à ceux des meilleurs cristaux inorganiques ( $r_{33} = 30$  pm/V pour le Niobate de Lithium,  $\text{LiNbO}_3$ ). Ce n'est que depuis ces deux dernières années que les performances des matériaux polymères ont dépassé celles des inorganiques, notamment grâce à une meilleure compréhension des mécanismes d'orientation des molécules NL [Dalton 97].

En effet, pour conférer à un film mince polymère une non-linéarité quadratique, il est nécessaire de rendre le matériau non centro-symétrique. Pour cela, on cherche à orienter le plus efficacement possible les molécules NL dans une direction privilégiée. Depuis une vingtaine d'années, plusieurs techniques de polarisation ont été proposées. Nous les décrivons succinctement dans le §1. Nous décrivons ensuite au §2 les expériences qui nous ont permis d'analyser les mécanismes d'orientation. Enfin, le §3 met en lumière les critères à considérer pour transposer le plus efficacement possible les propriétés microscopiques des chromophores NL, optimisés par l'ingénierie moléculaire, en non-linéarité macroscopique.

- [Oudar 77] Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivative and highly polar aromatic compounds  
J.L. Oudar, J. Chem. Phys. 67 (2) 1977, 446.
- [Kajzar 91] Organic thin films for quadratic optics  
F. Kajzar, P.A. Chollet, I. Ledoux, J. Le Moigne, A. Lorin, and G. Gadret, Kluwer Academic Publishers, ed. Messier (1991), 403.
- Kajzar 96] Organic thin films for waveguiding nonlinear optics  
Edited by F. Kajzar and J.D. Swalen, *Advances in Nonlinear Optics* vol 3, Gordon and Breach Publishers, 1996
- [Ledoux 95] Matériaux organiques pour les réseaux de communication optique  
I. Ledoux, R. Pinsard-Levenson, et J. Zyss, *L'écho des Recherches* n°162 (4ième trimestre), 1995.
- [Ledoux 97] Molecular nonlinear optics : fundamentals and applications  
I. Ledoux and J. Zyss, *Novel Optical Material and Applications*, ed. by I.C. Khoo, F. Simoni and C. Umetsu, John Wiley and Sons, Inc, 1997
- [Dalton 99] Can drive voltage of less than one volt be systematically achieved for polymeric electro-optic devices ?  
L. R. Dalton, "Organic Thin Film for Photonics Applications", Sept 1999, Santa Clara, FB1-1
- [Robinson 99] The molecular and supramolecular engineering of polymeric electro-optic materials  
B.H. Robinson, L.R. Dalton, A.W. Harper, A. Ren, F. Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Aniszfeld, S. Garner, A. Chen, W.H. Steier, S. Houbrecht, A. Persoons, I. Ledoux, J. Zyss, and A.K.Y. Jen, *Chem. Phys.* 245, 1-3 (1999) special issue
- [Toussaere 91] Second harmonic generation from poled organic molecules incorporated into sol-gel matrices  
E. Toussaere, J. Zyss, P. Griesmar, and C. Sanchez, *Nonlinear Optics I* (1991), 349.
- [Hsiue 97] A new class of organic-inorganic sol-gel materials for second-order nonlinear optics  
G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, and R.-J. Jeng, *Chem. Mater.* 9 (1997), 883
- [Yang 94] Anchoring Both Ends of Chromophores into Sol-Gel Networks for Large and Stable Second-Order Optical Nonlinearities  
Z. Yang, C. Xu, B. Wu, L. Dalton, S. Kalluri, W.H. Steier, Y. Shi, and J.H. Bechtel, *Chem. Mater.* 6 (1994), 1899
- [Riehl 96] Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel  
D. Riehl, thèse de doctorat, université Paris XI, 1996
- [Lévy 96] Organic doped sol-gel glasses for electro-optics and display applications  
D. Levy, *Pure Appl. Opt.* 5 (1996), 621
- [Sanchez 96] Hybrid organic-inorganic materials with second-order optical nonlinearities synthesized via sol-gel chemistry  
C. Sanchez and B. Lebeau, *Pure Appl. Opt.* 5 (1996), 689
- [Sung 98] Novel thermally stable cross-linked nonlinear optical silica films prepared by a sol-gel process  
P.-H. Sung, T.-F. Hsu, Y.-H. Ding, and A.Y. Wu, *Chem. Mater.* 10 (1998), 1642
- [Choi 98] Improved temporal stability of the second-order nonlinear optical effect in a sol-gel matrix bearing an active chromophore  
D.H. Choi, J.H. Park, T.H. Rhee, N. Kim, and S.-D. Lee, *Chem. Mater.* 10 (1998), 705
- [Bosshard 96] Electro-optic effects in molecular crystals and polymers  
C. Bosshard and P. Günter, Chap. 6 of "Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers", edited by H.S. Nalwa and S. Miyata, CRC Press, 1996
- [Dalton 97] Charge transfer interactions in polymers and the fabrication of high frequency electro-optic modulators  
L.R. Dalton, A.W. Harper, S. Sun, W.H. Steier, R.V. Mustacich, and A. K.-Y. Jen, *Macromol. Symp.* 116, 135-142 (1997)



### **1. Les différentes techniques d'orientation**

La liberté de mouvement d'un chromophore NL dans un milieu solide est en général très restreinte. Pour pouvoir orienter les chromophores, il faut donc d'abord leur apporter l'énergie suffisante pour les mettre en mouvement. Pour cela différents stimuli sont envisageables parmi lesquels :

- le chauffage du matériau: par exemple, les polymères organiques présentent une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) au dessus de laquelle le matériau devient fluide, ce qui se traduit par l'activation du mouvement des chaînes pouvant entraîner celui des chromophores. Bien que les matériaux sol-gel ne présentent pas de transition de phase, leur chauffage permet cependant aussi d'activer thermiquement les chromophores,
- l'absorption de photons dans la bande d'absorption UV-visible du matériau, correspondant à celle du chromophore NL peut aussi provoquer l'activation du mouvement moléculaire: comme on l'a vu au chapitre précédent, les molécules de la famille des azo-benzène subissent, par absorption de photons, des processus d'isomérisation qui les forcent à se réorienter dans une direction perpendiculaire à la lumière absorbée.

Lorsque la mobilité des chromophores est suffisante, on peut alors les orienter dans une direction privilégiée en appliquant au matériau un champ électrostatique : les chromophores possédant un fort moment dipolaire s'orientent préférentiellement dans la direction du champ. Celui-ci peut s'appliquer à l'échantillon sans contact électrique, par exemple à l'aide d'une décharge électrostatique (polarisation Corona), ou bien à l'aide d'électrodes déposées préalablement de part et d'autre du film (polarisation par électrodes).

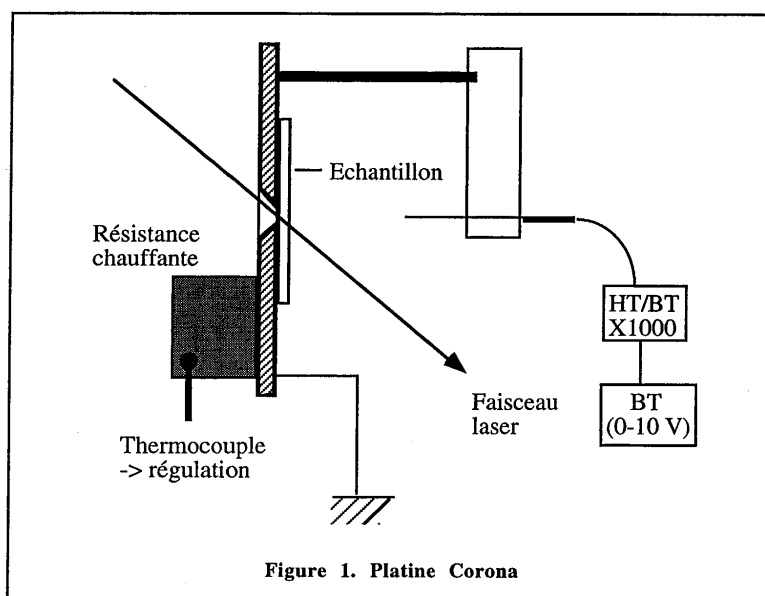
On peut encore utiliser un champ optique composé d'un faisceau de pulsation  $\omega$  et d'un autre de pulsation  $2\omega$  pour à la fois exciter et orienter les chromophores (polarisation tout optique). Enfin, une excitation optique associée à une orientation électrostatique (polarisation photo-assistée) s'est aussi avérée être une combinaison efficace pour polariser des matériaux.

Les §1, §1.2, et §1.3 décrivent succinctement les principes de ces quatre techniques d'orientation.

## 1.1. Orientation par champ électrique assistée thermiquement (Polarisation Thermo-Assistée, PTA)

### 1.1.1. Polarisation Corona

La particularité de cette méthode provient de l'utilisation d'un effet de pointe électrostatique permettant d'appliquer au film un champ électrique de forte amplitude. La figure 1 montre en détail la platine utilisée pour polariser le film. Une ouverture d'un diamètre de 1 cm dans la platine permet le passage du faisceau sonde des expériences présentées au §2.

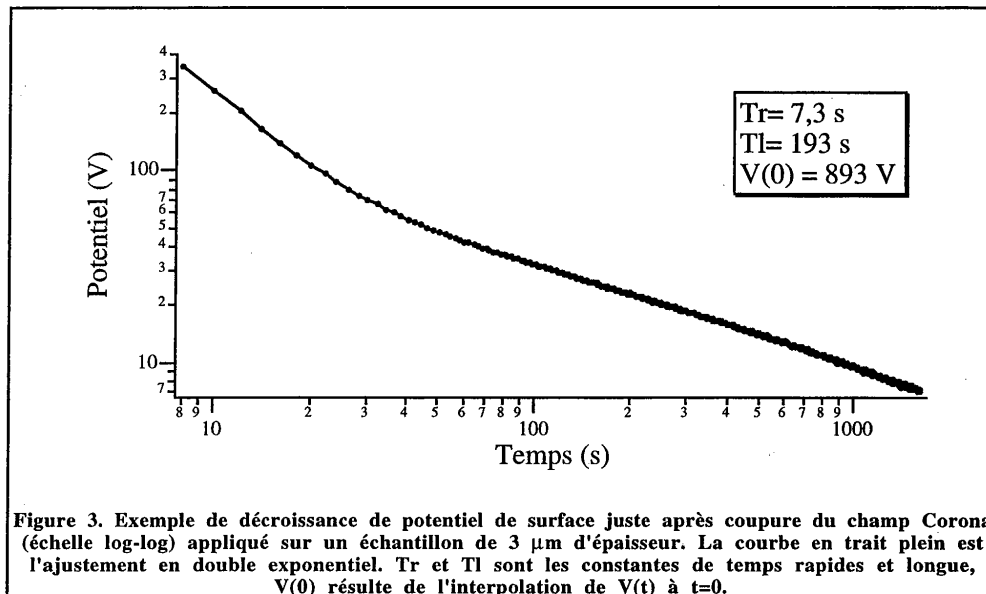
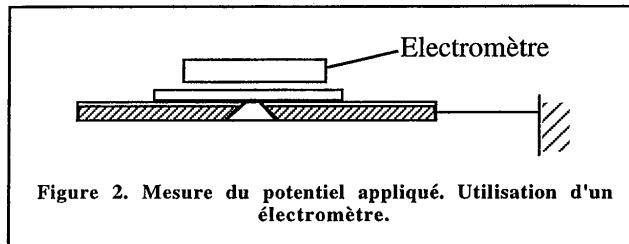


La pointe, une aiguille d'acupuncture, reliée à un transformateur haute tension/basse tension (HT/BT) de rapport de transformation 1000, permet, lorsque le transformateur est alimentée entre 0 et 10 V, de fournir des tensions électrostatiques dans la gamme 0-10 kV. La masse est prise sur la platine et la pointe de l'aiguille, portée par une potence en PVC, se trouve à une distance du film pouvant varier entre 1 et 1,5 cm. Le champ électrique sur la pointe dépend de son rayon de courbure. En utilisant la formule empirique  $E=V/2r$  [Coehlo 95], et en estimant le rayon de courbure,  $r$ , de la pointe de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$  (selon l'état d'oxydation de la pointe), on constate que, pour une tension  $V$  de l'ordre de 5 kV, le champ sur la pointe reste largement supérieur au champ disruptif de l'air (25 kV/cm). Il y a donc localement ionisation des molécules de l'air et une partie des ions créés se dépose sur le film, l'autre partie rejoignant directement la plaque de cuivre. La

[Coehlo 95]

Les diélectriques  
R. Coehlo et B. Aladanize, Traité des nouvelles Technologies, ed Hermes, 1993

valeur du champ électrique appliqué au film pendant la polarisation est cependant difficile à estimer. On peut en donner un ordre de grandeur en mesurant, grâce à un voltmètre électrostatique (ou électromètre) placé près de l'échantillon quelques secondes après la coupure du champ (cf. figure 2), la décroissance du potentiel  $V(t)$ , signe d'évacuation des charges en surface du film : l'interpolation à  $t=0$  de l'ajustement par une fonction à double exponentielle de  $V(t)$  (cf. figure 3) permet d'en déduire le champ appliqué,  $E(0)=V(0)/e$ , où  $e$  est l'épaisseur du film.

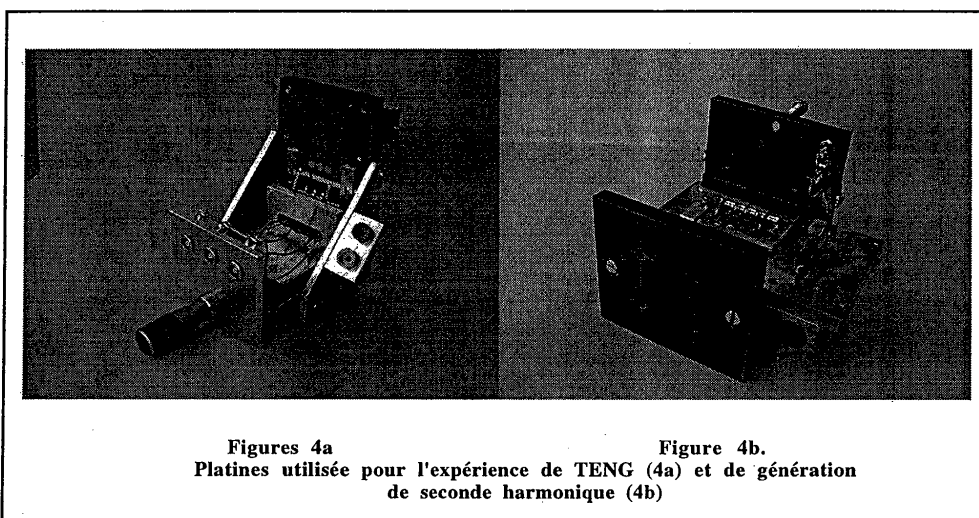


Pour chauffer le film, une résistance de forte puissance (50 W) est fixée sur la platine et alimentée par un relai statique. Ce dispositif, piloté par un régulateur, permet de chauffer la platine jusqu'à environ  $220^\circ\text{C}$ . Pour la mesure de la température de la plaque de cuivre, un trou est percé dans la platine pour y insérer soit un thermocouple ( $0 \rightarrow 1300^\circ\text{C}$ ), soit une résistance platine ( $0 \rightarrow 600^\circ\text{C}$ ).

### 1.1.2. Polarisation par électrodes

On peut appliquer un champ électrique grâce à des électrodes métalliques déposées de part et d'autre du film. L'une des électrodes est constituée par l'ITO (25 nm) déposée préalablement par évaporation sur le substrat de verre. Une contre-électrode d'or dont on peut ajuster l'épaisseur (5 nm - 50 nm) est ensuite déposée sous vide sur le film sol-gel.

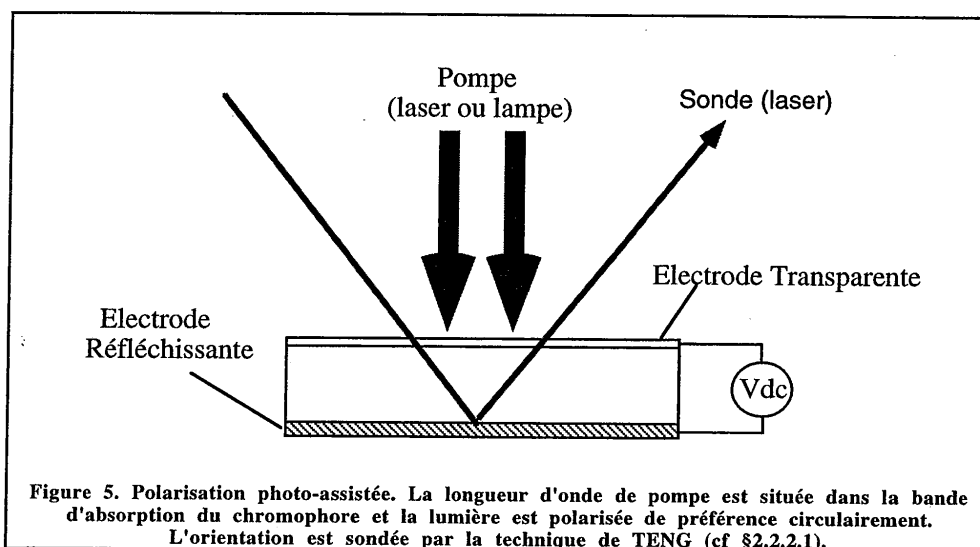
En transmission (expérience de génération de seconde harmonique décrite au §2.2.1.4.), on ne dépose qu'une faible épaisseur d'or (5 nm), alors qu'en réflexion (expérience de TENG décrite au §2.2.2.1.), il est nécessaire de déposer une couche beaucoup plus épaisse (environ 50 nm) pour obtenir un fort coefficient de réflexion. Les figures 4a et 4b montrent les platines utilisées pour amener les contacts électriques sur chacune des 3 contre-électrodes d'or.



Les contacts sur l'ITO et l'électrode en or se font en amenant progressivement cinq languettes métalliques souples sur l'échantillon par un déplacement micro-mécanique. Deux des languettes sont en contact avec l'ITO, les trois autres étant en contact avec les électrodes en or sur une partie découpée en ITO de l'échantillon pour limiter les éventuels court-circuits.

## 1.2. Orientation photo-assistée

Dans cette méthode, l'orientation par champ électrique est assistée par un éclairage lumineux dont le spectre est situé dans la bande d'absorption des chromophores NL. Pour des molécules de type azo-benzène tels que le DR1, les cycles de photo-isomérisation (cf. chapitre II) produisent une réorientation des chromophores dans un plan perpendiculaire à la polarisation de la lumière absorbée. Si ce plan contient la direction d'un champ électrique statique, les molécules s'orientent préférentiellement dans la direction de ce champ. Celui-ci peut s'appliquer sur l'échantillon soit par procédé Corona soit par électrodes. La figure 5 montre le schéma de principe d'une polarisation photo-assistée.



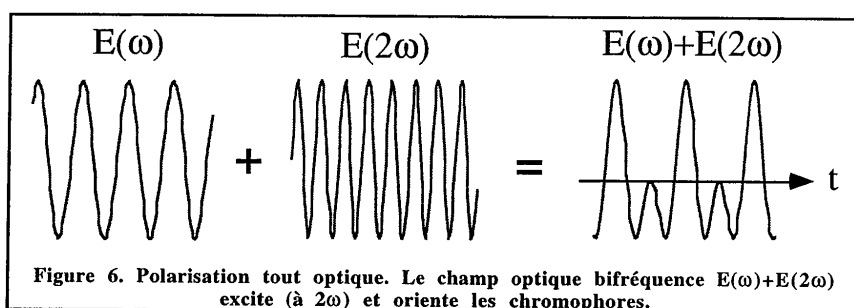
Si cette méthode de polarisation s'est révélée efficace sur des échantillons de PMMA/DR1 [Sekkat 95, Delaire 96, Froc 97] elle n'a pas débouché sur des résultats très probants avec les films sol-gel. Ceci peut être dû à des problèmes d'écrantage du champ appliqué ayant pour origine des charges photo-générées pendant l'éclairage lumineux. En outre, l'effet de photoblanchiment irréversible dans les films sol-gel contenant du DR1 (cf. chapitre II) peut notablement perturber les mécanismes d'orientation.

- [Sekkat 95] Création d'anisotropie et d'effets non-linéaires du second ordre par photoisomérisation de dérivées de l'azobenzène dans des films de polymères  
Z. Sekkat, thèse de doctorat, université Paris XI, 1995
- [Delaire 96] Photoassisted poling and photoswitching of second-order NLO properties of photochromes in polymers  
J.A. Delaire, Y. Atassi, I. Malley, and K. Nakatani, *Pure Appl. Opt.* 5 (1996), 529
- [Froc 97] Études des propriétés optiques linéaires, non-linéaire et de photoconduction dans les films minces de polymère et de sol-gels dopés  
G. Froc, thèse de doctorat, université Paris XI, 1997

### 1.3. Orientation tout optique

Cette technique<sup>[Charra 93, Fiorini 95, Brasselet 97,98]</sup> consiste à orienter les chromophores grâce à un champ optique résultant du mélange cohérent de deux faisceaux laser de pulsation  $\omega$  et  $2\omega$ .

Comme le montre la figure 6, un champ optique bifréquence à valeur moyenne nulle mais polaire (i.e.  $\langle E^3(t) \rangle$  non nul) permet d'orienter les chromophores, à condition que la mobilité de ceux-ci soit activée par le faisceau harmonique  $2\omega$ .



L'avantage de cette technique est qu'elle permet un quasi accord de phase naturel et évite les désagrèments liés aux effets de températures (cf. §2.2.1.3.). Cette étude, développée pour polariser des films mous qui contenaient un grand nombre d'espèces ioniques et qui n'avaient pu être orientés par une polarisation thermo-assistée, est décrite en détails dans la thèse d' A.C. Etilé<sup>[Etilé 99]</sup>.

## 2. Sondes d'orientation

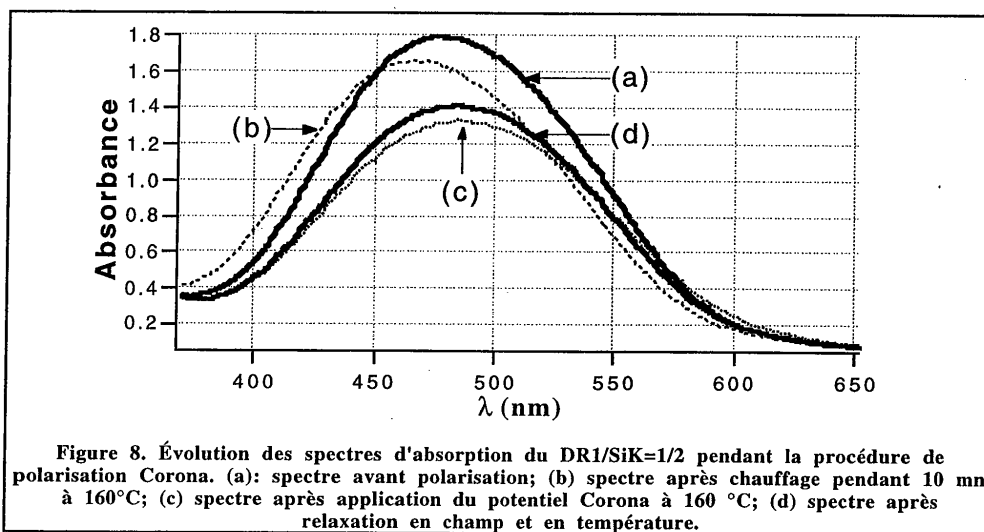
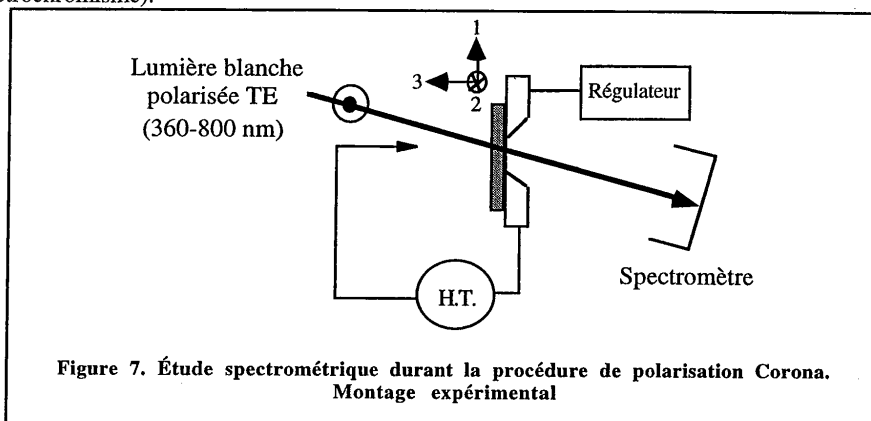
Dans ce paragraphe, nous allons décrire brièvement les techniques qui permettent d'analyser les comportements orientationnels des molécules actives.

### 2.1. Méthode spectrométrique

Le principe consiste à déterminer l'évolution des spectres d'absorption des molécules (situés dans la bande UV-visible) au fur et à mesure de leur orientation par le champ électrostatique. Le montage utilisé, décrit sur la figure 7, met en oeuvre un spectromètre UV-visible. La sonde de lumière blanche est polarisée selon l'axe 2 (cf. figure 7) pour évaluer le dépeuplement moléculaire

- [Charra 93] Light-induced second harmonic generation in azo-dye polymers  
F. Charra, F. Kajzar, J.M. Nunzi, P. Raimond, and E. Léfiart, *Opt. Lett.* 18, 12 (1993), 941
- [Fiorini 95] Propriétés optiques non-linéaires du second ordre induites par voie optique dans les milieux moléculaires.  
Celine Fiorini, thèse de doctorat, université Paris XI, 1995
- [Brasselet 97] Processus multipolaires en optique non-linéaire dans les milieux moléculaires  
S. Brasselet, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1997
- [Brasselet 98] Control of the polarization dependence of optically poled nonlinear polymer films  
S. Brasselet and J. Zyss, *Opt. Lett.* 22, 19 (1998), 1464
- [Etilé 99] Étude des potentialités de divers mécanismes d'orientation tout optique en milieu polymère  
A.C. Etilé, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1999

dans cette direction suite à l'orientation des molécules dans la direction du champ électrique (dirigé selon l'axe 3, cf. figure 7). Le paramètre d'ordre linéaire,  $\rho^{(1)} = (\chi_{33}^{(1)} - \chi_{11}^{(1)}) / (\chi_{33}^{(1)} + 2\chi_{11}^{(1)})$ , peut-être estimé à partir de la diminution relative de l'absorbance mesuré à la longueur d'onde du maximum d'absorption [Page 90, Mortazavi 89, Wedel 92, Hill 94]. Mais comme le montre la figure 8, le spectre d'absorption d'un film de DR1/SiK=1/2 pendant la procédure de polarisation Corona à 160 °C subit des transformations autres qu'une simple diminution. On observe notamment des décalages du spectre provoqués par le chauffage (thermochromisme) et l'application du champ électrique (électrochromisme).



[Page 90]

Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films  
R.H. Page, M.C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R.J. Twieg, J.D. Swalen, G.C. Bjorklund, and C.G. Willson, *J. Opt. Soc. Am.* 7 (7) 1990, 1239

[Mortazavi 89]

Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling et elevated temperature  
M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am.* 6 (4) 1989, 733

[Wedel 92]

Absorption studies of optically nonlinear side-chain polymer and polymer-dye films oriented by corona poling  
A. Wedel, R. Danz, W. Künstler, and K. Tauer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 222 (1992), 79

[Hill 94]

Corona poling of nonlinear thin films for electro-optic modulators  
R.A. Hill, A. Knoesen, and M.A. Mortazavi, *Appl. Phys. Lett.* 65 (14) 1994, 1733

Essayons d'analyser plus en détail l'évolution du spectre de la figure 8. Le décalage du spectre pendant le chauffage ((a) -> (b)) s'explique par une biréfringence initiale du film ainsi qu'un arrangement initial des chromophores préférentiellement tête-bêche. Ceci est lié à la procédure de dépôt à la tournette des couches sur le substrat: les molécules ont tendance à se "coucher" dans le plan du film et, du fait des interactions intermoléculaires, se mettent en configuration tête-bêche [Kasha 63]. La biréfringence initiale a été confirmée par la mesure des indices ordinaire et extraordinaire de l'échantillon avant polarisation [Riehl 96]. Le décalage du spectre vers le bleu et sa chute indique que le chauffage d'une part dissout les agrégats, et d'autre part efface la biréfringence initiale. Lorsqu'on applique le champ électrique, les chromophores s'orientent (chute du spectre: (b) -> (c)) et passent dans un état excité (décalage vers le rouge, effet Stark [Page 90]). Enfin, lorsque qu'on coupe la température puis le champ, la remontée du spectre ((c) -> (d)) révèle la relaxation orientationnelle d'un certain nombre de chromophores. La comparaison entre les spectre (b) et (c) permet d'en déduire le paramètre d'ordre linéaire à l'équilibre thermodynamique:  $\rho^{(1)} = 0,2$ . Le §3.3. montrera qu'on peut déduire de  $\rho^{(1)}$  la valeur du champ local. De la valeur du décalage du spectre (ici 18 nm) lié à l'effet Stark, on peut déduire la valeur du moment de transition des molécules [Page 90].

Si cette expérience permet d'estimer l'efficacité d'orientation, elle ne permet pas d'évaluer la non-linéarité induite. Pour cela, on met en oeuvre les deux expériences exposées au paragraphe suivant.

## 2.2. Sondes d'orientation par les mesures des non-linéarités induites

Pour chercher à améliorer les différentes techniques d'orientation ainsi qu' à optimiser les NL des matériaux, il nous faut avoir accès aux dynamiques d'orientation et de relaxation moléculaire pendant la procédure de polarisation. Il s'agit donc d'évaluer la susceptibilité quadratique,  $\chi^{(2)}$ , du matériau. Pour cela, différentes expériences sont mises en oeuvre qui diffèrent principalement sur les fréquences des champs électriques mis en jeu. Si l'on considère le terme quadratique en champ électrique de la polarisation NL,  $\mathbf{P}^{(2)}(-\omega_1 - \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}_1(\omega_1) \otimes \mathbf{E}_2(\omega_2)$ , l'expérimentateur a le choix des fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$ .

Il peut prendre par exemple  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  dans la gamme des fréquences optiques,  $\mathbf{P}^{(2)}$  comporte alors une composante à la fréquence  $2\omega$ , à l'origine de l'existence d'une onde harmonique ( $2\omega$ ) dont la détection permet d'évaluer les éléments du tenseur  $\chi^{(2)}$  et donc l'efficacité de l'ordre orientationnel induit dans le matériau [Boyd 91]. L'expérience de génération de seconde harmonique (G.S.H.), est ainsi détaillée au §2.2.1.

[Kasha 63]

Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates

Kasha, Radiation Research 20, (1963), 55

[Riehl 96]

Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel  
D. Riehl, thèse de doctorat, université Paris XI, 1996

[Page 90]

Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films  
R.H. Page, M.C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R.J. Twieg, J.D. Swalen, G.C. Bjorklund, and  
C.G. Willson, J. Opt. Soc. Am. 7 (7) 1990, 1239

[Boyd 91]

Second-harmonic generation as a probe of rotational mobility in poled polymers  
G.T. Boyd, C.V. Francis, J.E. Trend, and D.A. Ender, J. Opt. Soc. Am. B 8 (4) 1991, 887

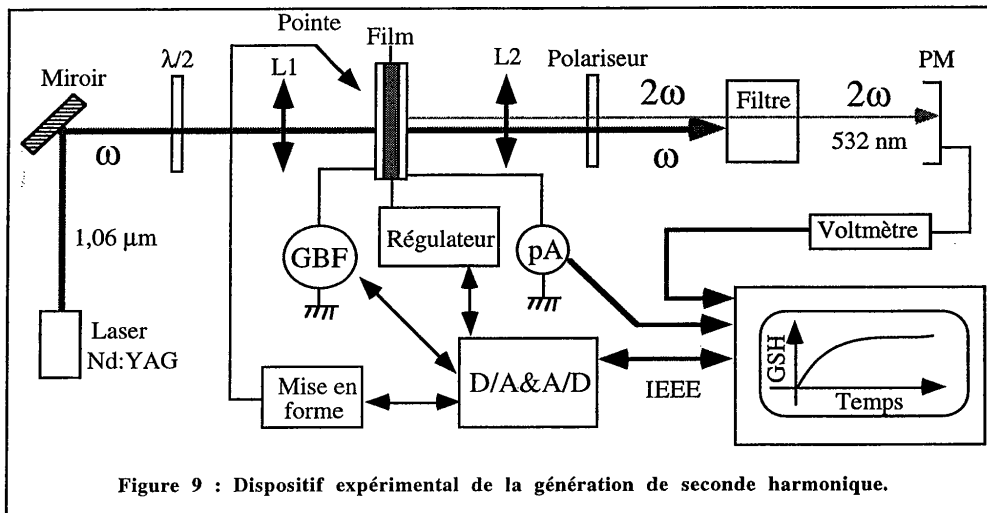


On peut aussi prendre  $\omega_1 = \omega$  (fréquence optique) et  $\omega_2 = \Omega$  (radiofréquence), auquel cas le matériau interagit à la fois avec un champ optique et un champ statique.  $P^{(2)}$  comporte alors une composante à la fréquence  $\omega$  modulée en amplitude à la fréquence  $\Omega$ . La détection de cette modulation d'amplitude permet aussi d'évaluer le tenseur  $\chi^{(2)}$ . C'est le principe de la modulation électro-optique dont il sera question au §2.2.2. Ces deux raisonnements supposent que le tenseur  $\chi^{(2)}$  est indépendant des fréquences des champs mis en jeu. On verra que ce n'est pas toujours le cas, notamment lorsque l'une et/ou l'autre des fréquences  $\omega_i$  sont proches la bande d'absorption du matériau.

### 2.2.1. Génération de seconde harmonique

Même avec des valeurs très importantes du paramètre  $\chi^{(2)}$  (jusqu'à 200 pm/V), le rendement de génération de seconde harmonique (S.H.) reste minime ( $< 10^{-5}$ ) du fait de la faible épaisseur des matériaux polymères (de l'ordre du micromètre). Par conséquent, pour obtenir un signal détectable, il est nécessaire d'utiliser d'une part des champs optiques intenses, et d'autre part de disposer d'un détecteur de grande sensibilité. On utilise généralement un laser impulsif (forte puissance crête) ainsi qu'un photomultiplicateur pour détecter l'intensité de l'onde harmonique.

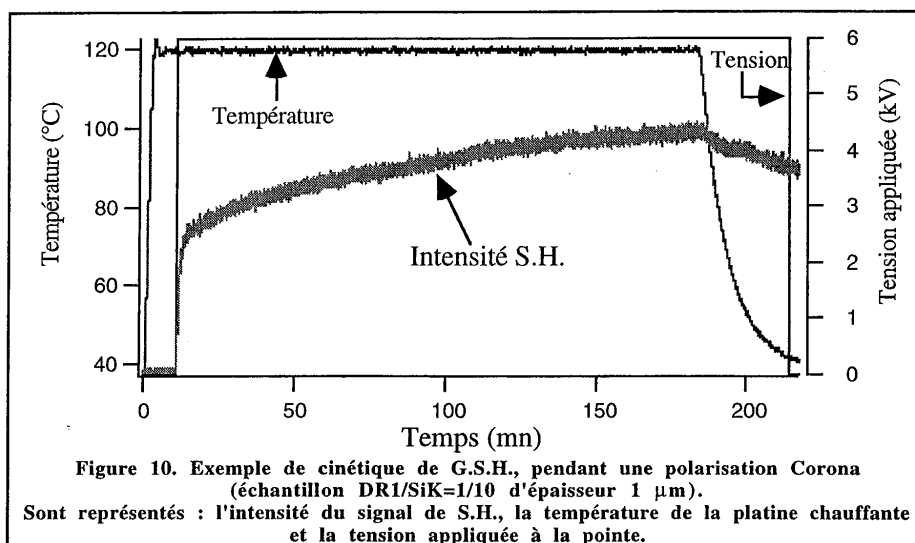
#### 2.2.1.1. Dispositif expérimental



Le dispositif expérimental de Génération de Second Harmonique (G.S.H.) est présenté sur la figure 9. Le faisceau fondamental ( $\omega$ ) est délivré par un laser Nd:YAG, de longueur d'onde 1,06  $\mu\text{m}$ , cadencé à 6 kHz, délivrant des impulsions d'énergie 3  $\mu\text{J}$  et de largeur 1 ns (puissance crête 3 kW, puissance moyenne 18 mW). Il est monomode TEM00 et polarisé (1:100). La polarisation de l'onde fondamentale est contrôlée par la lame demi-onde  $\lambda/2$ . Pour augmenter la densité de puissance incidente (donc le champ optique) sur le film, celui-ci est placé au foyer image d'une lentille L1 de distance focale 15 cm. Le faisceau est collimaté en sortie de l'échantillon par la lentille L2 qui constitue avec L1 un système afocal. Le polariseur de sortie sert à contrôler la polarisation de l'onde harmonique. Un système constitué d'une cuve de sulfate de cuivre absorbant fortement le rayonnement I.R. et très faiblement le visible, ainsi que d'un filtre interférentiel centré à 532 nm, permet de supprimer le faisceau fondamental. Le faisceau de G.S.H. est détecté par un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) dont la sensibilité est maximale à 400 nm et dont le gain maximal est de  $4,4 \cdot 10^5$  A/W. L'intégration du signal issu du photomultiplicateur est réalisée par un multimètre Yokogawa 575 dont le temps d'intégration est réglé à 500 ms (intégration de 6000 impulsions). L'optimisation des procédures de polarisation nécessite la mesure du courant qui traverse l'échantillon (cf. §2.2.1.3.). Celle-ci est effectuée par un pico-ampèremètre Keithley 485. La commande en température de la platine chauffante ainsi que celle de la tension appliquée (par la technique Corona ou par électrodes) à l'échantillon est contrôlée par une carte de conversion numérique/analogique. L'acquisition des données (signal de G.S.H., température, courant) ainsi que le contrôle des cartes de conversion est réalisée grâce à une carte d'acquisition GPIB-SCSI. La programmation des procédures de commande et d'acquisition utilise le logiciel Labview.

### 2.2.1.2. Procédures de polarisation

Les procédures de polarisation sont optimisées en temps réel. Les paramètres à contrôler sont la température, le potentiel appliqué et le courant traversant l'échantillon. La figure 10 montre une procédure de polarisation réalisée sur un échantillon de DR1/SiK=1/10 préalablement étuvé (dur). L'échantillon est d'abord chauffé à 120 °C jusqu'à ce que l'équilibre thermique du film soit atteint. La tension Corona (0-6 kV) ou aux bornes des électrodes (0-400 V) est ensuite appliquée. L'évolution du signal de G.S.H. caractérise alors la dynamique de l'orientation des molécules. Lorsque le signal atteint un régime stationnaire (ce qui n'est pas le cas ici), le chauffage est coupé et la température décroît rapidement jusqu'à la température ambiante. La chute du signal révèle la dynamique de relaxation orientationnelle des molécules. Lorsque la température est redescendue à la température ambiante, la tension Corona est coupée, une nouvelle chute du signal indiquant qu'un certain nombre de molécules se désorientent encore lors de cette étape.

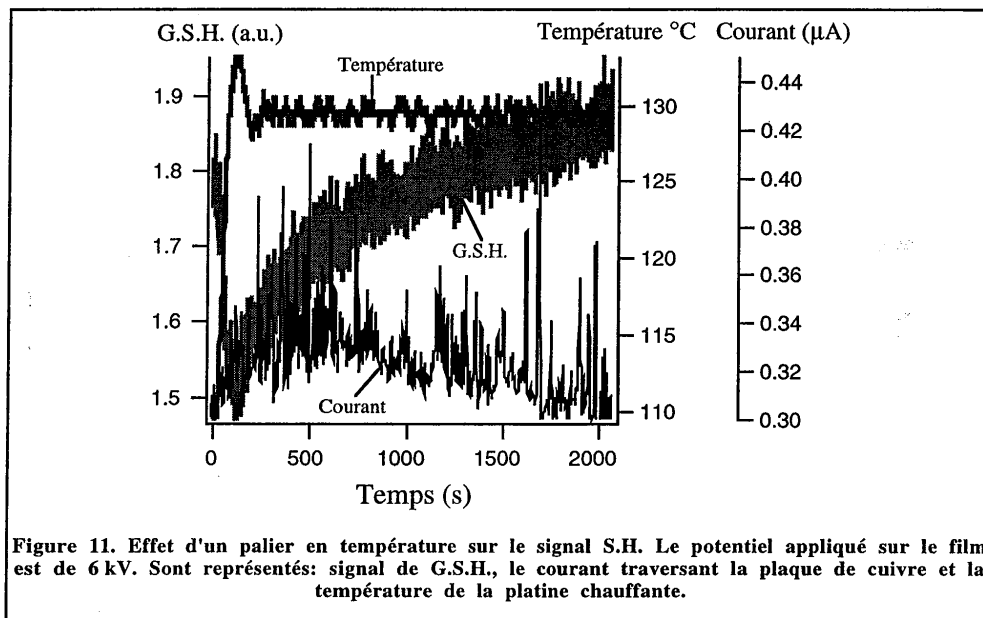


### 2.2.1.3. Optimisation de la polarisation par la technique Corona.

L'optimisation des procédures de polarisation passe par la connaissance préalable d'un certain nombre de caractéristiques du matériau. La température de dégradation du chromophore indique la température à ne pas dépasser durant la polarisation. Les spectroscopies diélectrique et khiélectriques réalisées à différentes températures permettent de cerner une gamme de température dans laquelle les molécules NL suivent le champ électrique appliqué (cf. §2.3.). Cette étude peut être étayée par la mesure d'une éventuelle température de transition vitreuse. Enfin, la connaissance de l'état de condensation du matériau nous indique dans quelle mesure l'échantillon peut évoluer durant la polarisation. L'absence de l'ensemble de ces données, sans être rédhibitoire, complique la recherche du triplet (température, tension Corona, temps de polarisation) optimal pour la polarisation de l'échantillon.

La procédure décrite au paragraphe précédent est celle qu'on a couramment adopté pour polariser par la technique Corona les films durs (étuvés 12 heures à 120 °C) de type DR1/SiK. Les données étaient: température de dégradation du chromophore de l'ordre 220 °C, gamme de température définie par les spectroscopies diélectrique et khiélectrique, 110 °C -> 140°C, pas de transition observée par calorimétrie différentielle (D.S.C.). La température idéale de polarisation est de 120° C. La tension Corona est de 6 kV. Une tension supérieure entraînerait des phénomènes d'abrasion. Quant au temps de polarisation, on voit bien sur la figure 10 qu'il doit être supérieur à 3 heures. En fait, le signal de G.S.H. atteint son état stationnaire au bout d'environ 4 heures. Pour limiter la relaxation orientationnelle, on polarise 4 heures de plus de sorte à réticuler entièrement le matériau. La durée totale de la polarisation est donc d'environ 8 heures.

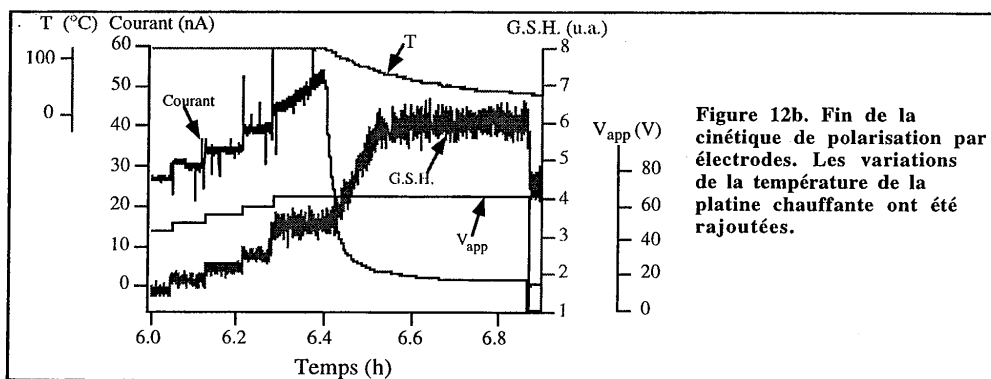
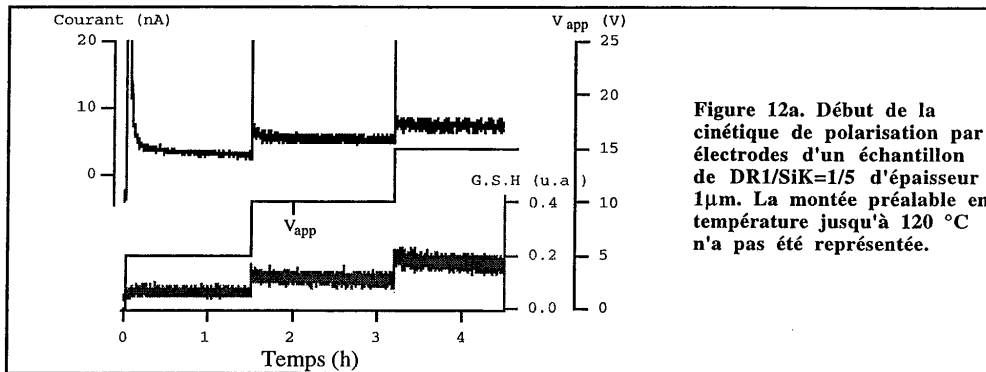
Nous avons préféré une montée en température avant l'application du champ plutôt que par paliers pour éviter les fluctuations de conductivité du film lors d'un échelon de température. La figure 11 montre qu'un palier de température (110 °C -> 130 °C) a pour effet d'augmenter le courant traversant le film et par conséquent d'écranter le champ local des chromophores, entraînant une chute du signal de S.H. Le retour progressif à l'équilibre électrique ainsi qu'une meilleure mobilité des chromophores permet de poursuivre à nouveau et efficacement l'orientation des chromophores comme l'indique la remontée du signal de G.S.H. Les transitions brutales de températures sont aussi responsables d'une augmentation de micro-claquages, phénomène révélé par les pointes de courant observées sur la figure 11. Ces claquages sont particulièrement néfastes à l'état de surface du film après polarisation. Par effet d'avalanche, ils peuvent aussi entraîner une abrasion en surface du film, ce qu'on observerait par une chute brutale du signal de G.S.H. car le film s'opacifie rapidement.



Selon le type de matériau, l'optimisation du triplet (température, tension Corona, temps de polarisation) reste cependant encore très empirique et le contrôle des paramètres se fait souvent en temps réel. Cette démarche est principalement liée à l'ignorance du champ appliqué au film pendant la polarisation. La reproductibilité du champ appliqué au film n'est pas contrôlable et dépend de l'état de la pointe. Pour la même raison, il est impossible d'analyser la dépendance du signal de G.S.H. en fonction champ appliqué alors que cette étude peut s'avérer riche en enseignement sur les mécanismes d'orientation. Il reste que, comme l'a montré le calcul effectué au §1.1.1. ( $E(0) \approx 300 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), les champs appliqués par la technique Corona sont plus forts qu'avec la technique par

#### 2.2.1.4. Optimisation de la polarisation par électrodes

Les points essentiels restent identiques à ceux énoncés au paragraphe précédent, à ceci près qu'on peut asservir le signal de G.S.H., la température et le champ appliqué au courant traversant l'échantillon. Une cinétique type de polarisation par électrodes est représentée sur les figures 12a et 12b. On observe, à chaque palier de température, un transitoire puis une lente décroissance du courant traversant l'échantillon. Le signal de G.S.H. reste proportionnel à  $V_{app}^2$  tant que le courant dans le film n'est pas trop fort. La figure 12b montre aussi que si la durée des paliers est trop faible, le courant augmente rapidement de même que les risques de claquages. La remontée du signal, lorsqu'on refroidit le film, effet assez inattendu, sera expliquée au paragraphe suivant. Lorsqu'on coupe le champ, on observe une relaxation du signal de G.S.H. l'ordre de 25 % (13 % sur le  $\chi^{(2)} \propto \sqrt{G.S.H.}$ ). Il est à noter que les champs appliqués par cette technique sont bien plus faibles que ceux utilisés dans la technique Corona. La présence de couches tampons (cf. §2.2.2.4.) permet d'appliquer sur les films des champs allant jusqu'à 140 V/ $\mu\text{m}$  qui restent inférieurs aux 300 V/ $\mu\text{m}$  qu'on peut atteindre en Corona.



## 2.2.1.5. Problèmes liés à la nature résonnante des mesures.

Lorsque la longueur d'onde harmonique se situe dans la bande d'absorption du chromophore, le signal de G.S.H., résonnant, est rendu très sensible à des modifications du spectre. Or, on a vu au §2 que, pendant la procédure de polarisation, non seulement l'absorbance du film diminue, mais de plus, le spectre peut se déplacer par thermochromisme ou électrochromisme.

La mesure résonnante est souvent fortement sujette à caution car les modèles qui permettent la prise en compte de la dispersion des paramètres microscopiques du matériau en fonction de la longueur d'onde restent simples et ne prennent pas en compte le caractère amorphe du matériau. Pour établir la fonction de dispersion de l'hyperpolarisabilité  $\beta$ , Oudar<sup>[Oudar 77]</sup> utilise un modèle à deux niveaux (état fondamental-état excité) traduisant la relation entre  $\beta$  et le transfert de charge intermoléculaire (ce modèle, validé pour les composés push-pull unidimensionnels par Lalama et Garito<sup>[Lalama 79]</sup>, ne s'applique pas à des molécules tridimensionnelles<sup>[Brasselet 96]</sup>):

$$\begin{cases} \beta(\lambda) = \beta(0)D(\lambda) = \beta(0) \frac{\lambda^4}{(\lambda^2 - \lambda_{\max}^2)(\lambda^2 - 4\lambda_{\max}^2)} \\ \beta(0) = (3/2)\mu_{01}\Delta\mu \end{cases} \quad [2]$$

où  $\beta(0)$  est l'hyperpolarisabilité hors résonance ( $\mu_{01}$  moment de transition,  $\Delta\mu$  différence du moment dipolaire de la molécule dans l'état fondamental et l'état excité, (convention EFISH),  $\lambda$  la longueur d'onde du fondamental et  $\lambda_{\max}$  la longueur d'onde du maximum d'absorption. La figure 12 représente la fonction de dispersion,  $D(\lambda)$ , dans le cas où  $\lambda=1064$  nm. En dehors de la forte amplification (en théorie  $\infty$ ) aux alentours de 532 nm, on constate aussi que des décalages de l'ordre de quelques nm peuvent engendrer une augmentation (ou une diminution) du signal de G.S.H. ( $\propto D(\lambda)^2$ ), d'un facteur proche de 2 (cf. insert de la figure 12).

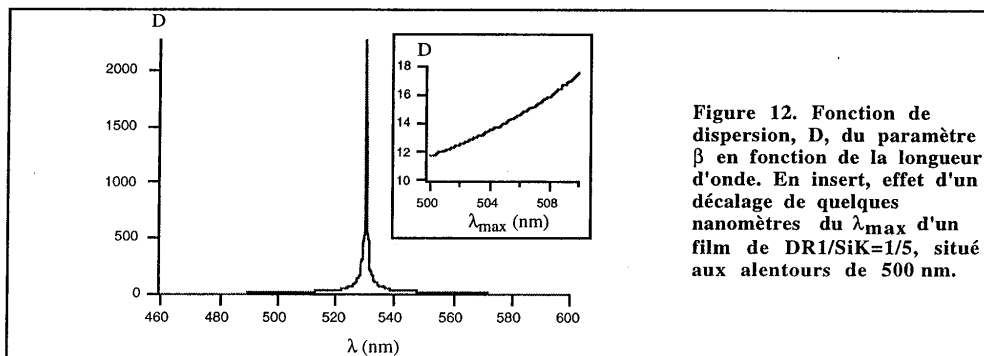


Figure 12. Fonction de dispersion,  $D$ , du paramètre  $\beta$  en fonction de la longueur d'onde. En insert, effet d'un décalage de quelques nanomètres du  $\lambda_{\max}$  d'un film de DR1/SiK=1/5, situé aux alentours de 500 nm.

[Oudar 77]

Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivative and highly polar aromatic compounds

J.L. Oudar, J. Chem. Phys. 67 (2) 1977, 446

[Lalama 79]

S.J. Lalama and A.F. Garito, Phys. Rev. A 20(3), 1179 (1979)

[Brasselet 96]

Relation between quantum and geometric dimensionalities in molecular nonlinear optics : beyond the two-level model for anisotropic systems

S. Brasselet and J. Zyss, J. Nonlinear Opt. Phys. and Mater. 5, 4 (1996), 671

Enfin, la dépendance du signal de G.S.H. en fonction de l'absorbance à la longueur d'onde harmonique (analysée plus rigoureusement dans l'annexe I),  $\alpha_{2\omega}$ , peut s'écrire en première approximation [Kajzar 91] :

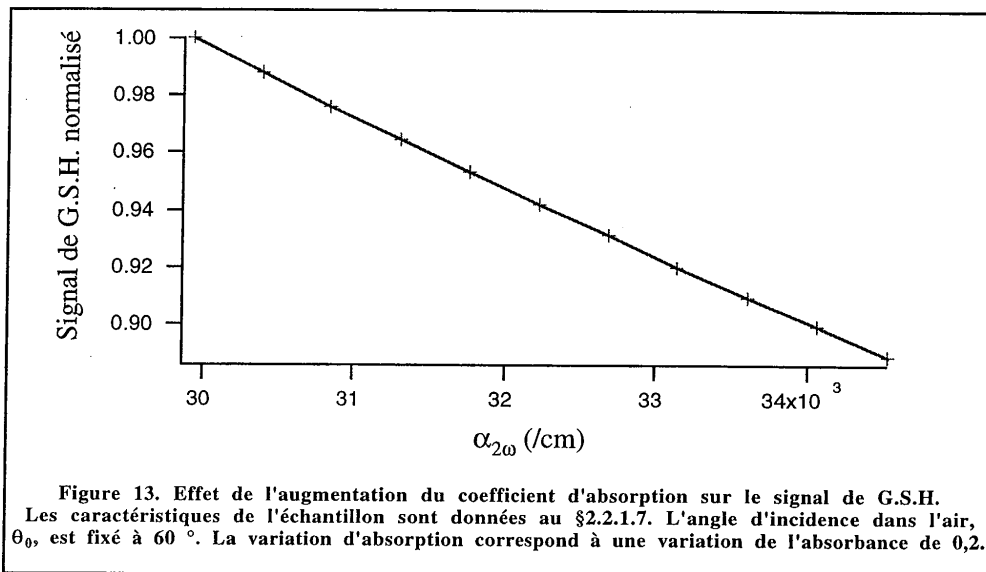
$$I_{2\omega} = (I_{2\omega})_0 (\exp(\alpha_{2\omega} e / 2 \cos \theta_0) [\operatorname{ch}(\alpha_{2\omega} e / 4 \cos \theta_0) - \cos(\Delta\varphi)])^2 \quad [3]$$

où  $(I_{2\omega})_0$  est l'intensité harmonique hors absorption,  $e$  l'épaisseur du film,  $\theta_0$  l'angle d'incidence du fondamental vis-à-vis du film, et  $\Delta\varphi$  le déphasage des ondes harmoniques qui s'écrit :

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi(\sqrt{n_{\omega}^2 - \sin^2 \theta_0} - \sqrt{n_{2\omega}^2 - \sin^2 \theta_0})}{\lambda} \quad [4]$$

Il faut cependant noter que l'effet d'absorption s'oppose à l'effet de résonance: lorsqu'on se rapproche de la résonance, le signal de G.S.H. augmente à cause de  $D(\lambda)$  mais diminue à cause de  $\alpha_{2\omega}$ . Il y a donc compétition entre les deux effets. La figure 13 montre l'incidence de l'augmentation de  $\alpha_{2\omega}$  sur le signal de G.S.H. pour un film de DR1/SiK=1/5.

Rigoureusement, il faudrait aussi tenir compte des variations d'indices, notamment à la longueur d'onde harmonique, induites par les modifications du spectre d'absorption mais on pourrait montrer que celles-ci ont une incidence négligeable (ni à travers les effets de dispersion, de biréfringence ou de correction de champ local) sur la variation du signal de G.S.H.



La figure 14 montre l'effet de thermochromisme observé sur le signal de G.S.H. lors de la polarisation Corona d'un film DR1/SiK=1/5 à 120°C. L'analyse des variations du  $\lambda_{\max}$  (décalage de 5 nm vers le rouge) et du  $\alpha_{2\omega}$  (augmentation de  $30.10^3$  à  $31.10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) pendant la phase de refroidissement permettent de conclure que la remontée du signal de G.S.H. lors de cette phase, n'est pas d'origine orientationnelle, mais liée au thermochromisme.

Il est à noter que le même type de comportement "anormal" du signal de G.S.H. a été observé dans des polymères organiques dans des conditions de mesure faiblement résonantes[Cazenobe 99].

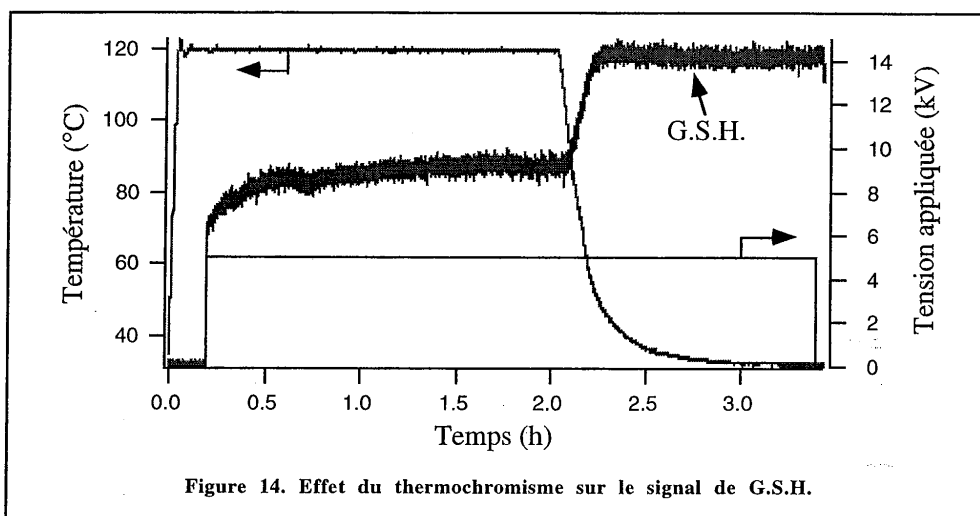


Figure 14. Effet du thermochromisme sur le signal de G.S.H.

#### 2.2.1.6. Problèmes liés à l'absorption du faisceau harmonique

Un autre problème se pose lorsque le faisceau harmonique est situé dans la bande d'absorption du matériau: l'absorption par la molécule active de photons peut être cause de phénomènes qui perturbent le signal de G.S.H. Le chapitre II met par exemple en évidence les processus d'isomérisations photoinduites avec le DR1. Cependant cet effet est plutôt coopératif pour l'orientation[El Osman 98]. Plus gênants sont les phénomènes de photo-génération de charge, exaltés par les conditions très favorables de température et de champ appliqué (cf. chapitre IV), qui peuvent provoquer l'écrantage du champ Corona. La figure 15 montre que, dans le cas d'échantillons photoconducteurs, le signal de G.S.H. peut être perturbé par l'absorption du faisceau harmonique: la présence permanente du faisceau sonde provoque une décroissance du signal de

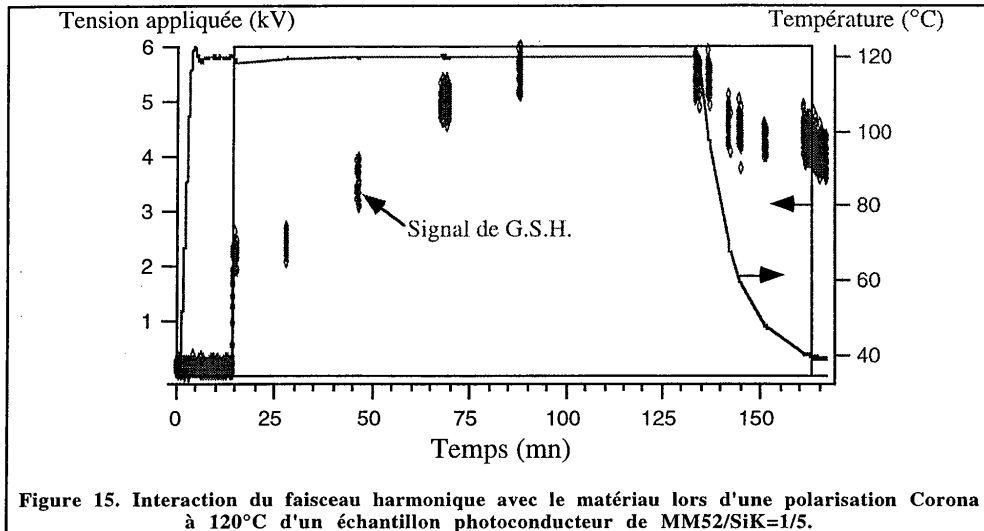
[El Osman98]  
[Cazenobe 99]

A.E. Osman, thèse de doctorat, université Paris XI, 1998  
Elaboration et optimisation de nouveaux polymères electro-optiques : caractérisation, stabilisation, contrôle de l'anisotropie  
I. Cazenobe, thèse de doctorat, université Paris XI, 1999



G.S.H. La polarisation est donc moins efficace sur toute la surface du spot de sonde. Il suffit de décaler légèrement ce spot sur le film pour observer une large remonté du signal G.S.H.

On remédie à ce problème en procédant à des mesures courtes et espacées dans le temps en utilisant un obturateur.



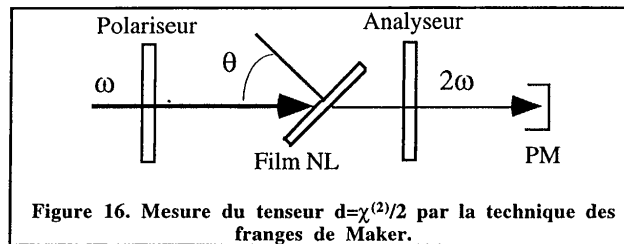
Pour remédier définitivement à l'ensemble de ces effets de résonance et d'absorption, la meilleure solution est, bien sûr, de décaler la longueur d'onde du fondamental de telle sorte que la longueur d'onde harmonique soit en dehors des bandes d'absorption des films étudiés. Par exemple pour les films contenant du DR1, dont le  $\lambda_{\max}$  est situé autour des 500 nm et le pied de bande vers 630 nm, une longueur d'onde fondamentale supérieure à 1,3  $\mu\text{m}$  conviendrait. Les variations du  $\lambda_{\max}$  et du  $\alpha_{2\omega}$  aurait une incidence négligeable sur le signal de G.S.H. L'origine de ce signal serait alors purement orientationnelle. Nous avons cependant opté pour une solution plus simple qui sera décrite en détail dans le §2.2.2.

#### 2.2.1.7. Mesure des coefficients non-linéaires.

La mesure de la non-linéarité d'un film polarisé s'effectue par la technique des franges de Maker<sup>[Maker 62]</sup> décrite sur la figure 16.

[Maker 62]

P.D. Maker, R.W. Terhune, N. Nisenoff, and C.M. Savage, Phys. Rev. Lett. 8, 21 (1962)



Celle-ci est employée pour mesurer séparément chaque élément du tenseur contracté de susceptibilité  $d=\chi^{(2)}/2$  (le tenseur  $\chi^{(2)}$  étant lui aussi contracté). Pour les matériaux polymères orientés, ce tenseur appartient au groupe  $\infty mm$  et s'écrit [Boyd 92, Boulanger] :

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad [5]$$

La technique consiste à mesurer le signal de G.S.H. en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser par rapport au plan de l'échantillon, pour une configuration de polarisation des ondes fondamentale et harmonique, bien choisie (cf. annexe I). La saturation du signal de G.S.H. due à la faible longueur de cohérence (quelques micromètres) des films polymères est à l'origine d'un système de franges qui permet d'accéder à la valeur des éléments du tenseur  $d$ . L'étalonnage du signal de G.S.H. est réalisé en relevant les franges de Maker en configuration p-p d'un cristal de  $\alpha$ -quartz dont les axes de biréfringence, l'épaisseur ainsi que la susceptibilité quadratique,  $d_{11}$ , sont connus (cf. figure 17).

La détermination des coefficients respectifs  $d_{31}$ ,  $d_{15}$ , et  $d_{33}$  du film polarisé se fait ensuite par ajustement des franges de Maker du film en configuration s-p, 45°-s et p-p. Pour que l'ajustement prenne en compte les effets de biréfringence, d'absorption et de réflexions multiples, un certain nombre de caractéristiques du film doivent être préalablement déterminées: l'épaisseur du film (par la technique de la réflexion totale atténuée, cf. thèse de D. Riehl [Riehl 96]), les indices ordinaire et extraordinaire pour le fondamental et l'harmonique ainsi que la partie non résonnante de l'indice (par réflexion totale atténuée et ajustement aux formules de Kramers-Kronig, cf. thèse de D. Riehl [Riehl 96]), la densité optique du film à la longueur d'onde harmonique (spectre d'absorption) et l'indice du substrat à la longueur d'onde harmonique (donnée par le Handbook). Les figures 18, 19 et 20 montrent les relevés expérimentaux ainsi que l'ajustement au modèle théorique obtenu sur un film de MM52/SiK=1/5 à l'aide des paramètres suivants :

- longueur d'onde du faisceau fondamental :  $\lambda=1,06 \mu m$ ,

[Boyd 92]

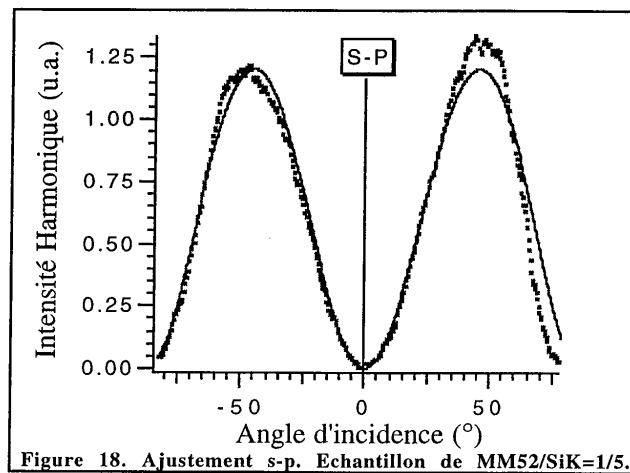
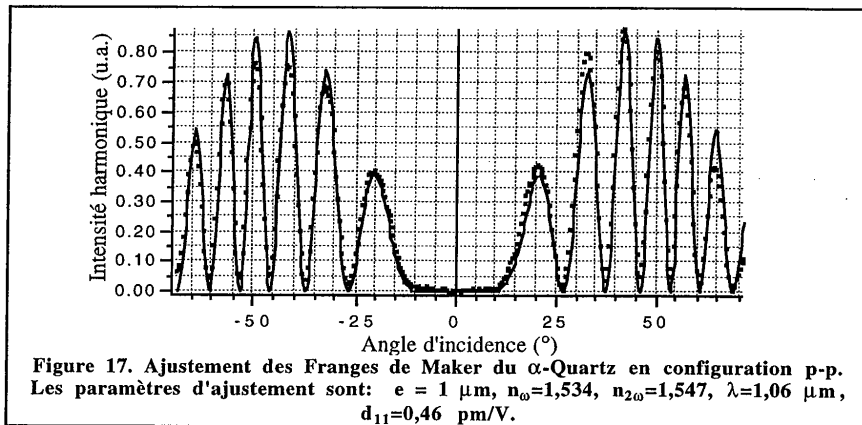
Nonlinear optics  
R.W. Boyd, Academic Press, 1992

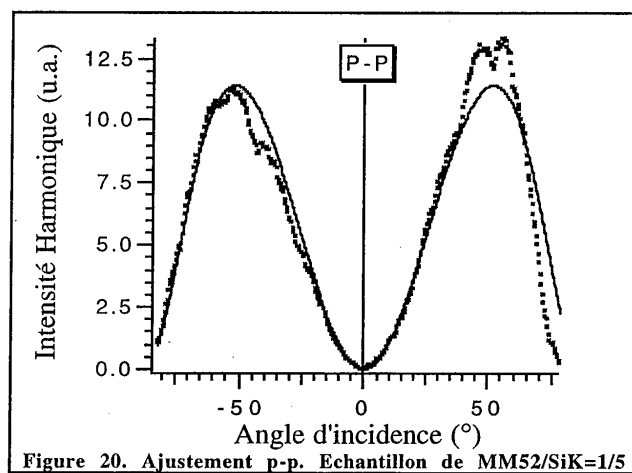
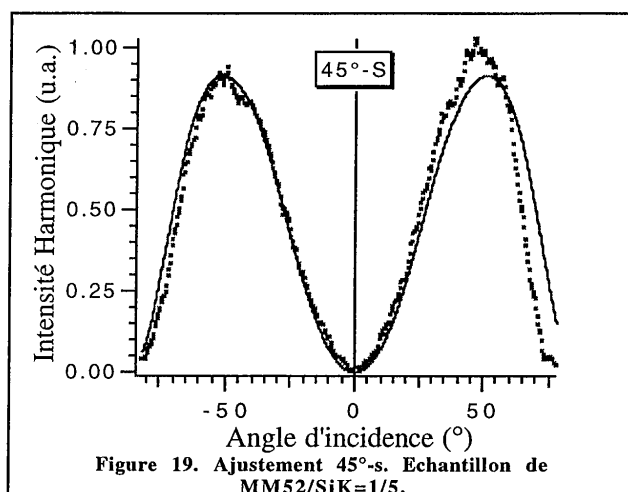
[Boulanger]

Non-Linear Optical Properties  
B. Boulanger and J. Zyss, Chap. I.8. of "International tables for crystallography", vol D, edited by A. Authier

- épaisseur du film:  $0,7 \mu\text{m}$ ,
- indices ordinaire et extraordinaire aux longueur d'onde fondamentale et harmonique :  $n_{\omega o} = 1,592$ ,  $n_{\omega e} = 1,653$ ,  $n_{2\omega o} = 1,565$ ,  $n_{2\omega e} = 1,572$ ,
- partie non résonnante de l'indice :  $n_0 = 1,56$ ,
- absorbance du film à la longueur d'onde harmonique :  $A_{2\omega} = 1,3$ ,
- indice du substrat à la longueur d'onde harmonique :  $(n_s)_{2\omega} = 1,519$ ,
- coefficients non-linéaires :  $d_{31} = 47 \text{ pm/V}$ ,  $d_{15} = 44 \text{ pm/V}$ , et  $d_{33} = 123 \text{ pm/V}$ .

Le décalage de la courbe théorique par rapport aux résultats expérimentaux aux alentours de  $50\text{-}75^\circ$  peut s'expliquer par un léger défaut de symétrie du balayage angulaire. L'erreur de mesure liée à ce défaut est cependant négligeable.





### 2.2.2. Effet électro-optique (E.O.).

Le coefficient E.O.  $r(\omega, \Omega)$  ( $\omega$  étant la fréquence de l'onde optique,  $\Omega$  celle du champ électrique appliqué au film) est lié au coefficient de G.S.H. par la relation approchée:

$$r(\omega, \Omega) = \chi^{(2)}(\omega, \Omega, \omega) / n^4 \quad [6]$$

où  $n$  est l'indice moyen du matériau.

On ne peut pas mesurer  $r(\omega, \Omega)$  in situ si l'on utilise le procédé de polarisation Corona car on ne connaît pas le champ électrique appliqué au film. On utilise donc la technique de polarisation par

électrodes. Dans ce paragraphe, nous nous restreindrons à décrire la méthode de TENG [Teng 90, Lévy 93] dans sa version simplifiée. On trouvera le modèle rigoureux dans l'annexe II.

### 2.2.2.1. Dispositif expérimental de TENG

Le principe de la mesure est d'évaluer la modulation de réflectivité du film NL induite par une modulation du champ appliqué d'amplitude  $E_{ac}$ . En effet, la modulation de réflectivité est directement liée à la modulation d'indice de réfraction du film,  $\Delta n$ , qui dépend du coefficient E.O.,  $r$ , par la relation:

$$\Delta n = -n^3 r E_{ac} / 2 \quad [7]$$

Les coefficients E.O. à mesurer étant au plus de l'ordre de quelques dizaines de pm/V (d'après la relation [6] avec  $\chi^{(2)} \approx 200$  pm/V et  $n \approx 1,7$ ,  $r \approx 25$  pm/V) et les champs modulés appliqués de l'ordre de quelques dizaines de V/ $\mu\text{m}$ , les variations d'indices seront au plus de l'ordre de  $10^{-3}$ , ce qui correspond à des variations de réflectivité du même ordre de grandeur. La détection de tels signaux de réflectivité nécessite l'utilisation d'une détection synchrone. La figure 21 présente le montage expérimental utilisé pour l'étude des procédures d'orientation des films durs.

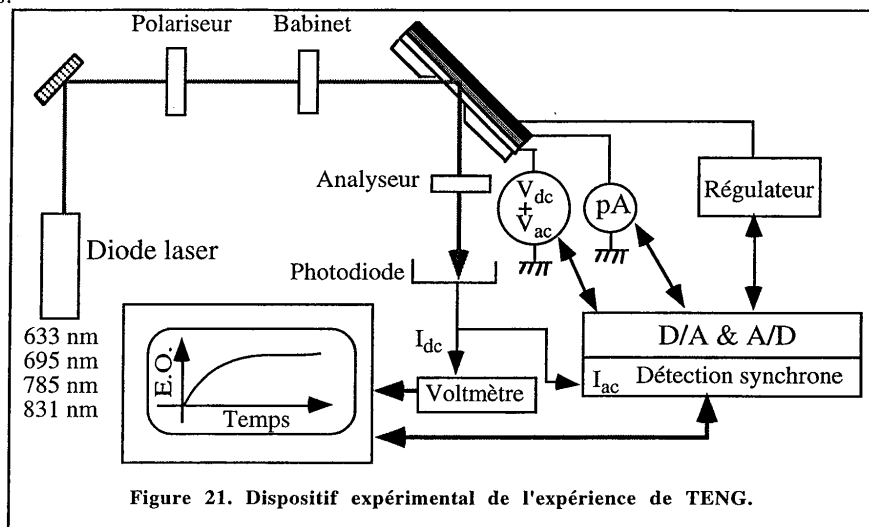


Figure 21. Dispositif expérimental de l'expérience de TENG.

Le système de contrôle et d'acquisition de la température de l'échantillon reste identique à celui utilisé pour la G.S.H. Un mélangeur électronique permet de superposer une tension continue (0-400 V) issue d'une générateur haute tension, à une tension alternative (0-24  $V_{cc}$ ) issue d'un

[Teng 90]

Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers

C.C. Teng and H.T. Man, Appl. Phys. Lett. 56, 1734 (1990)

[Lévy 93]

Reflection method for electro-optical coefficient determination in stratified thin film structures

Y. Lévy, M. Dumont, E. Chastaing, P. Robin, P.A. Chollet, G. Gadret, and F. Kajzar, Mol. Cryst. Sci. Technol.-Sec B: Nonlinear Optics, 4 (1993), 1

générateur basse fréquence (G.B.F.). Le pico-ampèremètre permet de mesurer le courant continu traversant le film. La résistivité des matériaux étant très élevée ( $> 10 \text{ G}\Omega$ ), les intensités des courants à mesurer sont dans la gamme du pA/nA. La détection synchrone assure la mesure de l'intensité modulée  $I_{ac}$  aux fréquences  $\Omega$  et  $2\Omega$  et le multimètre celle de l'intensité moyenne  $I_{dc}$ . On notera que l'utilisation du G.B.F. sert à la fois à la mesure, via la technique de démodulation, et à la caractérisation dynamique des films (balayage en fréquence). Le système constitué du polariseur, du compensateur de babinet et de l'analyseur permet de rendre l'intensité mesurée par la photodiode, dépendante de la biréfringence du film créée par l'orientation des molécules parallèlement à l'axe du champ électrique appliqué au film.

### 2.2.2.2. Principe de la mesure. Modèle simplifié.

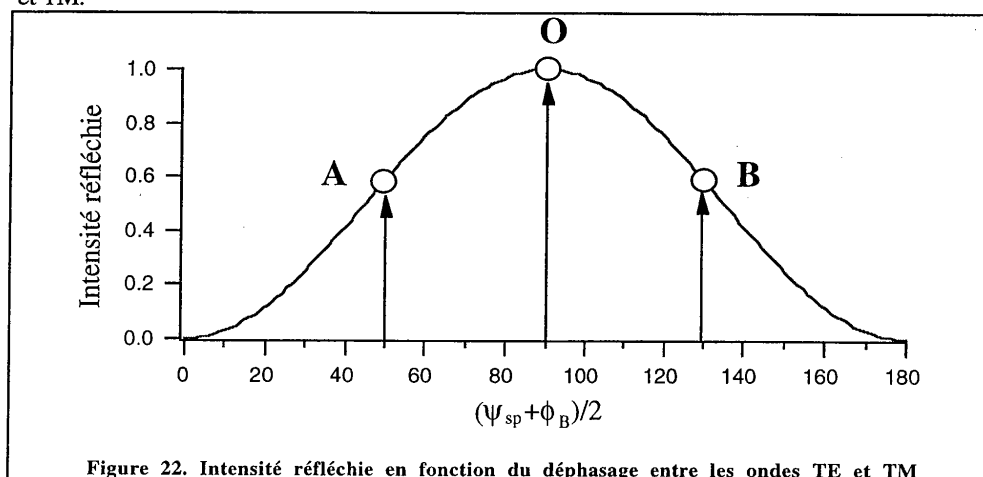
Le modèle simplifié suppose les hypothèses suivantes :

- contre-électrode d'or entièrement réfléchissante (épaisseur  $> 40 \text{ nm}$ ) :  $R=1$ ,
- faible absorption et électro-absorption, réflexions multiples négligeables,
- $r_{33} = 3r_{13}$ .

Pour mesurer la modulation de la biréfringence du film, on contrôle grâce au compensateur de phase Bravais-Soleil-Babinet, le déphasage entre les ondes TE (ou s) et TM (ou p) du faisceau incident. Le polariseur étant croisé avec l'analyseur, l'intensité en sortie de l'analyseur,  $I$ , s'exprime en fonction du déphasage réglable introduit par le Babinet,  $\Psi_B$ , et de celui introduit par le film  $\Psi_{sp}$  entre les ondes s et p, ainsi que de l'intensité incidente  $I_0$  :

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{(\Psi_{sp} + \Psi_B)}{2}\right) \quad [8]$$

La figure 22 représente l'intensité réfléchie en fonction du déphasage total entre les ondes TE et TM.



La méthode simplifiée consiste à relever les modulations de I aux trois points de fonctionnement A, O et B qui s'écrivent :

$$\begin{cases} [(I_{ac})_A + (I_{ac})_B] / (I_{dc})_O = \Delta\Psi_{sp}^i = 4\pi n^2 / \lambda / (n^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2} r_{33}^i \\ [(I_{ac})_A - (I_{ac})_B] / (I_{dc})_O = \Delta\Psi_{sp}^r = 4\pi n^2 / \lambda / (n^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2} r_{33}^r \end{cases} \quad [9]$$

les indices i et r désignant les parties réelle et imaginaire,  $\theta_0$  étant l'angle du faisceau d'incidence par rapport au plan du film,  $\lambda$  la longueur d'onde du laser, et n l'indice du film (avec  $n=n_o=n_e$ ). Lorsque l'absorption du film NL est négligeable, on a :  $(I_{ac})_A = -(I_{ac})_B$ . Dans ce cas on peut suivre les dynamiques du coefficient E.O au cours du temps en ne mesurant que les variations de I au point A (ou B).

L'estimation de la précision des mesures durant la polarisation doit se faire, après polarisation, par ajustement au modèle théorique en tenant compte des écarts vis-à-vis du modèle simplifié : on doit ainsi prendre en compte les caractéristiques des couches d'or et d'ITO ainsi que d'éventuelles couches tampons (cf. §2.2.2.4.).

### 2.2.2.3. Optimisation expérimentale de la polarisation

Expérimentalement, l'optimisation du procédé de polarisation nécessite un contrôle permanent du courant traversant le film. Cela sert notamment à prévenir les court-circuits qui rendraient l'électrode inopérante et à éviter un éventuel écrantage du champ appliqué. En effet, à l'instar de la polarisation Corona, une injection de charge dans le film, décelable sur les dynamiques du courant [Sprave 96, Blum 98], est responsable d'un écrantage du champ appliqué et d'une polarisation moins efficace. Les temps de relaxation du courant peuvent être très longs selon la valeur du champ appliqué (quelques heures) mais il faut à chaque palier de champ ou de température, attendre que le courant se soit stabilisé. En effet, contrairement à la méthode Corona, il n'est pas envisageable de faire varier le champ appliqué dans de larges proportions car cela causerait des surintensités pouvant court-circuiter les électrodes. Il faut donc, lorsque l'équilibre thermique est atteint, monter la tension continue par paliers de faibles amplitudes ( $<10 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) et attendre à chaque fois la stabilisation du courant. Cette procédure peut nécessiter d'asservir le courant à la durée du palier. La figure 23 montre une procédure type de montée en champ appliqué où l'on peut remarquer que plus celui-ci est fort, plus les phénomènes d'écrantage sont importants. Ils se traduisent par une baisse du signal E.O à partir de  $80 \text{ V}/\mu\text{m}$ . On peut cependant observer que jusqu'à environ  $80 \text{ V}/\mu\text{m}$ , le signal E.O. est quasi proportionnel au champ statique. La relaxation en température induit une perte importante du signal. Selon la fréquence de modulation du champ électrique, ce signal comporte un certain nombre de composantes. À haute température, les chromophores sont suffisamment mobiles pour

[Sprave 96]

High electric field conduction mechanism in electrode poling of electro-optic polymers  
M. Sprave, R. Blum, and M. Eich, *Appl. Phys. Lett.* 69 (20) 1996, 2962

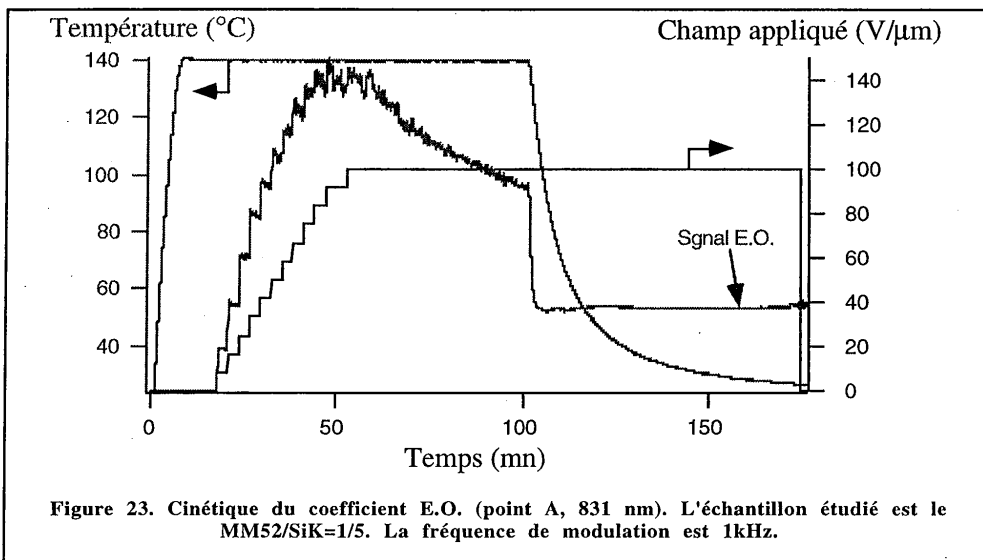
[Blum 98]

High-electric-field poling of nonlinear optical polymers  
R. Blum, M. Sprave, J. Šabloutny, and M. Eich, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1) 1998, 318

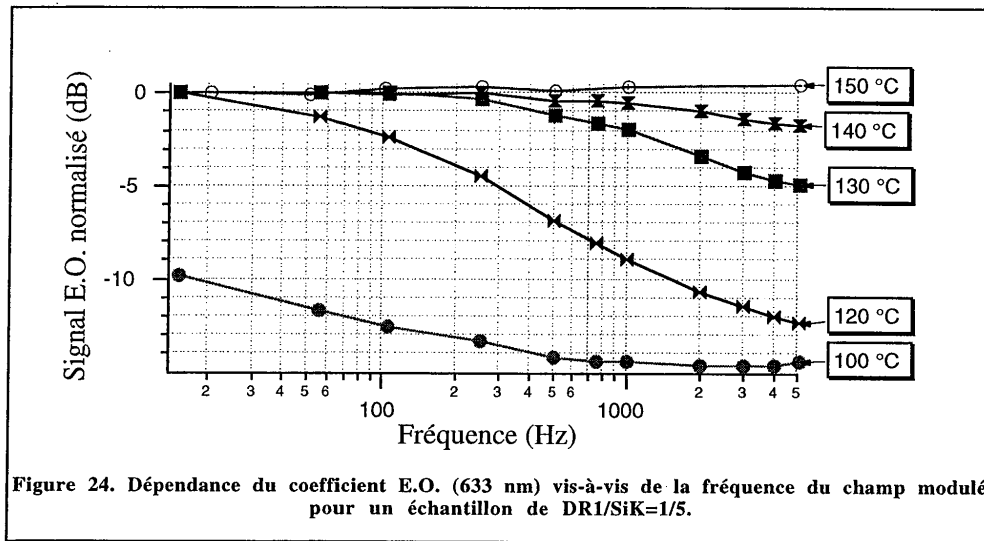
suivre un champ électrique basse fréquence (quelques Hz), donc le signal E.O. intègre cet effet de biréfringence orientationnelle ainsi que les contributions électroniques du deuxième et du troisième ordre (cf. §3.4.1.). Lorsqu'on revient à température ambiante, il ne reste plus que les contributions électroniques. Enfin lorsqu'on coupe le champ électrique, on ne garde que la contribution électronique du deuxième ordre. Sur la figure 23, on observe que la contribution du troisième ordre est négligeable par rapport aux deux autres.

L'effet de biréfringence orientationnelle peut être, à haute température, et selon la nature du chromophore beaucoup plus important que les contributions électroniques, c'est pourquoi, une étude en fréquence est nécessaire pour séparer les différentes contributions. La figure 24 montre la réponse en fréquence du coefficient E.O. d'un film de DR1/SiK=1/5 à des températures différentes. On constate qu'à 150°C, le signal E.O. est, dans la gamme de fréquence étudiée (10 Hz-5 kHz) la somme d'une contribution d'origine orientationnelle et d'une contribution d'origine électronique, alors qu'à 100 °C, le signal est d'origine presque purement électronique.

Cette étude en fonction de la fréquence sera mise à profit pour analyser plus en détail les dynamiques d'orientation moléculaires (§2.3).







#### 2.2.2.4. Problème du claquage diélectrique. Couche tampon.

Le principal défaut de la polarisation par électrodes est le risque de court-circuits pouvant rendre les électrodes inopérantes. Pour remédier à ce problème, différentes solutions ont été proposées [Tang 97, Blum 98]. Nous avons retenu celle de Blum et coll, qui consiste à insérer une couche tampon (nous avons choisi du MTEOS) entre le film et l'ITO (figure 25c).

Comme le montre le tableau 1, Cette configuration s'est révélée bien plus efficace que celle qui consiste à insérer la couche tampon entre l'or et l'ITO (Figure 25b).

L'analyse du report du champ électrique sur le film NL, abordé par A. Donval [Donval 99], pose un certain nombre de problèmes inhérents au choix du modèle électrique d'un empilement de couches de caractéristiques différentes. Nous sommes restés dans un cadre purement qualitatif, la modélisation développée par A. Donval nécessitant des mesures délicates de conductivité que nous n'avons pas eu le temps de mener.

[Tang 97]

Enhanced electro-optic coefficient of nonlinear optical polymer using liquid contact poling  
H. Tang, J.M. Taboada, G. Cao, L. Li, and R.T. Chen, Appl. Phys. Lett. 70 (5) 1997, 538.

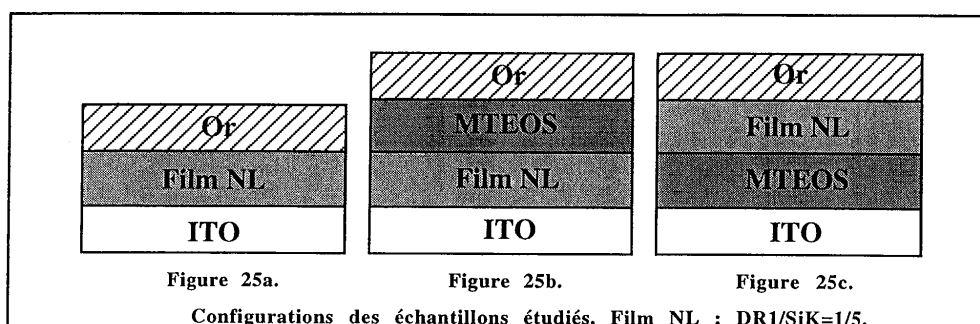
[Blum 98]

High-electric-field poling of nonlinear optical polymers

R. Blum, M. Sprave, J. Sablotny, and M. Eich, J. Opt. Soc. Am. B 15 (1) 1998, 318

[Donval 99]

Conception et réalisation de composants électro-optiques polymères insensibles à la polarisation  
A. Donval, thèse de doctorat, université Paris XI, 1999



Configuration	$E_{app}$ maximal (V/ $\mu$ m)	$r_{33}$ (633 nm) (pm/V)
Figure 25a	80	15
Figure 25b	80	15
Figure 25c	140	26

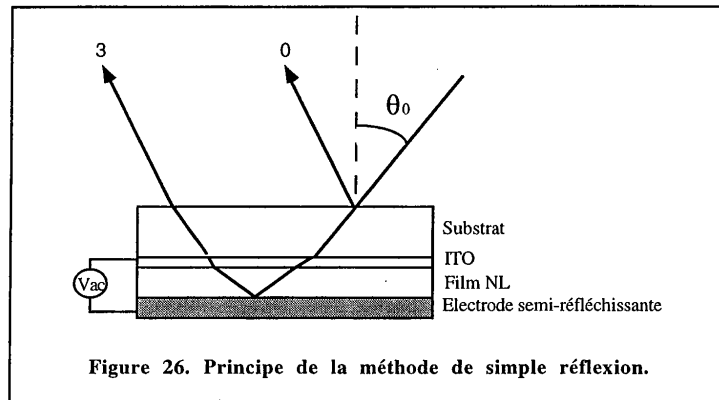
**Tableau 1. Efficacité de la polarisation ( $T^{\circ}=120^{\circ}\text{C}$ ) selon les configurations des figures 25(a,b,c).**

#### 2.2.2.5. Méthode de simple réflexion (S.R.)

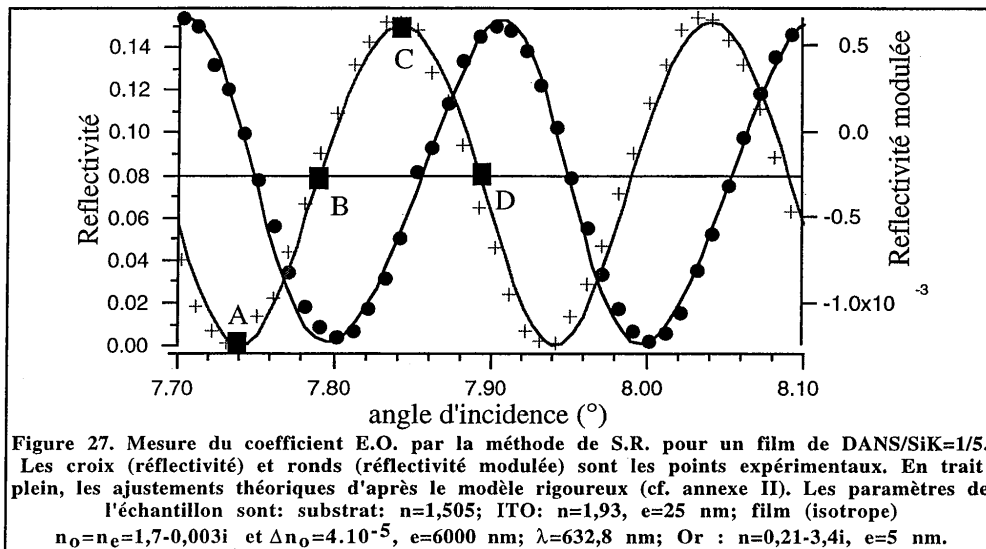
Une autre méthode, mise au point par Didier Riehl<sup>[Riehl 96]</sup>, a été utilisée lorsqu'il s'agissait de caractériser les propriétés E.O. de films préalablement polarisés par la technique Corona. Nous décrivons cette méthode, dite de simple réflexion, dont le modèle rigoureux est exposée en détail dans l'annexe II, car elle est particulièrement simple à mettre en oeuvre. Elle exploite un effet parasite de la méthode de TENG que constitue le système de franges d'interférence créée par les réflexions des ondes sur le substrat (onde 0) et sur l'électrode semi-réfléchissante (onde 3) (figure 26). L'obtention d'un fort contraste interférentiel impose à l'électrode réfléchissante une faible épaisseur (entre 5 et 10 nm).

[Riehl 96]

Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel  
D. Riehl, thèse de doctorat, université Paris XI, 1996



L'épaisseur du substrat conditionne le pas des franges. Avec un substrat de 1mm, le pas est de l'ordre de  $0,2^\circ$  pour les faibles incidences. Sur de telles variations angulaires, on peut considérer que le coefficient de réflexion reste constant et on tire aisément le coefficient E.O.,  $r_{13}$ , d'un balayage angulaire de faible amplitude illustré sur la figure 27.



Dans le cas où la mesure s'effectue en dehors de la bande d'absorption du matériau, le modèle simplifié permet de calculer rapidement les parties réelle et imaginaire de  $r_{13}$  par les formules ci-dessous:

$$\begin{cases} r_{13}^r = \frac{\lambda(n^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}}{2\pi n^3} \frac{(I_{ac})_B - (I_{ac})_D}{(I_{dc})_C - (I_{dc})_A} V_{ac} \\ r_{13}^i = \frac{\lambda(n^2 - \sin^2 \theta_0)^{1/2}}{2\pi n^3} \frac{(I_{ac})_A - (I_{ac})_C}{(I_{dc})_C - (I_{dc})_A} V_{ac} \end{cases} \quad [10]$$

$I_{dc}$  et  $I_{ac}$  désignant les intensités réfléchiées moyenne et modulée que l'on mesure de la même façon que dans la méthode de TENG.

Si cette méthode nous a permis de mesurer rapidement les coefficients E.O. après polarisation Corona, elle n'est pas bien adaptée aux mesures pendant la procédure de polarisation pour deux raisons :

- elle nécessite une contre électrode semi-transparente de faible épaisseur (5 nm) qui n'est pas assez robuste pour polariser les films à haute température et fort champ électrique appliqué,
- l'utilisation des interférences sur le substrat de verre rend la mesure très sensible à la dilatation thermique du verre qui perturberait notablement la mesure.

Nous avons donc préféré la méthode de TENG pour les mesures en temps réel, c.à.d. pendant la procédure de polarisation.

### 2.3. Évaluation des dynamiques d'orientation

L'analyse des dynamiques d'orientation moléculaires consiste à étudier la réponse des molécules vis-à-vis d'un champ électrique alternatif pour différentes températures du film. En d'autres termes, il s'agit de tester la facilité avec laquelle les molécules suivent le champ local modulé à une certaine fréquence. En évaluant la constante diélectrique au premier ordre, et plus particulièrement le terme correspondant à la polarisation d'orientation, on sélectionne la dynamique des molécules du milieu possédant un moment dipolaire permanent. On parle alors de spectroscopie diélectrique basse fréquence, qui fait l'objet du §2.3.1. Si l'on veut isoler la dynamique des molécules NL, il faut évaluer la constante diélectrique au second ordre, c'est-à-dire le tenseur  $\chi^{(2)}$ . On parle alors de spectroscopie khiélectrique traitée au §2.3.2. L'ensemble des informations obtenues par ces deux types de spectroscopies basse fréquences permet alors de déterminer la température optimale de polarisation des films.

#### 2.3.1. Spectroscopie diélectrique basse fréquence

L'accès à la polarisation d'orientation via la mesure de la constante diélectrique,  $\epsilon$ , basse fréquence est un moyen classique d'analyse des dynamiques des molécules polaires. En effet, dans un simple modèle scalaire,  $\epsilon$  est donnée par  $\epsilon = 1 + 4\pi P / E_{app}$ , où  $P$  est la polarisation du milieu et  $E_{app}$  le champ électrique qu'on lui applique. La polarisation d'orientation s'exprime par :  $P_{or} = N\mu\langle \cos\theta \rangle$ , où  $N$  est la concentration moléculaire,  $\mu$  le moment dipolaire permanent de la

molécule et  $\theta$  l'angle entre  $\mu$  et  $E_{app}$ . Enfin, le calcul classique de Langevin de la polarisabilité d'orientation conduit, pour de faibles  $E_{app}$ , à l'expression :

$$P_{or} = N\mu^2 E_{loc} / 3k_B T \quad [11]$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température du milieu.

et par voie de conséquence, si  $E_{loc}$  est un champ sinusoïdal de pulsation  $\Omega$ , la permittivité d'orientation,  $\epsilon_{or}$  vaut :

$$\epsilon_{or} = 1 + 4\pi N\mu^2 f(\Omega)G(\Omega) / 3k_B T \quad [12]$$

où  $f(\Omega)$  est le facteur de correction de champ local à la fréquence  $\Omega$  et  $G(\Omega)$  caractérise la réponse en fréquence (module et phase) des molécules. Pour les molécules étudiées,  $G(\Omega)$  n'est significative qu'aux fréquences suffisamment basses pour lesquelles les molécules sont capables de suivre le champ local.

Pour mesurer  $\epsilon_{or}$ , on utilise un pont de mesure de l'impédance électrique (cf. figure 28) de l'échantillon (ITO/Film/or avec ou sans couche tampon) assimilé à un condensateur plan :

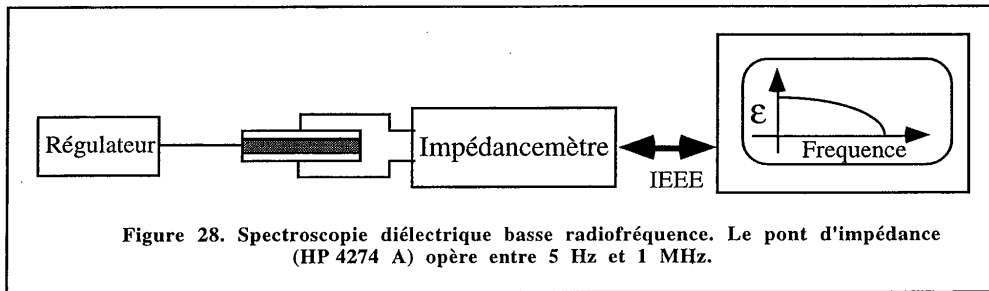
$$C = \epsilon\epsilon_0 (S / e) \quad [13]$$

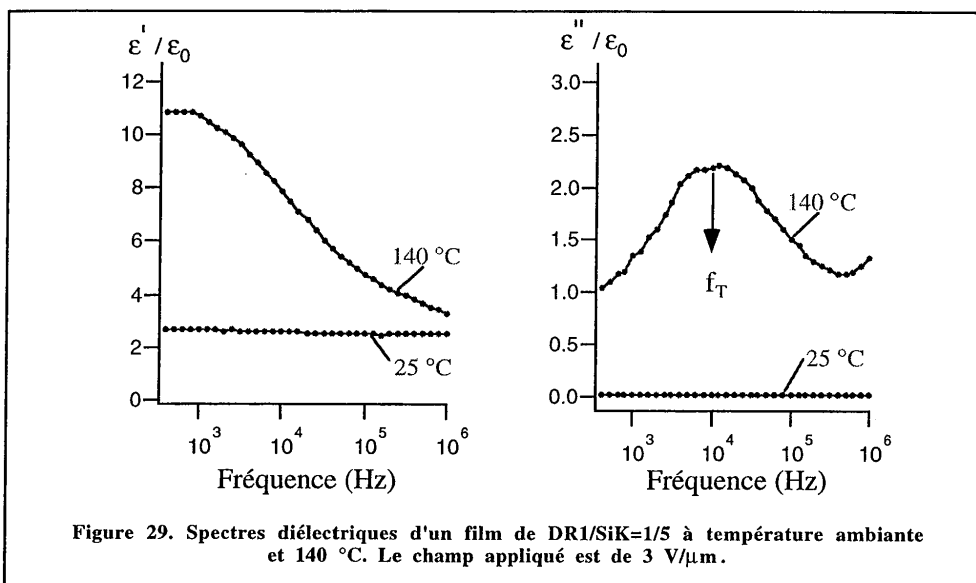
où  $S$  est la surface des électrodes de contact,  $e$  l'épaisseur du film diélectrique et  $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$  la permittivité diélectrique complexe qui rend compte de  $G(\Omega)$ .  $\epsilon''$  caractérise les pertes diélectriques. On définit l'angle de perte,  $\delta$ , par la relation  $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$ .

La mesure de l'admittance complexe,  $Y = jC\omega = Y_r + jY_i$ , du film permet d'en déduire les parties réelle et imaginaire de  $\epsilon$ :

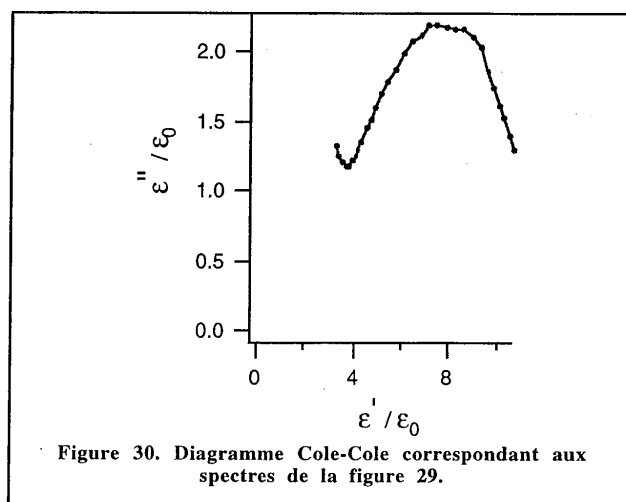
$$\begin{cases} \epsilon' / \epsilon_0 = (e / S) Y_r / \omega \\ \epsilon'' / \epsilon_0 = (e / S) Y_i / \omega \end{cases} \quad [14]$$

Il est important de noter que ce modèle néglige tout phénomène d'injection ou de piégeage de charges dans le matériau qui modifierait le champ local et invaliderait le modèle capacitif [Coehlo 95]. L'amplitude des champs alternatifs appliqués est faible ( $< 5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) de sorte à éviter d'éventuels claquages et à se mettre dans des conditions où la formule [11] est valide.





La figure 29 présente les spectres diélectriques obtenus dans le cas d'un film de DR1/SiK=1/5 aux températures de 25 et 140 °C. On constate qu'à température ambiante, les dipôles du matériau ne sont pas mobiles, alors qu'ils le deviennent à 140°C, phénomène caractérisé par la présence sur les spectres à 140 °C, d'une fréquence de transition,  $f_T$ , aux alentours de 10 kHz, fréquence où  $\epsilon''$  est maximal. Nous considérerons  $f_T$  comme le paramètre caractéristique de la dynamique d'orientation de l'ensemble des molécules polaires du film.



Un modèle simple de dynamique orientationnelle sera présenté au §3.5. mais il faut savoir que la relaxation dipolaire dans les matériaux amorphes est sujette à de nombreuses modélisations, le plus souvent empiriques, pour caractériser les effets de dispersion liés au fait que chaque molécule n'a pas le même environnement. Le premier modèle de relaxation dipolaire, mis en place par Debye<sup>[Debye 29]</sup>, négligeant la dispersion, aboutit classiquement à une relaxation de type mono-exponentielle,  $P(t)=P_0\exp(-t/\tau)$ , ce qui correspond à une réponse en fréquence de la permittivité (notation complexe,  $\epsilon^*$ ) du type:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad [15]$$

où  $\epsilon_\infty$  est la permittivité à fréquence infinie (liée à l'indice de réfraction optique par la relation  $n^2=\epsilon_\infty$ ) et  $\epsilon_s$  la permittivité statique.

Dans ce modèle, le diagramme représentant  $\epsilon''$  en fonction de  $\epsilon'$  (Cole-Cole) est un demi-cercle. Malheureusement, dans les polymères en général et dans les matériaux sol-gel en particulier (cf. figure 30), les diagrammes Cole-Cole se rapprochent plus d'un demi-ovale que d'un demi-cercle<sup>[Lei 97, Dhinojwala 93, Dureiko 98]</sup>, phénomène caractéristique de la dispersion, c'est-à-dire de la non unicité de  $\tau$ . De nombreux expérimentalistes ont tenté de trouver, empiriquement, des fonctions d'ajustement pour rendre compte de ce phénomène. Parmi celles-ci, on retiendra, la relation de Cole et Cole<sup>[Cole 42]</sup>:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^\alpha} \quad [16]$$

celle plus évoluée de Havrilaik et Negami<sup>[Havrilaik 66]</sup>:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\kappa} \quad [17]$$

ainsi que la plus couramment utilisée, celle de Kohlraush-William-Watts<sup>[Kohlraush 47]</sup> (KWW) dont le comportement temporel est caractérisé par une exponentielle étendue:

$$P(t) = P_0 \exp(-(t / \tau)^\beta) \quad [18]$$

Le paramètre  $\beta$ , variant entre 0 et 1, traduit la dispersion des constantes de temps, tout comme les paramètres  $\alpha$  et  $\kappa$  dans les formules [16] et [17].

[[Debye 29 ]	Polar Molecules P. Debye, Dover Pub., 1929
[Lei 97]	Dielectric Properties of Azo-Dye-Poly(methyl methacrylate) Mixture D. Lei, J. Runt, A. Safari, and R.E. Newnham, <i>Macromol.</i> 20 (1987), 1797
[Dhinojwala 93]	Rotational Reorientation Dynamics of Nonlinear Optical Chromophore in Ruberry and Glassy Polymers: $\alpha$ -Relaxation Dynamics Probed by Second Harmonic Generation and Dielectric Relaxation A. Dhinojwala, G.K. Wong, and J. M. Torkelson, <i>Macromol.</i> 26 (1993), 5943
[Dureiko 98]	Modeling relaxation processes in poled electro-optic polymer films R.D. Dureiko, D.E. Schuele, and K.D. Singer, <i>J. Opt. Soc. Am. B</i> 15 (1) 1998, 338
[Cole 42]	Dispersion and absorption in Dielectrics II. Direct current characteristic K.S. Cole and R.H. Cole, <i>J. Chem. Phys.</i> 10 (1942), 98
[Havrilaik 66]	A complex plane analysis of dispersion in somme polymeric systems S. Havrilaik and S. Negami, <i>J. Polymer Sci. part C</i> , 14 (1966), 99
[Kohlraush 47]	M. Kohlraush <i>Ann. Phys. (Leipzig)</i> 12, 393, 1847

## 2.3.2. Spectroscopie khiélectrique basse fréquence.

La relaxation diélectrique intègre l'ensemble des contributions des molécules dipolaires du milieu. Parmi elles, il nous faut dégager celle du chromophore NL. On a vu §2.2. que le signal de génération de G.S.H. est surtout sensible aux molécules possédant une forte hyperpolarisabilité quadratique,  $\beta$ , comme l'indique l'expression [19] ci-dessous:

$$\chi_{333}^{(2)} \propto \beta_{333} \langle \cos^3 \theta \rangle \quad [19]$$

Par analogie avec la constante diélectrique on peut définir la constante khiélectrique qui caractérise la réponse en fréquence du  $\langle \cos^3 \theta \rangle$  des molécules à forte hyperpolarisabilité [Herman 98]. La mesure de cette constante khiélectrique est cependant plus délicate que celle de la constante diélectrique puisqu'il s'agit d'évaluer la modulation du signal de G.S.H. engendrée par celle d'un champ électrique appliqué,  $E_{app} = E_{ac} \cos(\Omega t)$ . Si l'on veut rester dans des conditions de faible champ appliqué identiques à celles des mesures de  $\epsilon$  (i.e.  $E_{ac} < 5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), il faut prévoir une très bonne sensibilité de détection du signal de S.H. modulé. De plus, on se placera en configuration p-p pour obtenir un signal de G.S.H. maximal.

La figure 31 décrit l'appareillage utilisé pour la mesure de la constante khiélectrique. Nous ne reprendrons pas la technique de G.S.H. décrite au §2.2. La différence provient d'une part de la nécessité d'utiliser des électrodes de contact pour connaître  $E_{app}$  et d'autre part de mettre en oeuvre une détection synchrone permettant de mesurer la modulation du signal de S.H. à la fréquence double de celui de  $E_{app}$ , le signal de G.S.H. étant proportionnel à  $(E_{app})^2$ .

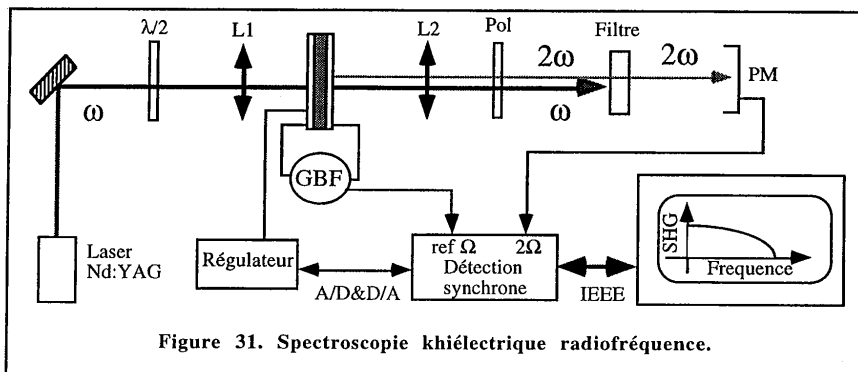


Figure 31. Spectroscopie khiélectrique radiofréquence.

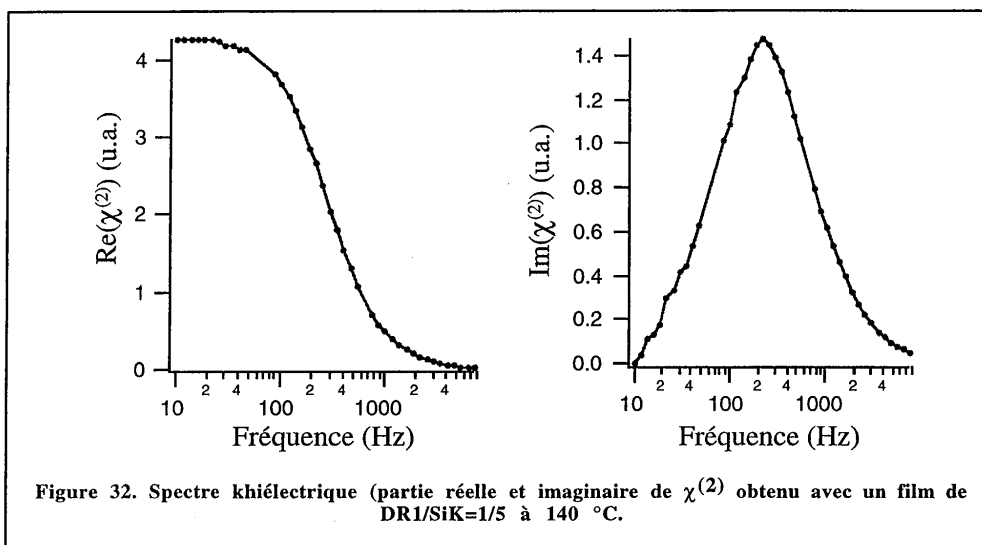
[Herman 98]

Chielectric relaxation chromophore dynamics in an azo-dye-doped polymer  
W.N. Herman and J.A. Cline, J. Opt. Soc. Am. B 15 (1) 1998, 351

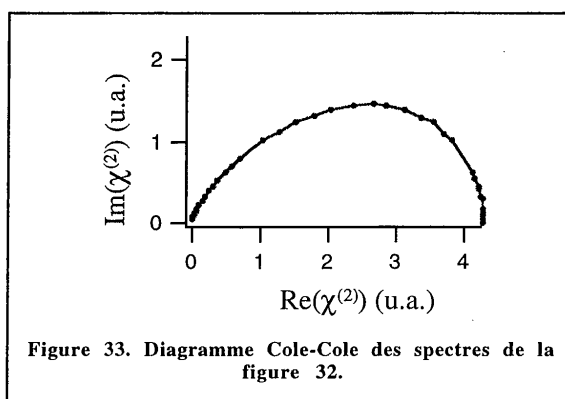


Il est aussi possible de superposer au champ électrique alternatif, un champ statique  $E_{dc}$ . Dans ce cas, on détectera le signal de G.S.H. à  $\Omega$  et  $2\Omega$  (on vérifiera que  $S.H.(\Omega)/S.H.(2\Omega) \approx 4E_{dc}/E_{ac}$ ).

La figure 32 montre un exemple de spectre khiélectrique obtenu dans le cas d'un film de DR1/SiK=1/5. La fréquence de transition, de l'ordre de 300 Hz, est bien plus faible que celle du spectre diélectrique, ce qui montre que la principale contribution à  $\epsilon$  n'est pas due au chromophore.



La figure 33 présente le diagramme Cole-Cole du spectre khiélectrique qu'il s'agira d'ajuster à l'aide de [18] ou [19] pour caractériser l'aspect dispersif de la réponse des molécules de DR1 vis-à-vis du champ électrique appliqué.



### 3. Théorie de l'orientation

A l'aide des expériences précédentes, on peut se pencher sur l'optimisation du matériau. Les progrès spectaculaires de l'ingénierie moléculaire<sup>[Zyss 94, Ledoux 95, Alain 98]</sup> ont permis de mettre au point des molécules à très fort moment dipolaire ( $\mu$ ) et hyperpolarisabilité quadratique ( $\beta$ ). Mais le passage d'une non-linéarité microscopique "géante" à une non-linéarité macroscopique s'avère parfois délicat pour différentes raisons. Parmi les plus marquantes citons:

- l'amélioration des performances du chromophore qui s'accompagne généralement d'une dégradation de sa tenue en température<sup>[Alain 98]</sup>,
- l'incorporation de ces chromophores dans des matrices solides (polymère ou sol-gel) qui peut s'accompagner de problème d'agrégation,
- l'environnement des molécules NL (polarité du milieu par exemple) qui peut modifier leurs propriétés microscopiques.

La résolution de ces problèmes passe par un choix approprié :

- de la matrice hôte,
- du type d'ancrage de la molécules aux chaînes polymériques,
- de la concentration moléculaire.

Dans ce paragraphe, nous analyserons les paramètres qui régissent le passage de la non-linéarité microscopique à la non-linéarité macroscopique, puis exposerons les stratégies de synthèse envisageables de façon à optimiser la non-linéarité du matériau.

#### 3.1. De la non-linéarité microscopique à la non-linéarité macroscopique

Le passage de la susceptibilité microscopique à la susceptibilité macroscopique consiste à sommer l'ensemble des polarisabilités moléculaires dans le repère du laboratoire en utilisant les relations de passage du repère microscopique au repère macroscopique (cf. figure 34), puis à moyenner statistiquement sur un grand nombre de molécules.

Si l'on exprime la polarisation du milieu NL sous la forme :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(\omega_1) + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}(\omega_1) \otimes \mathbf{E}(\omega_2) + \chi^{(3)} \cdot \mathbf{E}(\omega_1) \otimes \mathbf{E}(\omega_2) \otimes \mathbf{E}(\omega_3) + \dots \right] \quad [20]$$

les opérations  $\otimes$  et  $\cdot$  désignant respectivement le produit tensoriel et le produit contracté<sup>[Schwartz 81]</sup>.

[Zyss 94] Molecular non-linear Optics. Materials, Physics, and devices. Academic Press, ed. J. Zyss, 1994  
 [Ledoux 95] Matériaux organiques pour les réseaux de communication optique I. Ledoux, R. Pinsard-Levenson, et J. Zyss, L'écho des Recherches n°162 (4ième trimestre), 1995  
 [Alain 98] Ingénierie moléculaire de chromophores pour l'optique non-linéaire: vers des non-linéarités géantes V. Alain, thèse de doctorat, université Paris VI, 1998  
 [Schwartz 81] Les tenseurs, L. Schwartz, Hermann, Paris (1981)

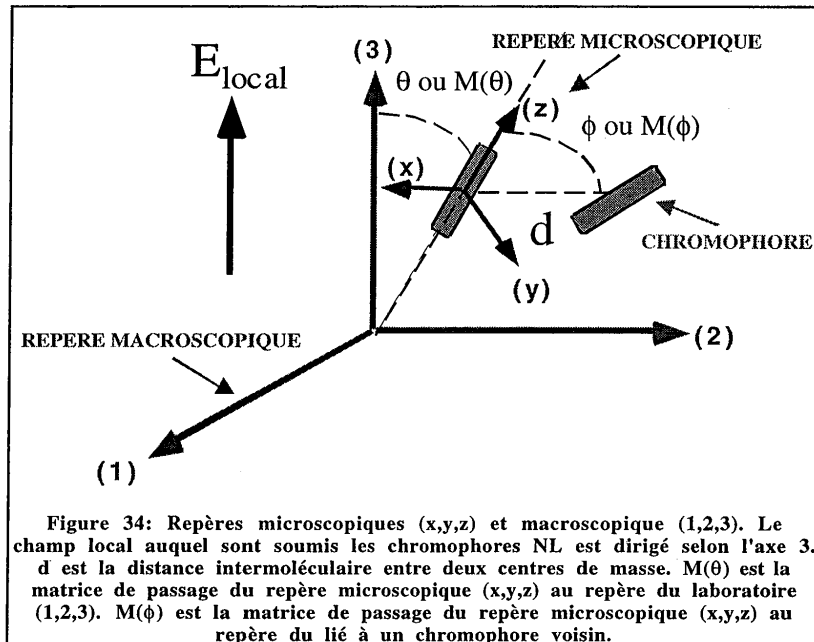
$P_0$  étant l'éventuelle polarisation permanente du matériau, les susceptibilités s'écrivent alors<sup>[Boyd 92]</sup> :

$$\begin{cases} \chi_{ij}^{(1)}(-\omega_1, \omega_1) = f^2(\omega_1) N \langle \alpha_{ij} \rangle_{ij} \\ \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1 \pm \omega_2, \omega_1, \pm \omega_2) = f(\omega_1 \pm \omega_2) f(\omega_1) f(\omega_2) N \langle \beta_{ijk} \rangle_{ijk} \\ \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3, \omega_1, \pm \omega_2, \pm \omega_3) = f(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3) f(\omega_1) f(\omega_2) f(\omega_3) \langle \gamma_{ijkl} \rangle_{ijkl} \\ \dots \end{cases} \quad [21]$$

(I,J,K) et (i,j,k) étant respectivement les vecteurs de base des repères microscopique et macroscopique,  $f(\omega_i)$  le facteur de correction de champ local de pulsation  $\omega_i$ .

Le moyennage nécessite la connaissance d'une fonction statistique,  $B(\Omega)$ , caractérisant la distribution orientationnelle des molécules dans l'angle solide  $\Omega$ . Le moyennage d'une grandeur  $X(\Omega)$  s'écrit alors:

$$\langle X \rangle = \int_{\Omega} X(\Omega) \cdot B(\Omega) \cdot d\Omega \quad [22]$$



### 3.2. Fonction de distribution orientationnelle

Cette fonction obéit classiquement à une statistique de type Maxwell-Boltzmann normalisée:

$$B(\Omega) = \exp(-U(\Omega) / k_B T) / \int \exp(-U(\Omega) / k_B T) d\Omega \quad [23]$$

$U(\Omega)$  étant l'énergie potentielle du chromophore qui doit prendre en compte l'ensemble des interactions auxquelles sont soumis les chromophores durant la procédure d'orientation.

$U(\Omega)$  se développe en ne tenant compte que des principales forces agissant sur les chromophores.

### 3.2.1. Interaction champ-chromophore.

L'énergie d'interaction champ-dipôle,  $U_0(\Omega)$ , se déduit de la force exercée par le champ électrique  $E_{loc}$  sur le dipôle moléculaire. En négligeant les termes d'ordre supérieurs à 1 vis-à-vis de  $E_{loc}$ ,  $U_0$  s'écrit :

$$U_0(\Omega) = -\mu \cdot E_{loc} - (1/2)\alpha \cdot E_{loc} \otimes E_{loc} = -\mu E_{loc} \cos\theta - (\alpha/2)E_{loc}^2 \cos^2\theta \quad [24]$$

Dans ce calcul, on a supposé que le tenseur  $\alpha$  était diagonal dans le repère microscopique, ce qui sera justifié dans le §3.3. En règle générale, le second terme de  $U_0$  qui caractérise l'interaction dipôle induit-champ local est négligeable devant le premier qui décrit l'interaction dipôle permanent-champ local. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer le terme  $\alpha E_{loc}/2$  à  $\mu$ . Dans le cas du DR1, en prenant raisonnablement  $E_{loc} \approx 100$  V/ $\mu$ m, on a  $2\mu/\alpha E_{loc} \approx 150$ .

Il est aussi intéressant d'estimer le champ électrique local permettant à  $U_0$  de contrebalancer l'énergie d'agitation thermique. Toujours dans le cas du DR1, pour une température de polarisation de 120 °C, pour que  $\mu E_{loc} \approx kT$ , il faut  $E_{loc} \approx 125$  V/ $\mu$ m. On comprend alors la nécessité d'appliquer des champs électriques très importants pour orienter efficacement les chromophores.

### 3.2.2. Interactions chromophores-chromophores

Elles dépendent à la fois des propriétés microscopiques des molécules et des caractéristiques du milieu où celles-ci évoluent (gaz, liquide, polymère, cristaux liquides, etc.). En supposant qu'aux températures de polarisation, le matériau se rapproche plus d'un liquide que d'un solide, on peut prendre pour modèle celui développé par London [London 37].

On peut aussi considérer plus particulièrement les interactions de paires entre deux chromophores voisins. Cette interaction, remarquablement traitée par Fröhlich et Kirkwood [Fröhlich 49, Kirkwood 33] et reprise par un certain nombre d'auteurs [Stell 77, Wang 93 (1,2),

- 
- |               |   |
|---------------|---|
| [London 37]   | The general theory of molecular forces<br>F. London, Trans. Faraday Soc. 33 (1937), 8-26  |
| [Fröhlich 49] | Theory of Dielectrics<br>H. Fröhlich, Oxford University Press, 1949 ou 2nde édition, Clarendon Press Oxford, 1958   |
| [Kirkwood 33] | Statistical theory of low frequency intermolecular forces<br>J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 1 (1933), 597  |
| [Stell 77]    | Pair correlation in simple polar liquids<br>G. Stell and J.J. Weis, Phys. Rev. A 17 (2) 1977, 757   |
| [Wang 93 (1)] | Polar order and relaxation of second order nonlinear optical susceptibility in an electric field polarized amorphous polymer<br>C.H. Wang, S.H. Gu, and H.W. Guan, J. Chem. Phys. 99 (7) 1993, 5597 |
| [Wang 93 (2)] | Effects of the orientational pair correlation on the second order nonlinear optical coefficients<br>C.H. Wang, J. Chem. Phys. 98 (4) 1993, 3457   |

Ivanov 96] dans le cas de matériaux polymères, est notamment responsable de la formation d'agrégats de type J ou H[Kasha 63] obstacles courants de l'orientation.

Le traitement d'ensemble tient compte de l'orientation relative des chromophores et donc de la forme du chromophore, c'est pourquoi on introduit la matrice de changement de référentiel entre deux chromophores,  $M(\phi)$ , de la figure 34).

Dans le cas d'une molécule sphérique, le calcul du potentiel d'interaction  $U_2(\Omega')$  effectué par London[London 37] donne :

$$U_2(\Omega') = U_K + U_D + U_L = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6} \left( \frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3I_0\alpha^2}{4} \right) \cdot \cos\phi = W \cos\phi \quad [25]$$

où  $d$  est la distance moyenne entre les centres de masse de 2 chromophores.

Le premier terme,  $U_K$  (terme de Keesom), décrit l'interaction dipôle permanent-dipôle permanent. Le second terme,  $U_D$ [Debye 35], décrit l'interaction dipôle induit-dipôle, enfin le troisième terme,  $U_L$ [London 37], est dû aux forces de dispersion d'origine quantique (forces d'attraction modulées par les fluctuations de charge autour du chromophore).

Il est à remarquer que l'établissement de  $U_2(\Omega')$  nécessite l'approximation  $U_i \ll kT$ ,  $U_i$  étant l'énergie totale d'interaction entre deux chromophores[Gerschel 95]. Cette hypothèse n'est valable que si  $N \ll 24kT\epsilon_0/\mu^2$ . En prenant  $\mu = 8$  D,  $T=120$  °C, on trouve  $N \ll 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>, ce qui est bien au delà des concentrations moléculaires accessibles.

D'autre part, on a souvent tendance à penser que le terme de Keesom est prépondérant dans le cas de molécules à forts moments dipolaires, mais ceci n'est vrai que si la polarisabilité du matériau n'est pas trop importante. Par exemple, avec les paramètres microscopiques du DR1 sauf pour  $\alpha$  qu'on a pris 4 fois plus grand) on a :

$$\begin{cases} U_K / kT = 1,2 \\ U_D / kT = 0,4 \\ U_L / kT = 2,6 \end{cases}$$

Ce calcul montre aussi que pour de fortes concentrations, l'énergie totale résultant des interactions intermoléculaires est supérieure à l'énergie d'agitation thermique. Si l'on se réfère au paragraphe précédent, avec  $E_{loc}=125$  V/ $\mu$ m, elle est aussi supérieure à l'énergie d'interaction champ/dipôle, ce qui constitue un cas très défavorable d'orientation des molécules. Cette digression

- |               |  |
|---------------|--|
| [Ivanov 96]   | Intramolecular Pair Interactions in Dipole Polarization in Solution<br>N.I. Ivanov, O.V. Prezhdo, G.V. Tarasova, T.N. Kurskaya, V.V. Prezhdo, and S.A. Tyurin, Zh. Fiz. Khim. 66 (5) 1996, 741 |
| [Kasha 63]    | Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates<br>Kasha, Radiation Research 20, (1963), 55  |
| [Debye 35]    | Molecular rotation in liquids<br>P. Debye, Phys. Z. 36 (1935), 100   |
| [London 37]   | The general theory of molecular forces<br>F. London, Trans. Faraday Soc. 33 (1937), 8-26   |
| [Gerschel 95] | Liaison intermoléculaires<br>A. Gerschel, Savoirs actuels, CNRS édition, 1995  |

montre que le paramètre microscopique important à optimiser par l'ingénierie moléculaire, en plus du  $\beta$ , est le rapport  $\mu^2/\alpha$ .

Dans le cas le plus couramment rencontré de molécules non sphériques, il n'existe pas d'expression analytique de  $U_2$ . Le calcul s'effectue numériquement en tenant compte de la forme de la molécule [Harper 98].

### 3.2.3. Interaction chromophore/matrice

Elle est difficile à quantifier car elle dépend de la structure même du matériau. Les contraintes que peut exercer la matrice sur les chromophores durant la polarisation dépendent principalement de la température et de la nature du lien entre le chromophore et le squelette polymérique (dopage, simple greffage, double greffage, greffage interchaîne...). Dans le cas de matériaux polymères, les modèles en sont encore au stade préliminaire. Par conséquent, nous négligerons ce terme dans la suite du calcul. Nous nous bornerons à une interprétation qualitative d'expériences comparatives sur différents types de matrices sol-gel.

### 3.3. Calcul des susceptibilités. Modèle simplifié.

Une approche très simplifiée du problème suppose qu'on puisse négliger les interactions intermoléculaires. Nous verrons dans le paragraphe suivant comment sont modifiés les résultats si l'on prend en compte ce terme. Le calcul de la polarisation macroscopique qui implique celui des susceptibilités  $\chi^{(i)}$  s'effectue en tenant compte des symétries macroscopiques liées à la procédure de polarisation, et microscopiques liées à la forme en général très allongée (selon l'axe Oz) des chromophores NL.

Pour cette dernière raison, on peut considérer que les tenseurs  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\alpha$  ne comportent chacun qu'un seul élément non nul,  $\alpha_{zz}$ ,  $\beta_{zzz}$  et  $\gamma_{zzzz}$ . De plus, les axes 3 (axe du champ électrique externe) et z étant des axes de symétrie de révolution pour respectivement la molécule et le film, la fonction de distribution orientationnelle  $B(\Omega)$  ne dépend plus que de  $\theta$  et en utilisant [21], [22] et [23], ainsi qu'en posant:

$$x = \mu E_{loc} / k_B T + \alpha_{zz} E_{loc}^2 / 2k_B T, \quad [26]$$

on peut développer les éléments non nuls des susceptibilités linéaire, quadratique et cubique en fonction  $x$ :

$$\begin{cases} \chi_{11}^{(1)} = f^2(\omega_1) (N\alpha_{zz} / 2) (2/3 - (2/45)x^2 + \dots) \\ \chi_{33}^{(1)} = f^2(\omega_1) N\alpha_{zz} (1/3 + (2/45)x^2 + \dots) \\ \chi_{22}^{(1)} = \chi_{11}^{(1)} \end{cases} \quad [27]$$

[Harper 98]

Translating microscopic optical nonlinearity into macroscopic optical nonlinearity: the role of the chromophore-chromophore electrostatic interactions  
A.W. Harper, S. Sun, L.R. Dalton, S.M. Garner, a. Chen, S. Kalluri, W.H. Steier, and B.H. Robinson, J. Opt. Soc. Am. B 15 (1) 1998

$$\begin{cases} \chi_{113}^{(2)} = f(\omega_1 \pm \omega_2) f(\omega_1) f(\omega_2) (N\beta_{zzz} / 2) ((2/15)x - (4/315)x^3 + \dots) \\ \chi_{333}^{(2)} = f(\omega_1 \pm \omega_2) f(\omega_1) f(\omega_2) N\beta_{zzz} (x/5 - x^3/315 + \dots) \\ \chi_{311}^{(2)} = \chi_{322}^{(2)} = \chi_{113}^{(2)} = \chi_{223}^{(2)} \end{cases} \quad [28]$$

$$\begin{cases} \chi_{1111}^{(3)} = f(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3) f(\omega_1) f(\omega_2) f(\omega_3) (N\gamma_{zzzz} / 2) (8/15 - (16/315)x^2 + \dots) \\ \chi_{3333}^{(3)} = f(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3) f(\omega_1) f(\omega_2) f(\omega_3) N\gamma_{zzzz} (1/5 + x^2/35 + \dots) \\ \chi_{1,3}^{(3)} = \chi_{2,3}^{(3)} = f(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3) f(\omega_1) f(\omega_2) f(\omega_3) (N\gamma_{zzzz} / 2) (4/5 - x^2/35 + \dots) \\ \chi_{2222}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)} \\ \chi_{1,2}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)} / 3 \end{cases} \quad [29]$$

(l'indexation  $i,j$  signifiant toute permutation des indices  $ijkl$ ), les autres coefficients du tenseur  $\chi^{(3)}$  étant nuls).

Dans le cas de molécules sphériques, les facteurs de correction du champ local s'expriment à partir des relations de Lorentz-Lorentz pour des champs optiques et Onsager<sup>[Onsager 36]</sup> pour des champs statiques ou de faibles fréquences :

$$\begin{cases} f(\omega) = (n_\omega^2 + 2) / 3 \\ f(0) = (n_\omega^2 + 2) / (n_\omega^2 / \epsilon_s + 2) \end{cases} \quad [30]$$

$n_\omega$  étant l'indice de réfraction du milieu NL à la fréquence optique  $\omega$  ( $n_\omega^2 = \epsilon_\omega$ ) et  $\epsilon_s$  étant la constante diélectrique statique.

Dans le cas de molécules non sphériques, le calcul des facteurs de correction s'effectue en tenant compte de la forme des molécules. Par exemple, pour une molécule en batonnet, si  $a$  est le grand axe de l'ellipsoïde,  $b$  et  $c$  les petits axes, les facteurs de correction sont donnés par<sup>[Shuto 91]</sup> :

$$\begin{cases} f(\omega) = 1 + (n_\omega^2 - 1)A \\ f(0) = \epsilon_s (1 + (n_\omega^2 - 1)A) / (\epsilon_s + (n_\omega^2 - \epsilon_s)A) \end{cases} \quad [31a]$$

$A$  étant un paramètre qui se déduit de la formule:

$$A = (abc / 2) \int_0^\infty (x + a^2)^{-3/2} (x + b^2)^{-1/2} (x + c^2)^{-1/2} dx \quad [31b]$$

[Onsager 36]  
[Shuto 91]

L. Onsager, J. A. Chem. Soc. 58 (1936), 1486  
Electro-optical light modulation in novel azo-dye substituted poled polymers  
Y. Shuto, M. Amano, and T. Kaino, SPIE 1560, 184 (1991)

### 3.4. Application aux expériences de E.O. et de G.S.H.

Les deux expériences qui nous permettent d'analyser l'efficacité d'orientation moléculaire à travers l'évaluation des coefficients NL,  $\chi^{(i)}$  du matériau, sont celle de TENG et celle de G.S.H. Ces deux expériences utilisent cependant des champs électromagnétiques différents: celle de TENG mesure la composante de la polarisation proportionnelle à un champ optique alors que celle de la G.S.H. mesure la composante quadratique à un champ optique. Les calculs des paragraphes précédents vont nous permettre de détailler les contributions de chaque composante de la polarisation (en s'arrêtant à l'ordre 3) à un signal de type TENG et ou de G.S.H.

#### 3.4.1. Sonde E.O.

Dans cette expérience, on mesure la biréfringence induite par l'orientation moléculaire. Il s'agit donc de calculer les variations électro-induites des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire du film. L'indice de réfraction généralisé,  $n$ , est défini à partir des relations constitutives suivantes :

$$\begin{cases} \mathbf{D} = \epsilon_0 (\epsilon \cdot \mathbf{E}) = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \\ n^2 = \epsilon \end{cases} \quad [32]$$

$\epsilon$  étant la constante diélectrique généralisée du milieu et  $\mathbf{P}$  sa polarisation, calculable à l'aide des relations [20], [27], [28], et [29].

Le champ électrique statique d'orientation,  $\mathbf{E}_{\text{pol}}$ , superposition d'un champ continu et d'un champ alternatif radiofréquence ( $\Omega/2\pi < 100$  kHz) s'écrit:

$$(\mathbf{E}_{\text{pol}})_3 = \mathbf{E}_{\text{dc}} + \mathbf{E}_{\text{ac}}(\Omega) = \mathbf{E}_{\text{dc}} + \mathbf{E}_{\text{ac}} \exp(i\Omega t) \quad [33]$$

$\mathbf{E}_{\text{dc}}$  et  $\mathbf{E}_{\text{ac}}$  étant implicitement dirigés selon l'axe 3.

Il faut alors extraire de [20] uniquement les composantes modulées à la fréquence  $\Omega$  et proportionnelles au champ optique  $\mathbf{E}(\omega)$ . Les contributions sont tirées des termes linéaires et non-linéaires de  $\mathbf{P}$ :

$$\begin{cases} \mathbf{P}_1 = \mathbf{P}_2 = \epsilon_0 \left[ \chi_{11}^{(1)} \mathbf{E}_1(\omega) + 2\chi_{131}^{(2)} (\mathbf{E}_{\text{pol}})_3 \mathbf{E}_1(\omega) + 3\chi_{1133}^{(3)} (\mathbf{E}_{\text{pol}})_3^2 \mathbf{E}_1(\omega) \right] \\ \mathbf{P}_3 = \epsilon_0 \left[ \chi_{33}^{(1)} \mathbf{E}_3(\omega) + 2\chi_{333}^{(2)} (\mathbf{E}_{\text{pol}})_3 \mathbf{E}_3(\omega) + 3\chi_{1133}^{(3)} (\mathbf{E}_{\text{pol}})_3^2 \mathbf{E}_3(\omega) \right] \end{cases} \quad [34]$$

Il s'agit alors de détailler l'apport de chaque terme aux variations d'indice électro-induites.



### 3.4.1.1. Biréfringence orientationnelle

Compte tenu de [32] et [34], on a:

$$\begin{cases} n_1^2 = n_2^2 = n_o^2 = 1 + \chi_{11}^{(1)} \\ n_3^2 = n_e^2 = 1 + \chi_{33}^{(1)} \end{cases} \quad [35]$$

où  $n_o$  et  $n_e$  sont les indices ordinaire et extraordinaire du film.

Les composantes du tenseur  $\chi^{(1)}$  dépendent, selon les relations [27], du champ de polarisation  $E_{pol}$  via le paramètre  $x$  défini par la relation [26].

On peut alors écrire en combinant ces deux formules :

$$\begin{cases} \Delta(n_1^2) = \chi_{11}^{(1)} - (\chi_{11}^{(1)})_0 = f^2(\omega)(N\alpha_{zz}/2)(2/3 - (2/45)x^2 + \dots) - (\chi_{11}^{(1)})_0 \\ \Delta(n_3^2) = \chi_{33}^{(1)} - (\chi_{33}^{(1)})_0 = f^2(\omega)N\alpha_{zz}(1/3 + (2/45)x^2 + \dots) - (\chi_{33}^{(1)})_0 \end{cases} \quad [36]$$

L'indice 0 fait référence à l'état initial du film avant la procédure de polarisation. On se place dans le cas où le film est initialement isotrope. Chaque axe étant initialement équivalent, on peut écrire :

$$(\chi_{33}^{(1)})_0 = (\chi_{11}^{(1)})_0 = (\chi_{22}^{(1)})_0 = f^2(\omega)N\alpha_{zz}/3$$

En considérant que les chromophores sont orientés aussi bien par le champ statique  $E_{dc}$  que par le champ alternatif  $E_{ac}$ , que leur dynamique d'orientation (celle du paramètre d'ordre  $\langle(3\cos^2\theta - 1)/2\rangle$ ) est caractérisée par une fonction  $F(\Omega)$ , et ne gardant que les termes modulés à la pulsation  $\Omega$  (détection à la pulsation  $\Omega$ ) du premier ordre vis-à-vis de  $E_{dc}$ , les variations d'indice (faibles autour de l'indice isotrope de  $n_o$ ) du film, peuvent s'écrire:

$$\begin{cases} \Delta n_{1\alpha}(\Omega) = -(N/90n_o(k_B T)^2)\mu^2\alpha_{zz}F(\Omega)f(0)f(\Omega)f^2(\omega)E_{dc}E_{ac} \\ \Delta n_{3\alpha} = -2\Delta n_{1\alpha} \end{cases} \quad [37]$$

On note que la présence d'un champ statique est nécessaire pour mettre en évidence l'effet de biréfringence orientationnelle si la détection s'effectue à la pulsation  $\Omega$ , mais que si  $E_{dc}=0$ ,  $\Delta n_{1\alpha,3\alpha}$  peut être évalué grâce à une détection à la pulsation  $2\Omega$ .

### 3.4.1.2. Effet Pockels.

Des contributions aux effets électro-optiques peuvent venir du terme non-linéaire du second ordre de la polarisation proportionnelle au champ optique que l'on peut écrire :

$$\mathbf{P}^{(2)} = \epsilon_0 [\chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}_{\text{pol}} \otimes \mathbf{E}(\omega)] = \epsilon_0 [\chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}_{\text{ac}}(\Omega) \otimes \mathbf{E}(\omega) + \chi^{(2)} \cdot \mathbf{E}_{\text{dc}}(0) \otimes \mathbf{E}(\omega)] \quad [38]$$

Le tenseur  $\chi^{(2)}$  dépend implicitement du champ  $\mathbf{E}_{\text{pol}}$  via les relations [28]. Il dépend donc à la fois du champ statique et du champ alternatif. Comme on ne retient que les termes modulés à  $\Omega$ , dans le premier terme de la somme, on ne gardera que les termes statiques du  $\chi^{(2)}$ . Cette contribution,  $\Delta n_{i\beta}^{(1)}$ , d'origine purement électronique ne dépendra donc pas de  $\Omega$ . Dans le second terme, au contraire, on ne prendra en compte que les termes du  $\chi^{(2)}$  modulés à  $\Omega$ . Cette contribution,  $\Delta n_{i\beta}^{(2)}$ , va s'ajouter au terme de biréfringence orientationnelle calculé au paragraphe précédent. Pour évaluer chacun de ces termes, on développe [38] en utilisant le calcul tensoriel. En ne gardant dans un premier temps que les termes d'ordre 2 au plus en  $E_{\text{dc}}$  et sachant qu'on peut aussi négliger le terme d'ordre 2, on obtient :

$$\begin{cases} \Delta n_{i\beta}^{(1)}(\Omega) = (2N / 15n_0 k_B T) \mu \beta_{zzz} f^2(\omega) f(0) f(\Omega) E_{\text{dc}} E_{\text{ac}} \\ \Delta n_{3\beta}^{(1)} = 3\Delta n_{i\beta}^{(1)} \end{cases} \quad [39]$$

Par un calcul similaire, on tire le second terme pour lequel il faut tenir compte de la fonction caractérisant la dynamique d'orientation (celle du paramètre d'ordre  $\langle \cos^3 \theta \rangle$ ) des molécules,  $G(\Omega)$ :

$$\begin{cases} \Delta n_{i\beta}^{(2)}(\Omega) = (2N / 15n_0 k_B T) \mu \beta_{zzz} G(\Omega) f^2(\omega) f(0) f(\Omega) E_{\text{dc}} E_{\text{ac}} \\ \Delta n_{3\beta}^{(2)} = 3\Delta n_{i\beta}^{(2)} \end{cases} \quad [40]$$

Il est à noter que  $G(\Omega)$  peut différer de  $F(\Omega)$ , comme le montrera §3.5.

L'ensemble de la contribution du second ordre à la variation d'indice s'écrit donc:

$$\begin{cases} \Delta n_{i\beta}(\Omega) = \Delta n_{i\beta}^{(1)} + \Delta n_{i\beta}^{(2)} = (2N / 15n_0 k_B T) \mu \beta_{zzz} [1 + G(\Omega)] f^2(\omega) f(0) f(\Omega) E_{\text{dc}} E_{\text{ac}} \\ \Delta n_{3\beta} = \Delta n_{3\beta}^{(1)} + \Delta n_{3\beta}^{(2)} = 3\Delta n_{i\beta} \end{cases} \quad [41]$$

### 3.4.1.3. Effet Kerr.

De la même façon qu'au paragraphe précédent (calcul tensoriel sur le troisième terme de [20]), on calcule les contributions aux variations d'indice du terme cubique:

$$\begin{cases} \Delta n_{1\gamma}(\Omega) = (N / 30n_0)\gamma_{zzzz}f^2(\omega)f(0)f(\Omega)E_{dc}E_{ac} \\ \Delta n_{3\gamma} = 3\Delta n_{1\gamma} \end{cases} \quad [42]$$

Cette contribution est d'origine purement électronique.

En sommant l'ensemble des contributions détaillées aux trois paragraphes précédents, on obtient la variation d'indice totale :

$$\begin{cases} \Delta n_1(\Omega) = \Delta n_{1\alpha}(\Omega) + \Delta n_{1\beta}(\Omega) + \Delta n_{1\gamma}(\Omega) \\ = (N / 2n_0) \left[ \begin{array}{l} -(2 / 90)\mu^2\alpha_{zz}(k_B T)^2 F(\Omega) \\ +(2 / 15)(\mu\beta_{zz} / k_B T)[1 + G(\Omega)] + \gamma_{zzzz} / 15 \end{array} \right] f(0)f(\Omega)f^2(\omega)E_{dc}E_{ac} \\ \Delta n_3 = -2\Delta n_{1\alpha} + 3\Delta n_{1\beta} + 3\Delta n_{1\gamma} \end{cases} \quad [43]$$

Il est aussi intéressant de comparer (en ordre de grandeur) ces trois termes en prenant, par exemple, les paramètres microscopiques du DR1 ( $\alpha(0) = 3,8 \cdot 10^{-29} \text{ cm}^3$ ,  $\beta(0) = 120 \cdot 10^{-48} \text{ m}^4 \cdot \text{V}^{-1}$  et  $\gamma(0) = 1,3 \cdot 10^{-58} \text{ m}^5 \cdot \text{V}^{-2}$ ). A une température de 120 °C, on a :

$$\begin{cases} \Delta n_{1\beta} / \Delta n_{1\alpha} \approx 0,6 \\ \Delta n_{1\beta} / \Delta n_{1\gamma} \approx 2000 \end{cases} \quad [44]$$

On constate donc que la contribution du troisième ordre est négligeable devant celle du deuxième ordre, ce qui est loin d'être le cas de celle du premier ordre. La mesure du coefficient E.O. durant la polarisation, peut donc fortement varier en fonction de la fréquence du champ électrique alternatif.

L'expérience de TENG permet (selon le modèle simplifié) d'évaluer le déphasage entre l'onde s et l'onde p incidentes sur le film,  $\Delta\psi_{sp}$ . D'après l'équation [4] de l'annexe II et les relations [43], on a :

$$\Delta\psi_{sp} = \frac{4\pi e}{\lambda n(n^2 - \sin^2 \theta_0)} (-3\Delta n_{1\alpha} + 2\Delta n_{1\beta}) \quad [45]$$

Les coefficients E.O.  $r_{33}$  et  $r_{13}$  se déduisent de [45] et du modèle rigoureux de TENG, en utilisant les relations suivantes :

$$\begin{cases} \Delta n_1 = n_0^3 r_{13} E_{ac} / 2 \\ \Delta n_3 = n_0^3 r_{33} E_{ac} / 2 \end{cases} \quad [46]$$

#### 3.4.2. Expérience de G.S.H.

Dans cette expérience, on ne mesure que les champ optiques de fréquence  $2\omega$  éventuellement modulé à la pulsation  $\Omega$ , il nous faut donc reconsidérer la relation [38] en ne gardant que les termes

proportionnels à la fois au carré du champ optique et au champ alternatif  $E_{ac}$ . La susceptibilité d'ordre 1 n'apporte aucune contribution. Ce qui n'est pas le cas des susceptibilités quadratique et cubique. De [27], on ne garde que les termes qui nous intéressent:

$$\begin{cases} P_1 = P_2 = 2\chi_{131}^{(2)}E_1^2(\omega) + 3\chi_{1133}^{(3)}(E_{pol})_3E_1^2(\omega) \\ P_3 = 2\chi_{333}^{(2)}E_3^2(\omega) + 3\chi_{3333}^{(3)}(E_{pol})_3E_3^2(\omega) \end{cases} \quad [47]$$

La mesure du coefficient  $d_{eff}$  (cf. l'équation [16] de l'annexe I) comprend deux termes qu'il n'est pas nécessaire d'explicitier entièrement dans la mesure où les termes issus du  $\chi^{(3)}$  sont le plus souvent négligeables par rapport aux termes du  $\chi^{(2)}$ . Pour s'en convaincre, on retournera à la comparaison donnée par [44] ainsi qu'aux mesures expérimentales du  $\chi^{(3)}$  par les expériences de mesure des coefficients E.O. Dans le cas où les symétries de Kleinmann sont vérifiées, l'expérience de G.S.H., nous permet de mesurer simplement les coefficients non nuls du  $\chi^{(2)}$  grâce aux relations [47] en prenant en compte la fonction caractérisant la dynamique orientationnelle des molécules,  $G(\Omega)$  :

$$\begin{cases} d_{31}(\Omega) = \chi_{311}^{(2)} / 2 = (N / 30k_B T) \mu \beta_{zzz} f(0) f^2(\omega) (E_{ac} G(\Omega) + E_{dc}) \\ d_{33}(\Omega) = \chi_{333}^{(2)} / 2 = 3d_{31} \end{cases} \quad [48]$$

En fait le signal de G.S.H. étant proportionnel à  $(d_{eff})^2$ , il comportera des termes aux pulsations  $\Omega$  et  $2\Omega$ , ainsi qu'un terme constant.

La complémentarité des deux sondes orientationnelles (expériences de TENG et de G.S.H.) apparaît dans la comparaison des relations [43] et [48]. La G.S.H. n'est sensible qu'au comportement des seules molécules NL (fort " $\mu\beta$ ") du milieu alors que l'expérience de TENG est sensible au comportement des molécules NL ainsi qu'à celui des molécules ayant un fort " $\mu^2\alpha$ ". Il s'agit maintenant de trouver un modèle simple permettant d'exprimer les fonctions caractéristiques des dynamiques moléculaires,  $F(\Omega)$  et  $G(\Omega)$ .

### 3.5. Dynamiques moléculaires

L'étude menée aux §3.1 et §3.2 décrit l'état stationnaire résultant d'un équilibre thermodynamique entre les différentes sollicitations imposées aux molécules. Dans ce paragraphe nous allons mettre en place un modèle simple pouvant décrire les phénomènes transitoires d'orientation et de relaxation des molécules, modélisés dans les relations [43] et [48] par les fonctions  $F(\Omega)$  et  $G(\Omega)$ . Les comportements temporels et fréquentiels étant reliés par la transformée de Laplace, on cherche d'abord une dépendance temporelle de la fonction de distribution

orientationnelle. Celle-ci peut découler de la loi de Fick appliquée à la diffusion rotationnelle<sup>[Wu 91]</sup> qui s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\frac{\partial f(\theta, t)}{\partial t} = D \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \sin \theta \left[ \frac{\partial f(\theta, t)}{\partial \theta} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial U}{\partial \theta} f(\theta, t) \right] \right\} \quad [49]$$

Le coefficient de diffusion  $D$  dépend des caractéristiques du polymère, notamment de sa viscosité ou des frictions entre les molécules, frictions d'autant plus importantes que la molécule est allongée<sup>[Kuzik 89]</sup>.

Pour déduire ensuite l'évolution temporelle des valeurs moyennes des différents paramètres d'ordre,  $\cos^n(\theta)$ , plusieurs méthodes sont possibles, parmi lesquelles celle énoncée par Wu qui propose de décomposer la fonction de distribution sur la base des polynômes de Legendre:

$$f(\theta, t) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(t) \frac{2n+1}{2} \frac{i_n(x)}{i_0(x)} P_n(\cos \theta) \quad [50]$$

où  $i_n$  est la fonction sphérique de Bessel modifiée d'ordre  $n$  (représentée à la figure 35 pour  $n=1,2,3$  et 4), et  $x$  le paramètre défini par la relation [26]).

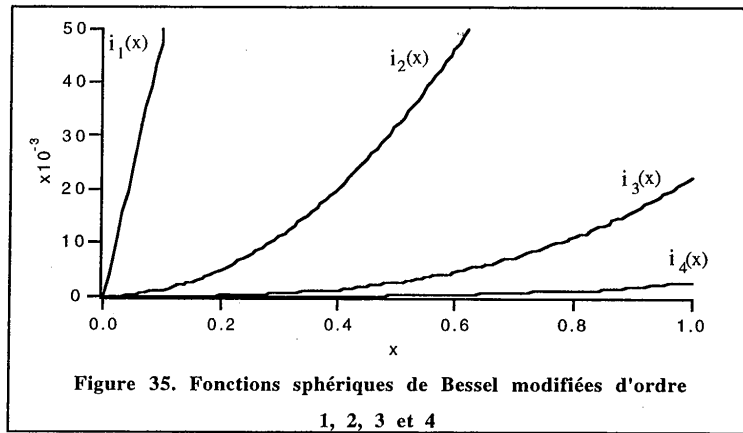


Figure 35. Fonctions sphériques de Bessel modifiées d'ordre 1, 2, 3 et 4

La résolution de [49] consiste à passer en coordonnée de Laplace, à utiliser la relation de récurrence sur les fonctions  $i_n$ ,

$$i_{n-1}(x) - i_{n+1}(x) = i_n(2n+1)/x \quad [51]$$

et enfin à satisfaire les conditions initiales et finales traduisant l'isotropie initiale du milieu et l'état final donné par les fonctions de Langevin. Les coefficients  $b_n$  vérifient donc :

[Wu 91]

Poled polyimides as thermally stable electro-optic polymers  
J.W. Wu, J.F. Valley, M. Stiller, S. Ermer, E.S. Binkley, J.T. Kenney, G.F. Lipscomb, and R. Lytel, SPIE 1560 (1991), 196

[Kuzik 89]

Second-order nonlinear-optical tensor properties of poled films under stress  
M.G. Kuzik, K.D. Singer, H.E. Zahn, and L.A. King, J. Opt. Soc. Am. B 6 (4) 1989, 742

$$\begin{cases} b_{n \geq 1}(t) = 0 \text{ et } b_0(t) = 1 \text{ à } t = 0 \\ b_{n \geq 0}(t) = 1 \text{ quand } t \rightarrow \infty \end{cases} \quad [52]$$

On en déduit alors l'évolution temporelle des trois premiers termes de  $f(\theta, t)$  :

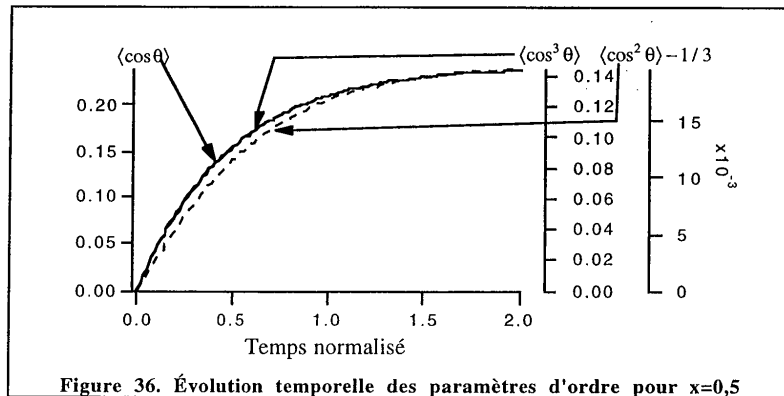
$$\begin{cases} b_1(t) = 1 - e^{-D_1 t} + (e^{-D_1 t} - e^{-D_2 t}) \frac{x i_2(x)}{6 i_1(x)} \\ b_2(t) = 1 - e^{-D_2 t} - (e^{-D_1 t} - e^{-D_2 t}) \frac{3 x i_1(x)}{10 i_2(x)} + (e^{-D_2 t} - e^{-D_3 t}) \frac{x i_3(x)}{5 i_2(x)} \\ b_3(t) = 1 - e^{-D_3 t} - (e^{-D_2 t} - e^{-D_3 t}) \frac{2 x i_2(x)}{7 i_3(x)} + (e^{-D_3 t} - e^{-D_4 t}) \frac{3 x i_4(x)}{14 i_3(x)} \end{cases} \quad [53]$$

avec  $D_n = n(n+1)D$ .

Le passage des  $b_n(t)$  aux  $\langle \cos^n \theta \rangle$  nécessite de décomposer ces derniers en fonction des polynômes de Legendre:

$$\begin{cases} \langle \cos \theta \rangle(t) = \langle P_1(\cos \theta) \rangle = b_1(t) i_1(x) / i_0(x) \\ \langle \cos^2 \theta \rangle(t) - 1/3 = (2 \langle P_2(\cos \theta) \rangle + 1) / 3 = 2 b_2(t) i_2(x) / 3 i_0(x) \\ \langle \cos^3 \theta \rangle(t) = (3 \langle P_1(\cos \theta) \rangle + 2 \langle P_3(\cos \theta) \rangle) / 5 = (3 b_1(t) i_1(x) / i_0(x) + 2 b_3(t) i_3(x) / i_0(x)) / 5 \end{cases} \quad [54]$$

La figure 36 montre l'évolution des différents paramètres d'ordre en fonction du temps, pour  $x=0,5$  (faible champ appliqué). On peut constater notamment que  $\langle \cos \theta \rangle(t)$  et  $\langle \cos^3 \theta \rangle(t)$  ont la même constante de temps, ce qui n'est pas le cas de  $\langle \cos^2 \theta - 1/3 \rangle(t)$ . Par contre, la dynamique du signal " $\mu\beta$ " (relié à  $\langle \cos^3 \theta \rangle(t)$ ) est légèrement plus rapide que celle du signal " $\mu^2\alpha$ " (relié à  $\langle \cos^2 \theta - 1/3 \rangle(t)$ ).



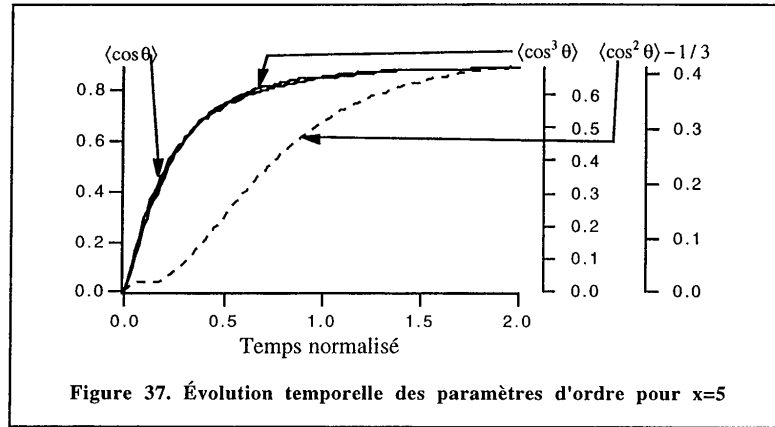


Figure 37. Évolution temporelle des paramètres d'ordre pour  $x=5$

La figure 37 montre que pour des champs locaux beaucoup plus forts ( $x=5$ ), la différence entre les dynamiques s'accroît. Bien sûr, avec les échantillons étudiés, on n'atteint jamais de tels paramètres d'ordre, mais cette figure montre bien l'effet de saturation du signal G.S.H. ( $\propto \langle \cos \theta \rangle$  et  $\langle \cos^3 \theta \rangle$ ) vis-à-vis du taux d'orientation statistique des molécules  $\propto (3/2)\langle \cos^2 \theta - 1/3 \rangle$ . Ces deux figures montrent aussi que les dynamiques des signaux de S.H. seront identiques en configuration p-p (signal proportionnel à  $\langle \cos^3 \theta \rangle$ ) et s-p (signal proportionnel à  $\langle \cos^3 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle$ ).

L'analyse harmonique des paramètres d'ordre repose sur la conversion dans le domaine des fréquences des relations [54], sachant aussi que le paramètre  $x$  varie aussi à la fréquence du champ modulée. Un calcul, effectué par Aramaki et al.<sup>[Aramaki 95]</sup>, permet d'approximer une expression analytique des fonctions  $F(\Omega)$  et  $G(\Omega)$ :

$$\begin{cases} G(\Omega) \approx \frac{1}{(1 + i\Omega / 2D)} \\ F(\Omega) \approx \frac{(1 + i\Omega / 4D)}{(1 + i\Omega / 2D)(1 + i\Omega / 6D)} \end{cases} \quad [55]$$

Dans ce modèle simple la fonction  $G(\Omega)$  n'a qu'une pulsation de transition,  $\Omega_T = 2\pi f_T = 2D$  qui est aussi la pulsation prédominante de la fonction  $F(\Omega)$ , si bien que ces deux fonctions ont des allures quasi similaires. Ce résultat paraît cohérent dans la mesure où l'on a supposé que toutes les molécules diffusent orientationnellement de la même façon. Or on sait que la nature dispersive du matériau engendre une dispersion de la fréquence  $f_T$  qu'on peut quantifier par différents modèles (cf. §2.3.). Il reste cependant que dans la majeure partie des expériences de spectroscopie basse fréquence,  $f_T$  est un paramètre qui permet d'analyser et de comparer entre elles les dynamiques moléculaires à différentes températures de polarisation.

[Aramaki 95]

Dynamic Electro-Optic Effect Induced by chromophore motion in Poling Process  
S. Aramaki, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1A) 1995, L47-L50

### 3.6. Modèle rigoureux: prise en compte des interactions intermoléculaires

Nous avons montré au §3.2.2. que le terme d'interaction entre des molécules possédant un fort moment dipolaire et/ou une forte polarisabilité,  $U_2$ , n'est plus négligeable devant  $U_0$ . Dans ce cas la formule [33] n'est plus valable car il faut aussi effectuer un moyennage suivant l'angle solide  $\Omega'$  pour tenir compte de l'orientation relative des dipôle ainsi que de leur forme éventuellement non sphérique:

$$P = \int \int_{\Omega \Omega'} p(\Omega, \Omega') B(\Omega, \Omega') d\Omega d\Omega' \quad [56]$$

#### 3.6.1. Cas de molécules sphériques

Dans les cas de molécules de forme sphérique, un pré-moyennage aboutit à l'expression de  $U_2(\Omega')$  donné par [33] et un moyennage sur  $\Omega$  et  $\Omega'$  permet, moyennant l'introduction du paramètre  $y$  :

$$y = \frac{W}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{d^6} \left( \frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3I_0\alpha^2}{4} \right) \quad [57]$$

d'exprimer les paramètres d'ordre. Le calcul a été effectué par Piekara<sup>[Piekara 39]</sup> et nous en donnons le résultat dans le cas où l'on néglige les interactions entre paires de molécules (on suppose que les chromophores peuvent s'orienter dans toutes les directions). Si l'on introduit les deux fonctions R et S (cf. figure 38) :

$$\begin{cases} R(y) = 3(L_1(y)/y)[2 - 3(L_1(y)/y) - 2L_1^2(y)] \\ S(y) = 1 - L_1^2(y) \end{cases} \quad [58]$$

où  $L_1 = \text{atan}(x) - 1/x$  est la fonction de Langevin (du premier ordre).

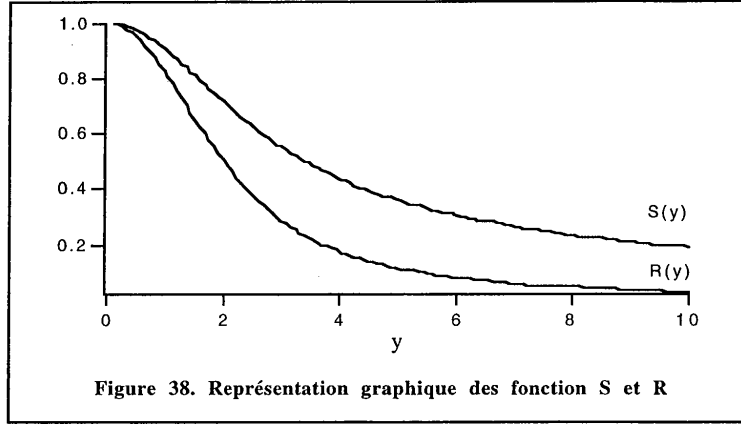
on peut alors exprimer les paramètres d'ordre (en ne gardant que le premier terme non nul en  $x$ ):

$$\begin{cases} \langle \cos(\theta) \rangle = xS(y) / 3 \\ \langle \cos^2(\theta) \rangle = 1/3 + (2/45)x^2R(y) \\ \langle \cos^3(\theta) \rangle = xS(y) / 5 \\ \langle \cos^4(\theta) \rangle = 1/5 \end{cases} \quad [59]$$

[Piekara 39]

A theory of the electric polarization, electro-optical Kerr effect and electric saturation in liquids and solutions  
A.P. Piekara, Proc. Roy. Soc. A 172 (1939), 360





Le calcul des susceptibilités  $\chi^{(i)}$  se déduit facilement des relations [59]:

$$\begin{cases} \chi_{11}^{(1)} = f^2(\omega_1)(N\alpha_{zz}/2)[2/3 - (2/45)x^2R(y)] \\ \chi_{33}^{(1)} = f^2(\omega_1)N\alpha_{zz}[1/3 + (2/45)x^2R(y)] \\ \chi_{22}^{(1)} = \chi_{11}^{(1)} \end{cases} \quad [60]$$

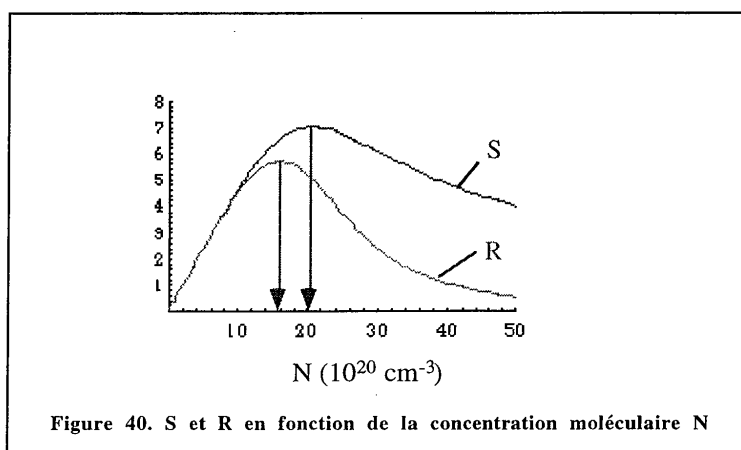
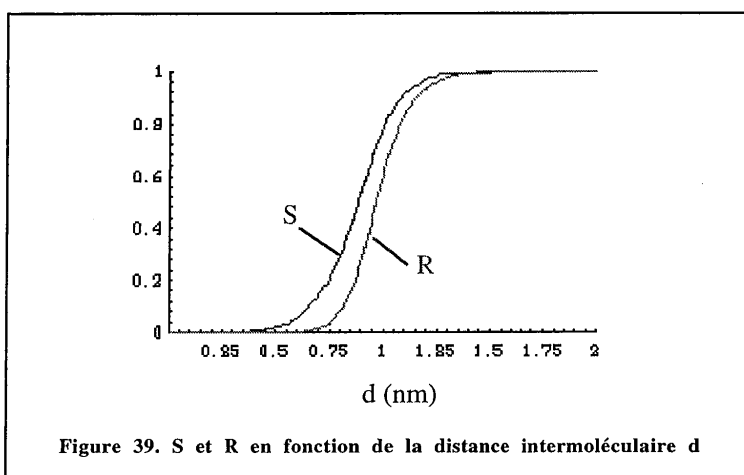
$$\begin{cases} \chi_{113}^{(2)} = f(\omega_1 \pm \omega_2)f(\omega_1)f(\omega_2)(N\beta_{zzz})(xS(y)/15) \\ \chi_{333}^{(2)} = f(\omega_1 \pm \omega_2)f(\omega_1)f(\omega_2)N\beta_{zzz}(xS(y)/5) \\ \chi_{131}^{(2)} = \chi_{311}^{(2)} = \chi_{113}^{(2)} \end{cases} \quad [61]$$

$$\begin{cases} \chi_{1111}^{(3)} = f(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3)f(\omega_1)f(\omega_2)f(\omega_3)(N\gamma_{zzzz}/2)[(8/15) - (4/45)x^2R(y)] \\ \chi_{3333}^{(3)} = f(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3)f(\omega_1)f(\omega_2)f(\omega_3)(N\gamma_{zzzz}/5) \\ \chi_{1,3}^{(3)} = \chi_{2,3}^{(3)} = f(\omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3)f(\omega_1)f(\omega_2)f(\omega_3)(2N\gamma_{zzzz}/5) \\ \chi_{2222}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)} \\ \chi_{1,2}^{(3)} = \frac{\chi_{1111}^{(3)}}{3} \end{cases} \quad [62]$$

Les relations [60],[61] et [62] diffèrent des relations [27],[28], et [29] par leur dépendance vis-à-vis de  $y$  et donc de la distance moyenne entre 2 chromophores,  $d$ . Si les molécules sont sphériques,  $d$  est liée à la concentration moléculaire,  $N$ , par la relation:

$$d = 2(3/4\pi N)^{1/3} \quad [63]$$

Les figures 39 et 40 montrent les variations des fonctions S et R vis-à-vis de la distance moyenne intermoléculaire,  $d$ , et de la concentration moléculaire,  $N$  en tenant compte des paramètres microscopiques du DR1. Ces figures mettent en évidence l'influence néfaste des interactions intermoléculaires sur les paramètres d'ordre lorsque les chromophores sont trop proches les uns des autres. Si l'on s'intéresse à la susceptibilité quadratique, liée à la fonction S, on peut évaluer une concentration optimale de  $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , au delà de laquelle le coefficient non-linéaire sature puis diminue. Cette concentration correspond à une distance intermoléculaire moyenne de 1 nm. Sachant que la molécule de DR1 peut être assimilée, dans sa forme cis, à une molécule sphérique d'un diamètre approximatif de 0,7 nm (les dimensions de sa forme trans sont 1,5 nm x 0,5 nm x 0,2 nm), les chromophores se rapprochent donc très près les uns des autres lorsque que la concentration optimale est atteinte.



### 3.6.2. Cas des molécules de forme ellipsoïdales (bâtonnets)

Les calculs du paragraphe précédent ne s'appliquent qu'à des molécules de formes sphériques. Or les molécules possédant de forts  $\beta$  ont en général une longue chaîne de conjugaison lui conférant une forme allongée (cf. forme trans du DR1). De tels chromophores auront une forte tendance à se placer en antiparallèle avec les chromophores adjacents pour former des agrégats. Cette interaction dite de paire, a été négligée dans le modèle précédent. Les travaux de Wang et al [Wang 93 (1,2), Guan 93] ont montré que cette interaction est à prendre en compte dans le calcul des paramètres d'ordre.

De plus, pour tenir compte de la forme non sphérique du chromophore, le calcul [33] s'effectue numériquement dans l'approximation des objets durs. Harper et al [Harper 98] ont montré que la valeur de la concentration optimale dépend du rapport grand axe/petit axe de la molécule considérée ellipsoïdale.

La détermination de la concentration optimale nécessite donc la connaissance des paramètres microscopiques des molécules NL. Le tableau 2 donne les caractéristiques microscopiques des principales molécules optimisées (au LPMC ou à l'ENS [Alain 98]) pour l'ONL que nous avons étudiées:

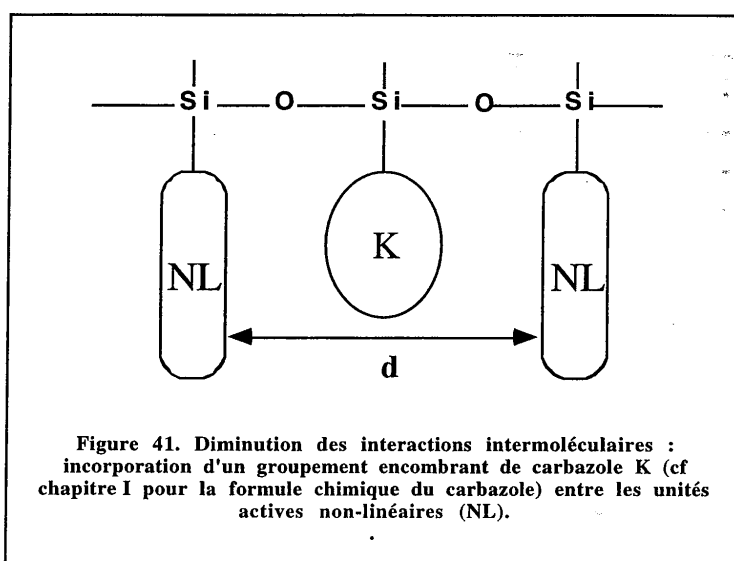
	$\alpha(0)$ [EOAM]	$\beta(0)$ [EFISH]	$\mu^*$	a[Mod. Mol.]	b[Mod. Mol.]
DR1	38	47	8,7	1,5	0,2-0,5
DANS	38	45	6,6	1,5	0,4-0,55
MM52	50	320	10	1,9	0,44-0,55
MM42	75	300	8,6	2	0,4-0,7
MM59	35	130	7,6	1,85	0,4-0,55
unité	$10^{-24}$ esu	$10^{-30}$ esu	D	nm	nm

**Tableau 2. Caractéristiques microscopiques des molécules NL étudiées. Les valeurs de  $\alpha(0)$ ,  $\beta(0)$  et  $\mu$  sont données pour un milieu peu polaire. a et b sont respectivement les grand et petits axes de la molécule calculés par modélisation moléculaire. \* calculé par la formule de Guggenheim [Guggenheim 49]. Debye [Debye 29].**

- [Wang 93 (1)] Polar order and relaxation of second order nonlinear optical susceptibility in an electric field polarized amorphous polymer  
C.H. Wang, S.H. Gu, and H.W. Guan, J. Chem. Phys. 99 (7) 1993, 5597
- [Wang 93 (2)] Effects of the orientational pair correlation on the second order nonlinear optical coefficients  
C.H. Wang, J. Chem. Phys. 98 (4) 1993, 3457
- [Guan 93] Dipolar interaction assisted effects on second harmonic generation  
H.W. Guan and C.H. Wang, J. Chem. Phys. 98 (4) 1993, 3463
- [Harper 98] Translating microscopic optical nonlinearity into macroscopic optical nonlinearity: the role of the chromophore-chromophore electrostatic interactions  
A.W. Harper, S. Sun, L.R. Dalton, S.M. Garner, A. Chen, S. Kalluri, W.H. Steier, and B.H. Robinson, J. Opt. Soc. Am. B 15 (1) 1998
- [Alain 98] Ingénierie moléculaire de chromophores pour l'optique non-linéaire: vers des non-linéarités géantes  
V. Alain, thèse de doctorat, université Paris VI, 1998
- [Guggenheim 49] E.A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. 45 (1949), 714
- [Debye 29] Polar Molecules  
P. Debye, Dover Pub., 1929

#### **4. Optimisation de la concentration moléculaire: écranter les interactions chromophores-chromophores**

Pour diminuer les interactions dipolaires, il faut augmenter la distance moyenne entre les centres de gravité des chromophores. Pour cela deux stratégies ont vu le jour. L'une d'entre elles initiée par Shuto et al<sup>[Shuto 91]</sup> et reprise plus récemment par Dalton et al<sup>[Harper 98]</sup> consiste à greffer des groupements stériques sur les chromophores. Ces groupements, ne participant pas au paramètre  $\mu\beta$  du chromophore, permettent d'éloigner les molécules les unes des autres, ainsi que de "sphériser" la forme de la molécule. Cette méthode nécessite des efforts conséquents pour la synthèse du chromophore NL mais elle s'est révélée extrêmement performante : les coefficients E.O. pouvant dépasser 60 pm/V à 1,55  $\mu\text{m}$ <sup>[Dalton 99]</sup>. Nous avons opté pour une solution plus simple du point de vue synthèse, mais non moins efficace comme le prouvent les résultats exposés au paragraphe suivant. Les groupements stériques ne sont pas intramoléculaires mais intermoléculaires. Comme le montre la figure 41, on introduit dans la chaîne polymérique des unités carbazoles qui servent à éloigner les chromophores les uns des autres. Cela suppose que statistiquement, les groupements carbazoles s'intercalent préférentiellement entre les chromophores NL. Le problème réside alors dans l'optimisation de la proportion chromophore NL/carbazole.



[Harper 98]

Translating microscopic optical nonlinearity into macroscopic optical nonlinearity: the role of the chromophore-chromophore electrostatic interactions

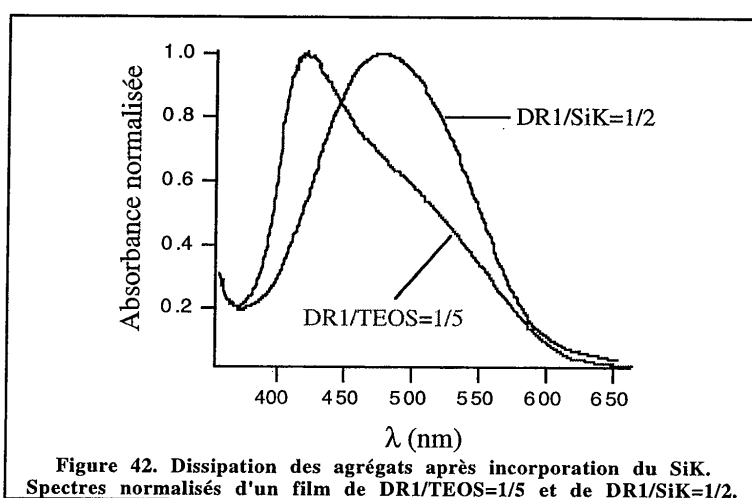
[Dalton 99]

A.W. Harper, S. Sun, L.R. Dalton, S.M. Garner, a. Chen, S. Kalluri, W.H. Steier, and B.H. Robinson, J. Opt. Soc. Am. B 15 (1) 1998  
Can drive voltage of less than one volt be systematically achieved for polymeric electro-optic devices ?  
L. R. Dalton, "Organic Thin Film for Photonics Applications", Sept 1999, Santa Clara, FBI-1

#### 4.1. Limitation de l'agrégation

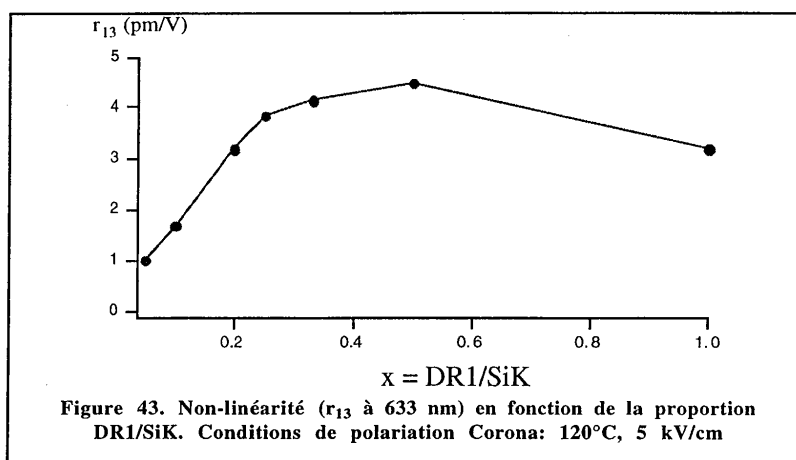
L'incorporation du carbazole a pour premier effet d'éviter la formation d'agrégats. Comme on peut le constater sur la figure 42, le spectre de l'échantillon DR1/SiK=1/2 ne présente pas de signature d'agrégation, alors que celui de l'échantillon DR1/TEOS=5/1, qui est deux fois moins concentré en DR1 que le précédent, présente une forte signature d'agrégat de type J.

La présence d'agrégats dans les films est bien sûr extrêmement néfaste d'une part pour l'orientation des chromophores et d'autre part pour les fortes pertes (par diffusion) qu'ils peuvent engendrer en structures guidantes.



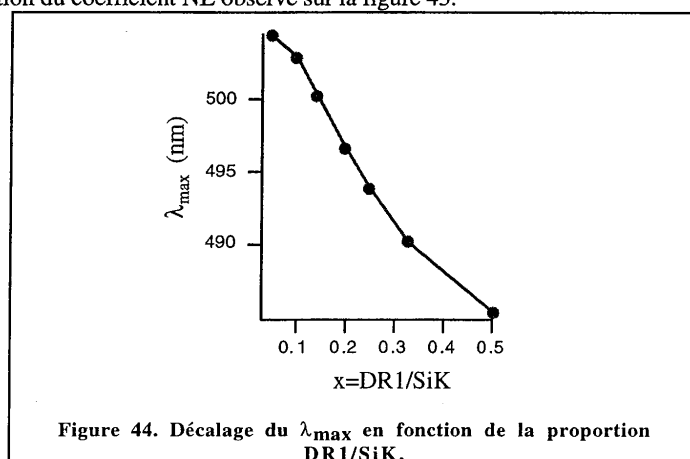
#### 4.2. Non-linéarité en fonction du taux : DR1/SiK.

L'optimisation de la non linéarité passe donc par un choix judicieux de la proportion DR1/SiK. La figure 43 montre l'évolution du coefficient E.O. en fonction de ce paramètre dans des conditions de polarisation identiques pour chaque échantillon (Corona, 120 °C, 5 kV/cm). On remarque la saturation voire la faible diminution de la non linéarité lorsque la proportion DR1/SiK devient trop forte. Même si aucun des spectres d'absorption ne présente de signe d'agrégation, il semble que si l'on dépasse une proportion DR1/SiK=1/3, les interactions dipolaires ne sont plus négligeables.



Les spectres d'absorption révèlent un décalage vers le bleu avec l'augmentation du rapport DR1/SiK (cf. figure 44). Cet effet, déjà observé dans des films polymères organiques<sup>[Brown 95]</sup>, qui n'est pas un signe d'agrégation, a cependant aussi pour origine un arrangement préférentiel des dipôles de DR1 tête-bêche lorsque la proportion DR1/SiK est forte. Ceci confirme l'importance des interactions intermoléculaires dans le cas de fortes concentrations en molécules NL.

La concentration moléculaire est difficile à évaluer dans les films sol-gel dans le cas des fortes concentrations mais une estimation peut-être effectuée à l'aide d'une comparaison des spectres d'absorption en couche mince avec ceux en solution<sup>[Riehl 96]</sup>. Pour l'échantillon DR1/SiK=1/2, la densité en chromophores est de l'ordre de  $2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (concentration critique), ce qui explique l'effet saturation du coefficient NL observé sur la figure 43.



[Brown 95]

Azo Polymers for reversible optical storage. 5. Orientation and dipolar interactions of azobenzene side groups in copolymers and blends containing methyl methacrylate structural units

D. Brown, A. Natansohn, and P. Rochon, *Macromol.* 28 (1995), 6116

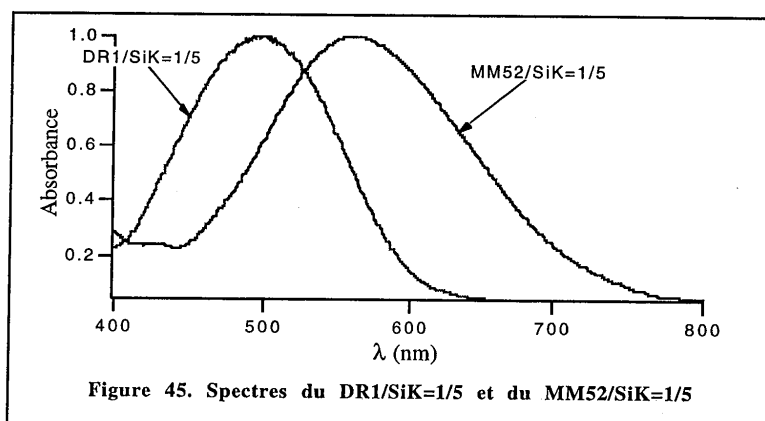
[Riehl 96]

Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel  
D. Riehl, thèse de doctorat, université Paris XI, 1996

Ces résultats, en accord avec le modèle décrit au paragraphe précédent, montrent bien que l'on doit adapter le rapport molécule NL/SiK par rapport à la valeur du moment dipolaire du chromophore. Dans le cas du DR1/SiK, la concentration est optimisée pour un rapport d'environ 1/2.

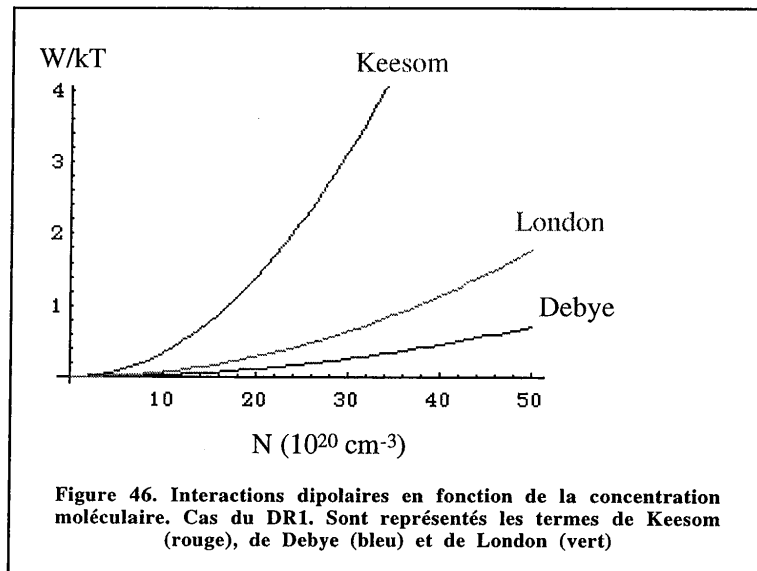
#### 4.3. Non-linéarité des films de MM52/SiK

Le MM52 possède un " $\mu\beta$ " 7 fois plus important que celui du DR1 (cf. tableau 2). Son spectre d'absorption est décalé vers le rouge et sa largeur à mi-hauteur est beaucoup plus importante par rapport à celui du DR1 (figure 45). Avec ce chromophore, l'ajustement de la proportion NL/SiK devient plus critique. Nous l'avons fait varier entre 1/2 et 1/20. Les conditions de polarisation sont identiques à celles du DR1/SiK (Corona, 120°C, 5 kV). Les résultats nous ont permis de trouver une proportion optimale de 1/5. La NL est cependant bien plus élevée que celle du DR1:  $r_{13} = 16$  pm/V à 831 nm.

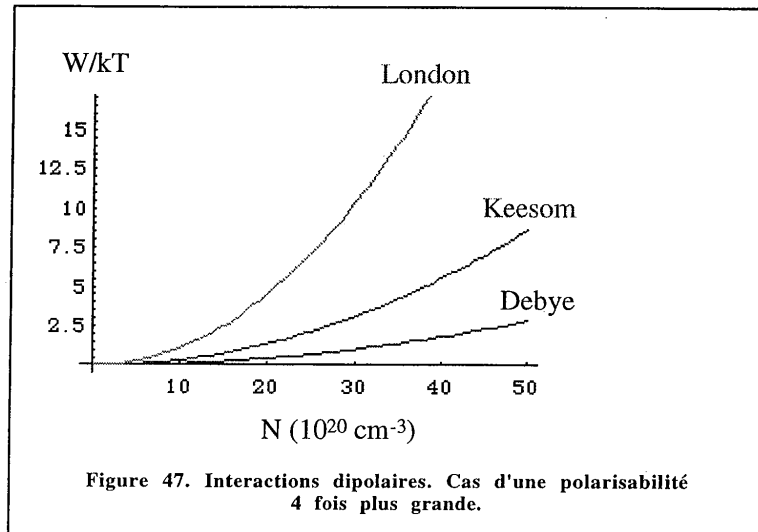


#### 4.4. Importance de la polarisabilité : cas particulier du MM42/SiK.

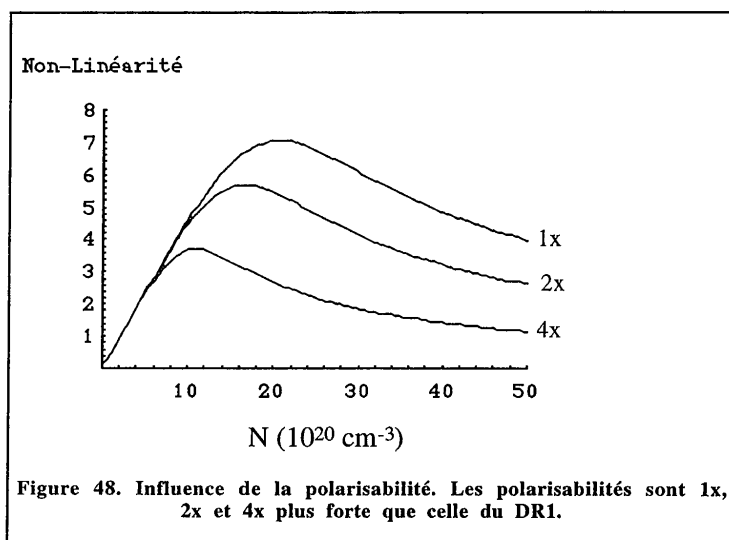
Dans le cas de molécules à fortes polarisabilités, on montre que les termes de Debye et London de la formule [25] peuvent devenir contrariants. Pour préciser les choses, étudions l'influence de la polarisabilité sur la NL en prenant le jeu de paramètres du DR1. La figure 46 montre que le terme de Keesom est prépondérant devant les termes de Debye et London. C'est l'interaction dipôle-dipôle qui limite l'ordre orientationnel.



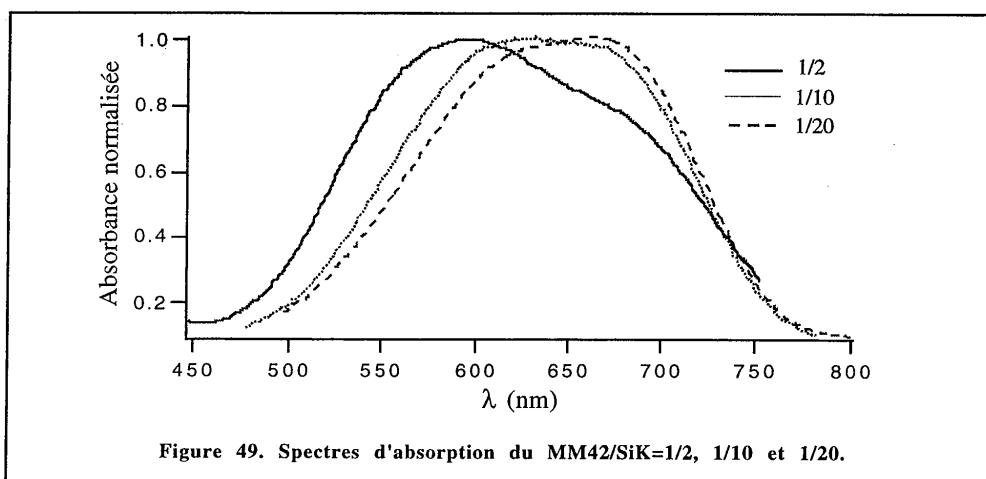
Lorsque la polarisabilité augmente, c'est principalement le terme de dispersion qui tend à devenir prépondérant comme le montre la figure 47. Si, enfin on s'intéresse à la non-linéarité, les courbes de la figure 48 montrent clairement la nuisance de l'augmentation de la polarisabilité de la molécule.







Un cas particulièrement étonnant s'est présenté avec la molécule de MM42. Les caractéristiques microscopiques de cette molécule apparaissent avantageux par rapport à celle du MM52: les hyperpolarisabilités  $\beta$  sont comparables mais le moment dipolaire du MM42 est légèrement plus faible que celui du MM52 (cf. tableau 2). Les résultats montrent qu'à concentrations identiques, le MM42 présente de l'agrégation, ce qui n'est pas le cas du MM52: si l'on compare les trois spectres 1/2, 1/10, 1/20 du MM42 de la figure 49, on s'aperçoit que le décalage vers le rouge avec la diminution de la concentration correspond à une plus faible agrégation: plus le film est dilué en MM42, plus on tend à recouvrer le spectre en solution. ( $\lambda_{\text{max}}=662$  nm mesuré dans le solvant DMSO apolaire).



Tout ceci peut s'expliquer en comparant la polarisabilité du MM42 avec celle du MM52. Inutile de préciser que l'échantillon MM42 (1/2) s'est avéré impossible à polariser. Les films moins concentrés ont pu malgré les effets d'agréations être polarisés (Corona, 110 °C, 5 kV/cm) mais les NL obtenues restent faibles comparées à celle du MM52 comme le montre le tableau 3.

	$r_{13}$ (pm/V) 830 nm
MM42/SiK=1/2	0
MM42/SiK= 1/10	2,5
MM42/SiK= 1/20	0,5

Tableau 3. Non-linéarité du MM52/SiK.

Dans un milieu polaire comme la matrice sol-gel (cf. chapitre I), il est probable que la polarisabilité  $\alpha$  du MM42 augmentera plus que celui du MM52<sup>[Blanchard-Desce 99]</sup>. De façon générale, les paramètres microscopiques ( $\mu, \alpha, \beta, I_0$ ) de la molécule NL dépendent largement de son environnement. Il faut donc mettre en oeuvre une chimie "supramoléculaire" qui vise à trouver la matrice (l'environnement) idéale pour chaque molécule en prenant en compte ses caractéristiques microscopiques.

#### 4.5. Optimisation d'autres systèmes de type chromophore/SiK

La figure 50 résume le travail d'optimisation effectué des systèmes contenant différents chromophores. Dans tous les cas, le rapport chromophore/SiK a été optimisé pour obtenir une non-linéarité maximale. Comme on peut le constater, l'augmentation des performances intrinsèques du chromophore n'est pas toujours gage d'une plus forte non-linéarité. Sur cette figure, si l'on fait exception du DR1, 3 familles de chromophores sont représentées. Au sein de chacune, seule la longueur de la chaîne principale (nombre de liaisons C=C) varie.

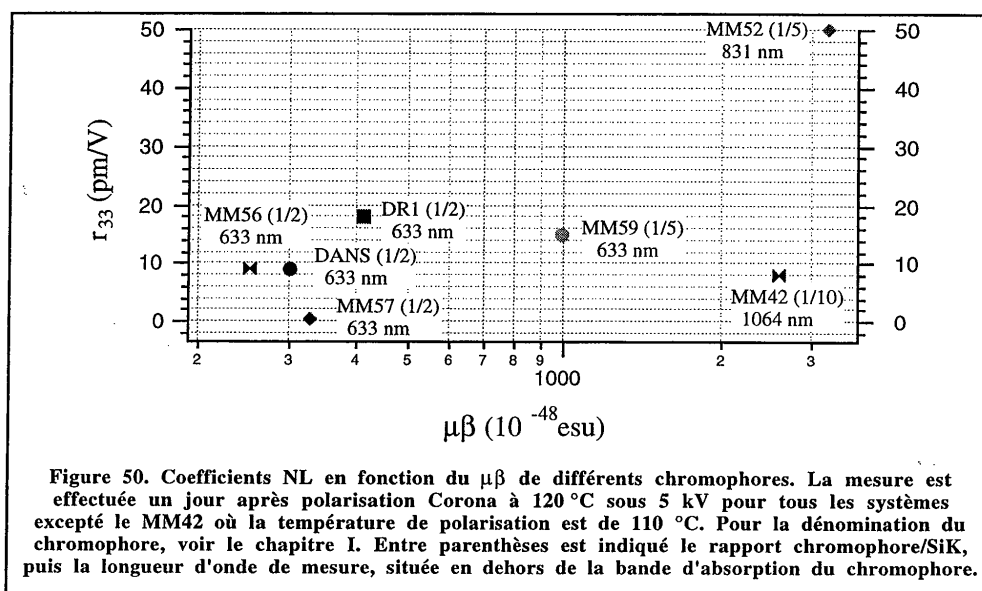
On observe ainsi que l'augmentation de la longueur de chaîne (comparer DANS et MM59, MM57 et MM52), allant de paire avec celle du  $\mu\beta$ , permet d'obtenir de plus fortes non-linéarités. On peut en outre remarquer que  $(r_{33})_{MM59}/(r_{33})_{DANS} = 1,66 \approx (N\mu\beta)_{MM59}/(N\mu\beta)_{DANS}$ , ce qui signifie que les deux systèmes ont été bien optimisés.

Cependant, cet argument ne tient pas si l'on compare MM56 et MM42. Mais d'après le paragraphe précédent, l'orientation du MM42 est très perturbée par les interactions intermoléculaires (lié à la forte polarisabilité du chromophore), auquel cas la proportionnalité entre  $r_{33}$  et  $N\mu\beta$  n'est plus valable.

[Blanchard-Desce 99] Novel hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Materials with enhanced electro-optic coefficients  
M. Blanchard-Desce, F. Chaput, B. Darracq, M. Mladenova, K. Lahlil, J. Reyes, J.P. Boilot, and Y. Levy, soumis à Advanced Mat., Juin 1999

La faible non-linéarité (0,5 pm/V) du MM57 est aussi difficile à comprendre comparée à la performance du MM52 (50 pm/V).

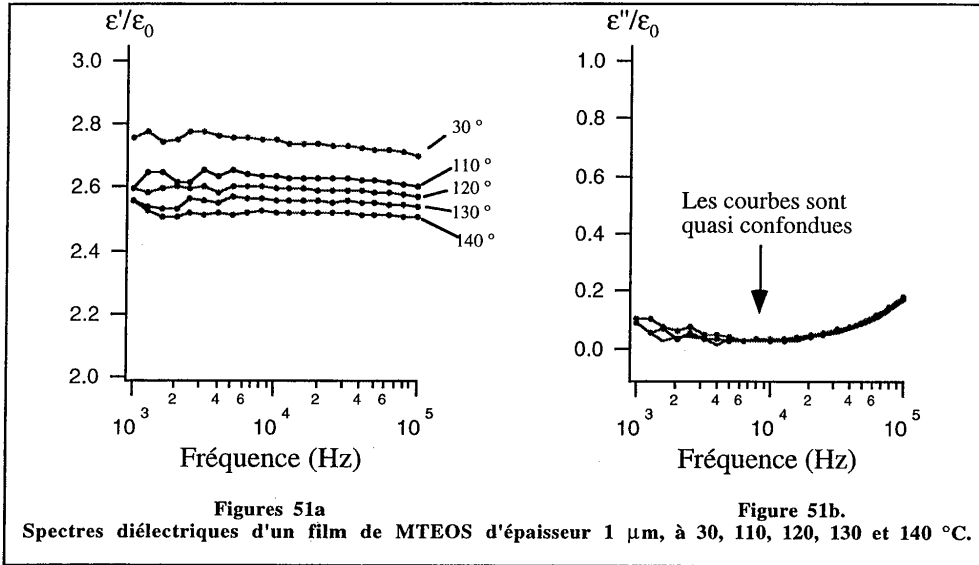
Le système DR1/SiK, bien qu'ayant un  $\mu\beta$  relativement modeste, reste, en matrice sol-gel, un des plus performants. Peut-on en tirer comme conclusion que la matrice utilisée est plus adaptée aux chromophores de type azobenzène ? On s'en gardera dans la mesure où la stratégie qui consiste à optimiser le rapport chromophore/SiK est trop récente et peut encore largement être améliorée. Par exemple, en comparant la performance du système MM52/SiK=1/5, la meilleure que nous ayons obtenue, avec celle du DR1/SiK=1/2, polarisés dans les mêmes conditions, on s'aperçoit que le rapport des non-linéarités ( $r_{33}$ )<sub>MM52</sub>/ $(r_{33})$ <sub>DR1</sub> = 2,8) est là encore proche du rapport  $(N\mu\beta)$ <sub>MM52</sub>/ $(N\mu\beta)$ <sub>DR1</sub> = 3, ce qui laisse à penser que la concentration du système MM52/SiK a été optimisée de telle façon que l'on profite efficacement du bon facteur de mérite  $\mu\beta$  du chromophore.



#### 4.6. Etude comparative des dynamiques d'orientation moléculaire par spectroscopies diélectrique et khiélectrique.

Pour affiner l'analyse des mécanismes orientationnels, nous avons réalisé les spectres diélectriques et khiélectriques de différents échantillons.

Les figures 51a et 51b montrent les résultats obtenus sur un film de MTEOS étuvé à 120°. Ces spectres montrent que, dans la bande spectrale considérée (1-100 kHz), aucune transition dipolaire n'a lieu. On peut supposer qu'à chaque température  $T$ ,  $\epsilon = \epsilon_\infty(T) = n^2$ . La diminution de  $\epsilon'$  lorsqu'on chauffe le film peut être attribuée à une dilatation des pores de la matrice qui engendre une diminution de la densité du film.



Les spectres d'un film de SiK/TEOS=4/1 présentés sur les figures 52a et 52b montrent un comportement fortement différent : des transitions très marquées apparaissent lorsqu'on chauffe le film. Ces transitions révèlent la dynamique des molécules de carbazoles dont on peut donc supposer qu'elles possèdent un moment dipolaire permanent non négligeable. La taille réduite de ces unités leur permet de suivre  $E_{ac}$  jusqu'à des fréquences supérieures au kHz pour des températures supérieures à 110 °C ( $f_T=2,5$  kHz à 130°C). On remarque aussi que  $\epsilon_\infty$  a une valeur (2,5) quasi identique à celle du film de MTEOS.

Lorsqu'on incorpore par la suite le DR1 avec le SiK, on constate que les fréquences de transitions diminuent et que  $\epsilon_s$  augmente. Si l'on considère la formule [12] et en supposant que seuls les chromophores de carbazoles et de DR1 participent à  $\epsilon_s$ , on peut écrire (à une température T donnée) :

$$(\epsilon_s - \epsilon_{s_{ref}}) / \epsilon_{s_{ref}} = x_{DR1} [(v_K / v_{DR1})(\mu_{DR1} / \mu_K)^2 - 1] \quad [64]$$

où  $\epsilon_{s_{ref}}$  est la constante diélectrique statique de référence du film SiK/TEOS=4/1 à 140 °C,  $x_{DR1}$  le taux de molécules de DR1 dans le film,  $v_{DR1}$  et  $v_K$  les volumes moléculaires respectifs du DR1 et du carbazole,  $\mu_{DR1}$  et  $\mu_K$  les moments dipolaires permanents respectifs du DR1 et du cabazole.

D'après la figure 52a, on a  $\epsilon_{s_{ref}} = 9$ , et avec  $\mu_{DR1} = 7,5$  D et  $\mu_K = 3,6$  D, la formule [64] prévoit  $\epsilon_s = 11$  pour la composition DR1/SiK=1/5 et  $\epsilon_s = 13$  pour la composition DR1/SiK=1/2. La

figure 53a. montre que la prédiction est excellente pour le film de DR1/SiK=1/5. De même, pour le film de DR1/SiK=1/2, on obtient expérimentalement (cf. figure 54a)  $\epsilon_s=12,8$ , valeur très proche de celle prévue par [64].

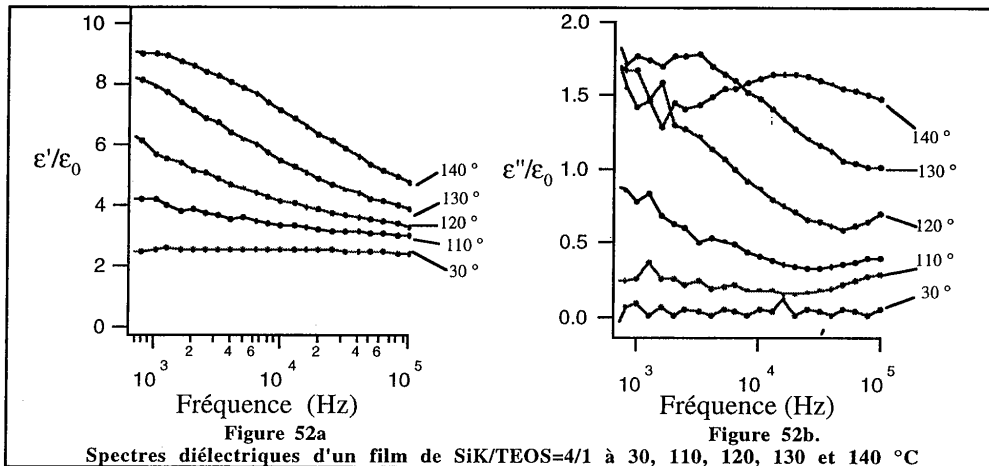
Pour le système MM52/SiK=1/5, on observe une forte diminution des fréquences de transitions (figures 55a et 55b), à tel point qu'on ne peut les distinguer dans la gamme 1-100 kHz. Ce phénomène s'explique par le fait que la molécule de MM52 est beaucoup moins mobile que celle de DR1 car de forme plus allongée (cf. tableau 1). Comme en outre, le moment dipolaire du MM52 (10,5 D) est plus de deux fois supérieur à celui du SiK, la contribution du MM52 à  $\epsilon_s$  est plus forte que celle du SiK (1,09/1), ce qui n'était pas le cas avec le DR1/SiK=1/5 (0,56/1).

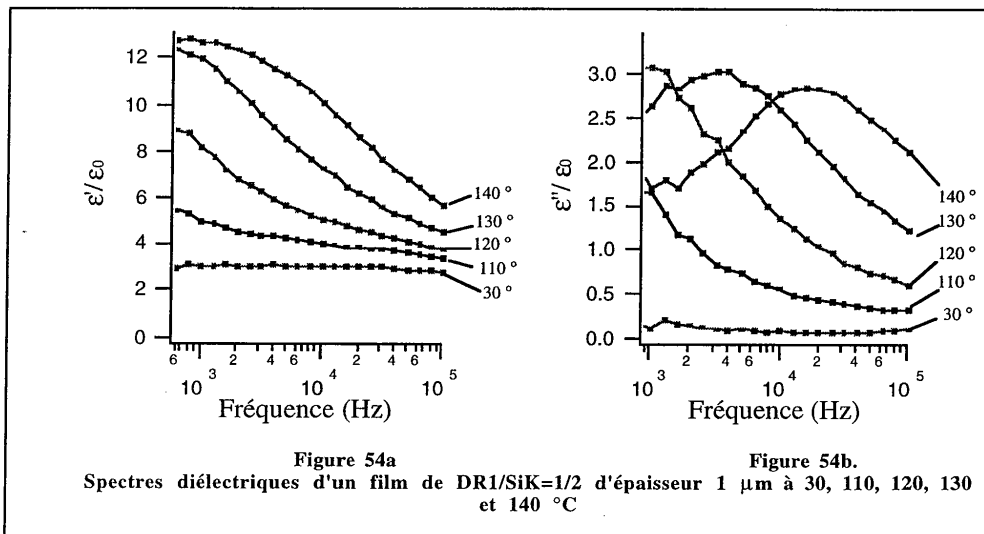
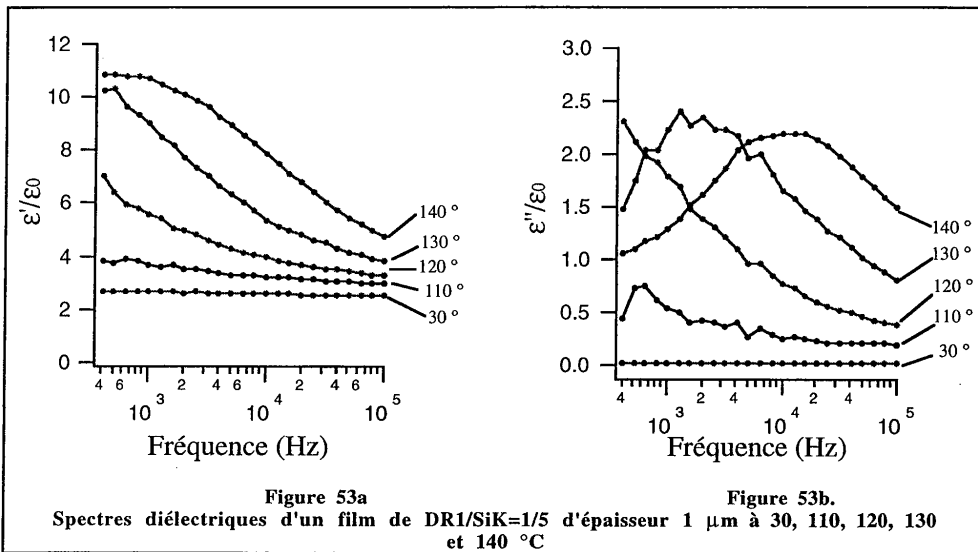
La comparaison des spectres du DR1/SiK=1/2 (figures 54a et 54b) avec ceux du MM52/SiK=1/5 (figures 55a et 55b) peut s'interpréter de deux façon:

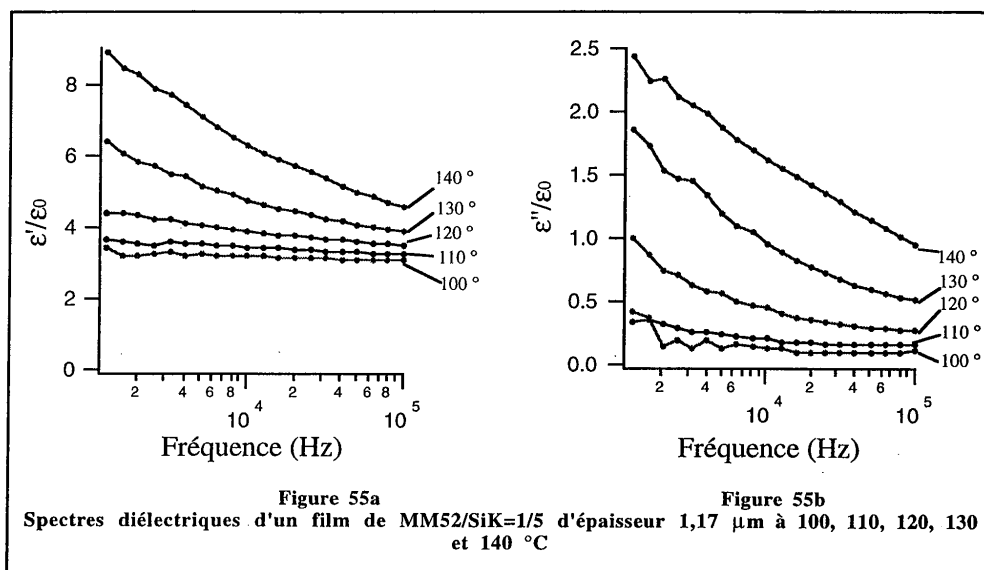
- la dynamique du SiK est plus affectée par la présence du MM52 que celle du DR1 à cause d'un encombrement stérique,
- la dynamique du DR1 est plus faible dans la composition 1/2 que dans celle 1/5 alors que celle du MM52 est bonne dans la composition 1/5.

Cette dernière hypothèse constituerait une confirmation de l'influence néfaste des interactions dipolaires sur la mobilité.

Il reste cependant délicat de déduire précisément les dynamiques des molécules de DR1 et de MM52 grâce aux figures 53a et 53b, 54a et 54b, et 55a et 55b à cause de la grande proportion de SiK. C'est pourquoi, la spectroscopie khélectrique s'impose pour isoler les molécules NL.



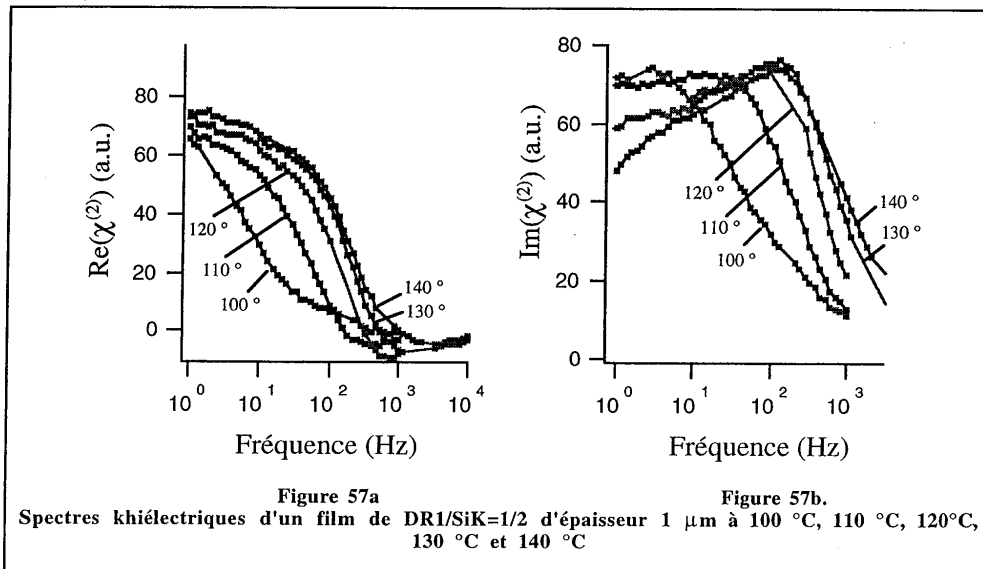
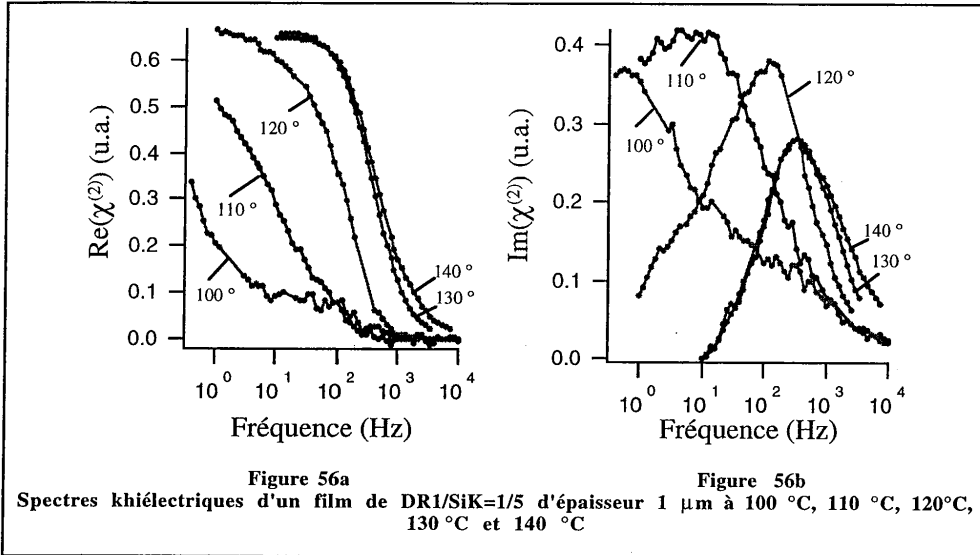




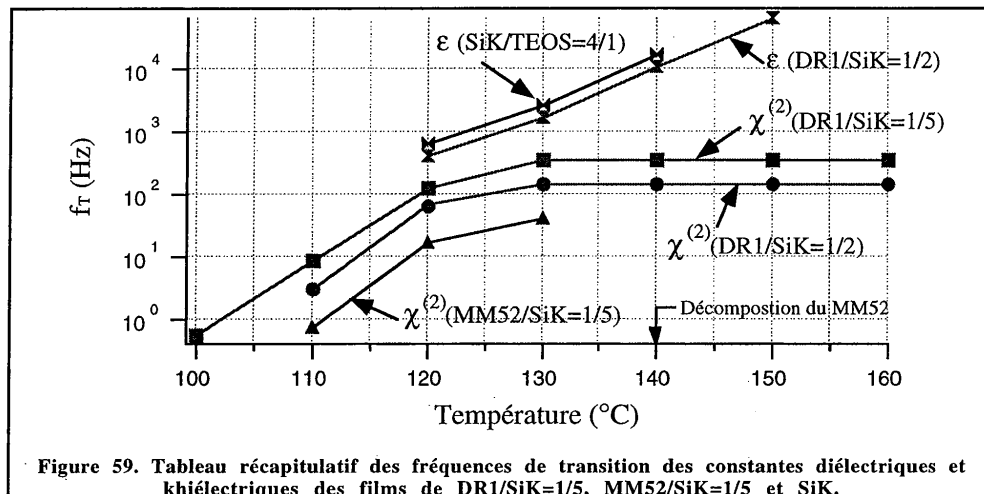
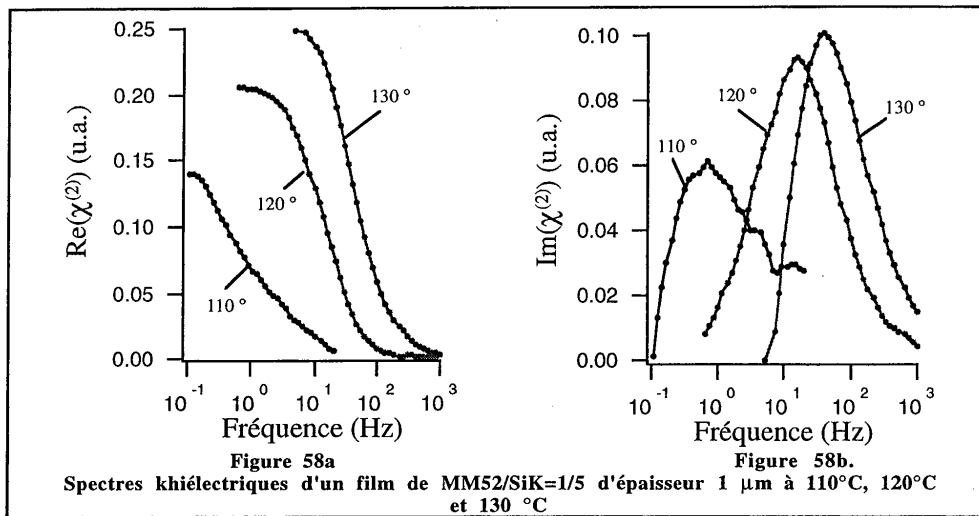
La spectroscopie khiélectrique d'un film de SiK/TEOS=4/1 n'est pas présentée car aucun signal de G.S.H. n'a pu être détecté, ce qui signifie que la molécule de carbazole, même si elle s'aligne avec le champ électrique ne contribue pas à la NL du matériau. Les spectres obtenus pour un film de DR1/SiK=1/5 sont présentés sur les figures 56a et 56b. On remarque un effet de saturation lorsqu'on approche de 130  $^{\circ}\text{C}$ , ce qui permet de conclure que la température idéale de polarisation se situe aux alentours de 130  $^{\circ}\text{C}$ . Au delà, l'énergie d'agitation thermique s'oppose à l'interaction champ-dipôle. Concernant les fréquences de transition, on observe qu'elles sont d'environ un ordre de grandeur plus faibles que celles tirées du spectre diélectrique (figures 53a et 53b). La dynamique de la molécule de DR1 est, de façon prévisible plus lente que celle du SiK. Celle du DR1 dans la composition DR1/SiK=1/2 l'est encore plus comme le montrent les spectres des figures 57a et 57b pour des températures approchant là encore 130  $^{\circ}\text{C}$ , la fréquence de transition sature à une valeur (136 Hz) plus faible que celle de la composition DR1/SiK=1/5 (341 Hz). Cela confirme de nouveau l'effet néfaste des interactions dipôle-dipôle.

Quant aux spectres de l'échantillon de MM52/SiK=1/5 (figures 58a et 58b), ils permettent de déterminer précisément les fréquences de transitions du MM52 qui se révèlent, comme on pouvait s'y attendre, inférieures à celles des compositions avec DR1 (aux différentes températures de polarisation).

L'ensemble des fréquences de transition est regroupé sur la figure 59 selon le type de spectroscopie. Cette figure permet de se faire une idée relativement précise de la façon dont les différentes molécules répondent à l'excitation électrique et détermine la température optimale à adopter pour polariser les films NL.



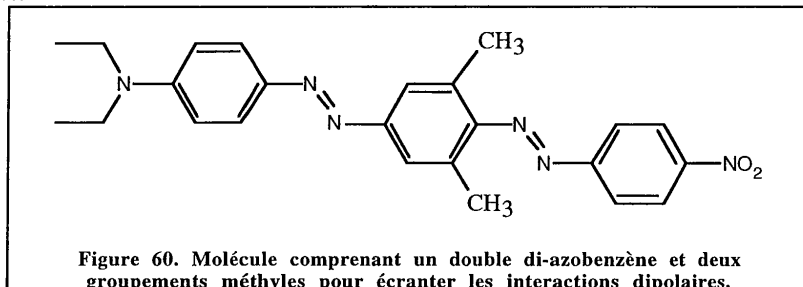




#### 4.7. Perspectives

Dans le cadre d'une optimisation de la NL macroscopique, les choix s'orientent donc vers les groupement inter- et intramoléculaires. Le groupement intermoléculaire carbazole est choisi pour ces autres propriétés de transporteur de trous, en vue d'obtenir l'effet photoréfractif (cf. chapitre IV). Si l'on souhaite simplement un matériau E.O., on peut chercher à optimiser le groupement intermoléculaire. La molécule de la figure 60 donne une idée de la démarche à utiliser : l'étude

menée par Shuto et coll<sup>[Shuto 91]</sup> dans une matrice de PMMA, a montré que les groupements méthyle (-CH<sub>3</sub>) permettaient d'augmenter la distance intermoléculaire et ainsi d'écranter les interactions dipolaires.



### 5. Stabilité thermique des films polarisés

Dans le cadre d'applications telles que la fabrication de modulateur E.O., la tenue en température du coefficient NL est un paramètre fondamental<sup>[Stäelin 92, Singer 91]</sup>. Dans les polymères organiques, l'augmentation de la température de transition vitreuse est un gage de bonne tenue en température. Citons, entre autres, le cas de polyimides dont les températures de dépolariation dépassent largement 100 °C<sup>[Kaatz 96]</sup>. Avec les matériaux sol-gel, des températures de dépolariation de plus de 150 °C peuvent être obtenues notamment lorsque les chromophores sont greffés à la matrice par une ou deux de leurs extrémités<sup>[Sung 98, Choi 98]</sup>.

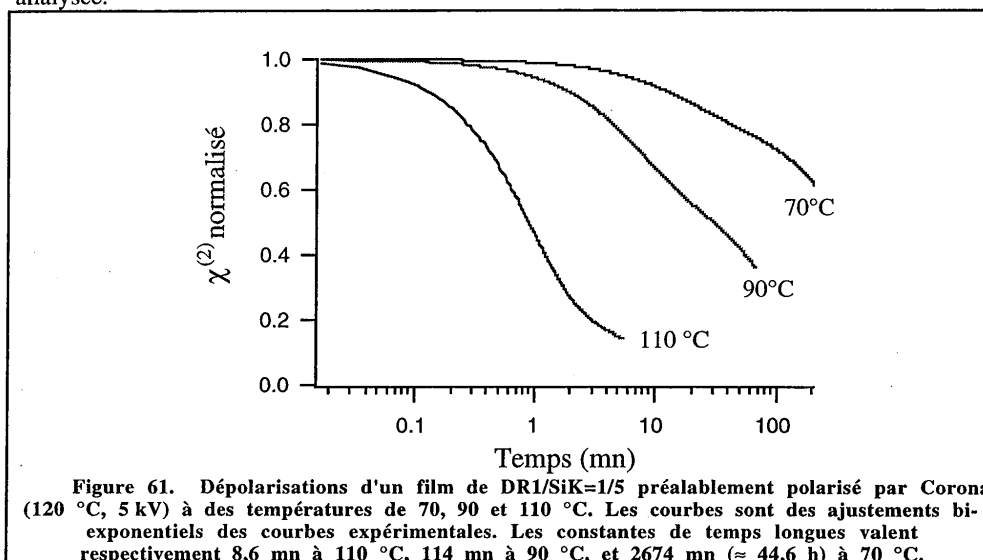
Pour les films DR1/SiK, le greffage du DR1 favorise la stabilité thermique<sup>[Riehl 96]</sup> et la NL obtenue après polarisation est stable à température ambiante sur une durée supérieure à l'année. Un double greffage (DR19) permet de limiter encore plus la relaxation en température pendant la procédure de polarisation.

Comme le montre la figure 61, la stabilité thermique de la non-linéarité d'un film de DR1/SiK=1/5 polarisé par la technique Corona à 120 °C, est d'environ 44 h à 70 °C, ce qui est insuffisant pour la plupart des applications<sup>[Kim 93]</sup> (par exemple, pour les applications en télécommunication, la stabilité de la non-linéarité doit être d'au moins 3 mois à 80 °C).

Il reste dans ce domaine un large travail d'investigation à accomplir, notamment l'étude de l'influence de la température ainsi que de la durée de la polarisation sur la tenue en température. On

- [Shuto 91] Electro-optical light modulation in novel azo-dye substituted poled polymers, Y. Shuto, M. Amano, and T. Kaino, SPIE 1560, 184 (1991)
- [Stäelin 92] Re-evaluation of the thermal stability of optically nonlinear polymeric guest-host systems M. Stäelin, D.M. Burland, M. Ebert, R.D. Ebert, R.D. Miller, B.A. Smith, R.J. Twieg, W. Volksen, and C.A. Walsh, Appl. Phys. Lett. 61 (14) 1992, 1626
- [Singer 91] Relaxation phenomena in polymer nonlinear optical materials K.D. Singer and L.A. King, J. Appl. Phys. 70 (6) 1991, 3251
- [Kaatz 96] Relaxation processes in nonlinear optical polyimide side-chain polymers P. Kaatz, P. Prêtre, U. Meier, C. Bosshard, P. Günter, B. Zysset, M. Stäelin, M. Ahlheim, and F. Lehr, Macromol. 29 (5) 1996, 1666
- [Sung 98] Novel thermally stable cross-linked nonlinear optical silica films prepared by a sol-gel process P.-H. Sung, T.-F. Hsu, Y.-H. Ding, and A.Y. Wu, Chem. Mater. 10 (1998), 1642
- [Choi 98] Improved temporal stability of the second-order nonlinear optical effect in a sol-gel matrix bearing an active chromophore D.H. Choi, J.H. Park, T.H. Rhee, N. Kim, and S.-D. Lee, Chem. Mater. 10 (1998), 705
- [Riehl 96] Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel D. Riehl, thèse de doctorat, université Paris XI, 1996
- [Kim 93] Utility potential of non-linear optical polymers for optical telecommunication and switching applications J.-J. Kim and E.-H. Lee, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 227 (1993), 71

peut aussi jouer sur le taux de réticulation du matériau en augmentant la proportion de TEOS. Enfin, l'influence de la concentration en chromophores sur la tenue en température n'a pas été non plus analysée.



## 6. Conclusions et perspectives

La mise en oeuvre d'un arsenal de techniques de caractérisation des mécanismes d'orientation et le contrôle des procédures de polarisation (notamment par la mesure du courant) ont permis de mieux comprendre le comportement des chromophores dans la matrice sol-gel utilisée et d'optimiser la concentration moléculaire pour orienter efficacement des molécules ayant un bon facteur de mérite ( $\mu\beta$ ). Les fortes non-linéarités (50 pm/V) obtenues hors de la bande d'absorption du chromophore laissent envisager l'élaboration de modulateur E.O. à faibles tensions d'extinction aux longueurs d'onde des télécommunications. Il reste toutefois encore à améliorer la tenue en température des non-linéarités, ce qui nécessitera probablement de rigidifier la matrice d'accueil tout en polarisant les films à plus haute température. Ces résultats ouvrent aussi le champ des matériaux photoréfractifs (chapitre suivant) ou des matériaux pour le cascading (thèse en cours d'A.C. Leduff).

Des améliorations possibles peuvent être apportées à la démarche "supramoléculaire" mise en oeuvre: par exemple en incorporant des groupements stériques plus appropriés que le SiK. De plus, d'autres stratégies peuvent s'avérer aussi très efficace, notamment le greffage de groupements encombrants directement sur le chromophore (méthode adoptée par Dalton et coll). Cette stratégie vise à "sphériser" le chromophore pour augmenter la concentration optimale.

Enfin, les phénomènes de dégradation ou photodégradation de ces matériaux sont en cours de caractérisation.

# **Chapitre IV**

## **Effet photoréfractif dans des films minces sol-gel durs polarisés**



## 1. L'effet photoréfractif (PR) dans les matériaux polymères

L'effet PR a lieu dans des matériaux à la fois E.O. et photoconducteurs. Qualitativement, on peut le décrire de la façon suivante: dans un matériau PR soumis à un éclairage non uniforme (par exemple un faisceau laser gaussien, des franges d'interférences...etc), la photogénération puis la migration d'un type de porteur entraîne une répartition non uniforme de charges qui engendre la création d'un champ de charge d'espace,  $E_{sc}$ . Ce dernier induit une modification de l'indice de réfraction,  $\Delta n$ , via l'effet E.O. Les paramètres importants qui caractérisent l'effet PR sont donc :

- son amplitude :  $\Delta n = n^3 r E_{sc} / 2$ , où  $r$  est le coefficient E.O.,
- son temps de réponse :  $t_r \approx \epsilon_0 \epsilon_r / \sigma_{ph}$ , où  $\sigma_{ph}$  est la photoconductivité du matériau,
- son temps de rémanence:  $t_s \approx \epsilon_0 \epsilon_r / \sigma_d$ , où  $\sigma_d$  est la conductivité électrique du matériau,
- sa sensibilité :  $S_n = \partial n / \partial E_a$ , où  $E_a$  ( $J.cm^{-3}$ ) est l'énergie absorbée par unité de volume dans le matériau.

Depuis la découverte accidentelle de ce phénomène dans un cristal de  $BaTiO_3$ [Askin 66], il y a une trentaine d'années, un intérêt croissant pour ce type de matériau s'est développé, eu égard aux nombreuses applications possibles parmi lesquelles l'holographie (holographie dynamique, mémoire optique haute capacité), le traitement optique temps réel de l'information, la conjugaison de phase, l'amplification d'image ou de faisceaux...etc.

Jusqu'en 1991 et la découverte de l'effet PR dans un matériaux plastique[Ducharme 91] seuls les cristaux inorganiques[Glass 78, Feinberg 80, Huignard 81, Valley 83] (isolants, semi-conducteurs ou puits quantiques) ou organiques[Sutter 90] faisaient figures de candidats à ce type d'applications. Mais l'amélioration rapide des performances des polymères PR[Kippelen 93, Liphardt 94, Kippelen 95, Meerholz 97, Levi 98] ouvre maintenant de larges perspectives notamment pour la réalisation de mémoires

- |               |  |
|---------------|--|
| [Askin 66]    | A. Askin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein, and K. Nassau, Appl. Phys. Lett. 9 (1966), 72   |
| [Ducharme 91] | S. Ducharme, J.C. Scott, R.J. Twieg, and W.E. Moerner, Phys. Rev. Lett. 66 (1991), 1846  |
| [Glass 78]    | The photorefractive effect, A.M. Glass, Opt. Eng. 17 (5) 1978, 470   |
| [Feinberg 80] | Photorefractive effects and light-induced charge migration in barium titanate  |
| [Huignard 81] | J. Feinberg, D. Heiman, A.R. Tanguay Jr, and R.W. Hellwarth, J. Appl. Phys. 51 (3) 1980, 1297  |
| [Valley 83]   | Coherent signal beam amplification in two-wave mixing experiments with photorefractive $Bi_{12}SiO_{20}$ crystals, J.P. Huignard and A. Marrakchi, Opt. Comm. 38 (4) 1981, 249             |
| [Sutter 90]   | Optimal properties of photorefractive materials for optical data processing  |
| [Kippelen 93] | G.C. Valley and M.B. Klein, Opt. Eng. 22 (6) 1983, 70  |
| [Liphardt 94] | Photorefractive gratings in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, K. Sutter and P. Günter, J. Opt. Soc. Am. 7 (12) 1990, 2274 |
| [Kippelen 95] | Photorefractivity in a functional side-chain polymer   |
| [Meerholz 97] | B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A.B. Padias, H.K. Hall, Jr, Phys. Rev. B 48 (15) 1993, 10710   |
| [Levi 98]     | High-Performance Photorefractive Polymers  |
|               | M. Liphardt, A. Goonesekera, B.E. Jones, S. Ducharme, J.M. Takacs, L. Zhang, Science 263 (1994), 367   |
|               | De nouveaux polymères photoréfractifs, B. Kippelen, Recherche Avril-Mai 1995, 17   |
|               | Amorphous Plastics Pave the Way to Widespread Holographic Applications   |
|               | K. Meerholz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (9) 1997, 945  |
|               | Holographic storage in conjugated-polymer composites   |
|               | O. Levi, G. Perepelitsa, D. Davidov, A.J. Agranat, I. Benjamin, S. Shalom, R. Neumann, and Y. Avny, Phys. Rev. B 57 (20) 1998, 57  |

holographiques<sup>[Lundquist 96]</sup>, la conjugaison de phase<sup>[Grunnet-Jepsen 98(1,2)]</sup>, ou l'holographie dynamique<sup>[Anderson 97]</sup>.

On peut diviser les polymères PR en deux catégories (en y incluant les polymères à base de cristaux liquides):

### 1.1. Les polymères PR à bas T<sub>g</sub> (organiques ou hybrides de type poly(silane)<sup>[Silence 93]</sup> ).

Les dynamiques obtenues pour des champ appliqués de l'ordre de 50 V/μm sont supérieures à celle des cristaux inorganiques ce qui n'est pas le cas de leur temps de réponse qui reste limité à la milliseconde<sup>[Nishida 98]</sup>. Les temps de stockage peuvent être très longs (plusieurs mois) si l'on résout les problèmes de cristallisation inhérents à la faible température T<sub>g</sub> de ces matériaux<sup>[Cox 96, Hendricks 97]</sup>. Leur principal défaut réside aussi dans la nécessité d'appliquer de forts champs électriques (> 50 V/μm) pour à la fois exalter la photoconduction et créer l'effet E.O. (orienter les dipôles). Ce dernier est la somme de deux contributions. Une contribution d'origine électronique via l'effet Pockels et une contribution d'origine orientationnelle, via l'effet de biréfringence orientationnelle. Cette dernière prédomine en général largement et permet d'obtenir des  $\Delta n \approx 10^{-3}$ , conduisant à des efficacités de diffraction, en régime de Bragg, proches de 100%<sup>[Meerholz 94]</sup>. Les mécanismes de réorientation moléculaire limitent le temps de réponse de ces matériaux à la milliseconde alors que pour les cristaux inorganiques, la limitation ultime est constituée par le temps mis par le matériau pour absorber dans son volume l'énergie lumineuse<sup>[Yeh 87]</sup>.

Il est à noter que l'on peut mettre à profit les remarquables propriétés orientationnelles des phases liquides pour abaisser considérablement le champ appliqué (< 0,1 V/μm) tout en gardant une excellente dynamique<sup>[Khoo 94, Khoo 97, Wiederrecht 95, Ono 97, Golemme 97]</sup>. Il reste que dans le cas

- [Lundquist 96] Holographic digital data storage in a photorefractive polymer  
P.M. Lunquist, C. Poga, R.G. DeVoe, Y. Jia, W.E. Moerner, M.-P. Bernal, H. Coufal, R.K. Grygier, J.A. Hoffnagle, C.M. Jefferson, R.M. Macfarlane, R.M. Shelby, and G.T. Sincerbox, *Opt. Lett.* 21 (12) 1996, 890.
- [Grunnet-Jepsen 98] (1) Gain enhancement by moving gratings in a photorefractive polymer  
A. Grunnet-Jepsen, C.L. Thomson, W.E. Moerner, *Opt. Comm.* 145 (1998), 145-149  
(2) Amplified scattering in a high gain photorefractive polymer  
A. Grunnet-Jepsen, C.L. Thomson, R.J. Twieg, and W.E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am.* 15 (2) 1998, 901
- [Anderson 97] High Gain for Polymer Dynamic Holography  
D. Z. Anderson, *Science* 227 (1997), 530
- [Nishida 98] Faster grating buildup characteristics in low silanol-containing polysiloxane-based photorefractive polymer  
F. Nishida, N. Kushibiki, and Y. Tomita, *Appl. Phys. Lett.* 73 (18) 1998, 2555
- [Cox 96] Crystallization-resistant photorefractive polymer composite with high diffraction efficiency and reproductibility  
A.M. Cox, R.D. Blackburn, D.P. West, and T.A. King, *Appl. Phys. Lett.* 68 (20) 1996, 2801
- [Hendricks 97] Phase stability of guest/host photorefractive polymers studied by light scattering experiments  
E. Hendrickx, B.L. Volodin, D.D. Steele, J.L. Maldonado, J.F. Wang, B. Kippelen and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 71 (9) 1997, 1159
- [Meerholz 94] A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%  
K. Meerholz, B.L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Nature* 371 (1994), 497
- [Yeh 87] Fundamental limit of the speed of photorefractive effect and its impact on device applications and material research  
P. Yeh, *Appl. Opt.* 26 (4) 1987, 602
- [Khoo 94] Observation of orientational photorefractive effects in nematic liquid crystals  
I.C. Khoo, H. Li, and Y. Liang, *Opt. Lett.* 19 (21) 1994, 1723
- [Khoo 97] Coherent beam amplification with a photorefractive liquid crystal  
I.C. Khoo, B.D. Guenther, M.V. Wood, P. Chen, and Min-Yi Shih, *Opt. Lett.* 22 (16) 1997, 1229
- [Wiederrecht 95] High Photorefractive Gain in Nematic Liquid Crystals Doped with Electron Donor and Acceptor Molecules  
G.F. Wiederrecht, B.A. Yoon, M.R. Wasielewski, *Science* 270 (1995), 1794
- [Ono 97] Orientational photorefractive effects observed in polymer-dispersed liquid crystals  
H. Ono, N. Kawatsuki, *Opt. Lett.* 22 (15) 1997, 1144
- [Golemme 97] Photorefractive polymer-dispersed liquid crystals  
A. Golemme, B.L. Volodin, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Opt. Lett.* 22 (16) 1997, 1227

de films épais ( $> 100 \mu\text{m}$ ), la tension à appliquer est conséquente ( $> 100 \text{V}$ ), c'est pourquoi on cherche aujourd'hui à stabiliser l'effet PR en utilisant des matériaux à haut  $T_g$ .

### 1.2. Les polymères PR à haut $T_g$ .

De manière générale, la qualité mécanique des matériaux à haut  $T_g$  est nettement meilleure que celle des matériaux à bas  $T_g$ . On peut aussi stabiliser l'effet E.O. par les techniques décrites au chapitre III. Enfin la photoconduction sans champ appliqué (photovoltaïsme) ou à champ nul dans ce type de matériau, a déjà été démontrée<sup>[Narasimharaghavan 91]</sup>.

Depuis 1995, un certain nombre d'équipes ont tenté avec des succès divers d'élaborer des polymères PR à haut  $T_g$  à champ nul<sup>[Yu 95, Peng 96, Cheng 97, Scholter 98]</sup> voire sans champ appliqué<sup>[Nishizawa 97]</sup>. La stabilité des fortes non-linéarités obtenues par la technique Corona avec les matériaux sol-gel nous ont poussés à nous engager dans cette voie prometteuse<sup>[Chaput 96]</sup>.

Dans ce chapitre, nous allons d'abord décrire l'élaboration et l'optimisation de matrices sol-gel photoconductrices puis analyser les résultats des expériences de couplage d'ondes réalisées sur une de ces matrices photoconductrices dans laquelle on a incorporé puis orienté des molécules NL.

## 2. Photoconduction

La photoconductivité  $\sigma_{ph}$  agit donc directement sur le temps de réponse du matériau PR<sup>[Huignard 88, Jones 94]</sup>. Cette propriété a été largement étudiée dans les polymères organiques notamment pour ses applications en électro-photographie<sup>[Person 77, Law 93]</sup> dont le principe est rappelé figure 1.

[Narasimharaghavan 91] Structural dependence of the photovoltaic and the photoconduction behaviour of some p-dimethylamino styryl dyes derived from different heterocyclic nuclei

P.K. Narasimharaghavan, H.O. Yadav, and T.S. Varadarajan, *Synth. Met.* 41-43 (1991), 293

[Yu 95]

Detailed studies on a new conjugated photorefractive polymer  
L.P. Yu, Y.M. Chen, and W.K. Chan, *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 2797

[Peng 96]

Hybridized approach to new polymers exhibiting large photorefractivity  
Z. Peng, A.R. Gharavi, and L. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 69 (26) 1996, 4002

[Cheng 97]

Thermal fixing of refractive index gratings in a photorefractive polymer  
N. Cheng, B. Swedek, and P.N. Prasad, *Appl. Phys. Lett.* 71 (13) 1997, 1828

[Scholter 98]

Permanently poled fully functionalized photorefractive polyesters

S. Scholter, U. Hofmann, K. Hoechstetter, G. Batml, D. Haarer, K. Ewert, and C.-D. Eisenbach, *J. Opt. Soc. Am.* 15 (10) 1998, 2560

[Nishizawa 97]

Writing a grating in the photorefractive polymers with no applied field

H. Nishizawa and A. Hiraio, *SPIE proc.*, vol 3144 (1997), 207

[Chaput 96]

Photorefractivity in sol-gel materials

F. Chaput, D. Riehl, J.P. BOllot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Lévy, and A. Brun, *Chem. Mater.* 8 (1996), 312

[Huignard 88]

Photorefractive materials and their applications

J.P. Huignard, Springer Berlin, 1988

[Jones 94]

Photoconductivity and grating response time of photorefractive polymer

B.E. Jones, S. Ducharme, M. Liphardt, A. Goonesekera, J.M. Takacs, L. Zhang, and R. Athalye, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (6) 1994, 1064

[Pearson 77]

Photoconductive polymers

J. M. Pearson, *Pure & Appl. Chem.*, 49 (1977), 463

[Law 93]

Organic photoconductive materials: recent trends and developments

K.-Y. Law, *Chem. Rev.* 93 (1993), 449



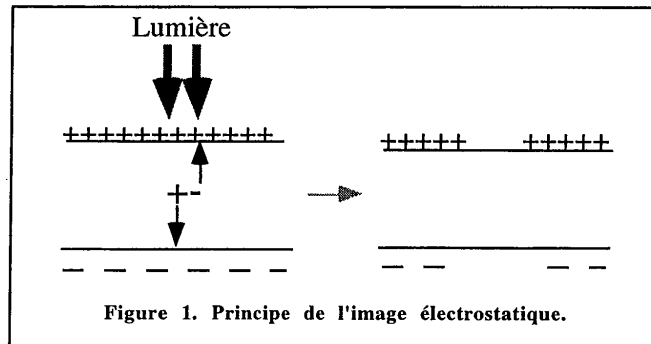


Figure 1. Principe de l'image électrostatique.

D'après cette figure, on peut comprendre que la photoconduction s'appuie sur deux mécanismes fondamentaux: la photogénération de charges et la mobilité des charges photogénérées.

Pour ce qui concerne la photogénération, le problème majeur réside dans la forte tendance qu'ont les charges à se recombiner. Dans les polymères organiques, la faible constante diélectrique ( $\epsilon \approx 3-6$ ) conduit à un grand rayon de capture  $r_c$  (distance à partir de laquelle deux charges de signes opposés échappent à leur attraction coulombienne) :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T}. \quad [1]$$

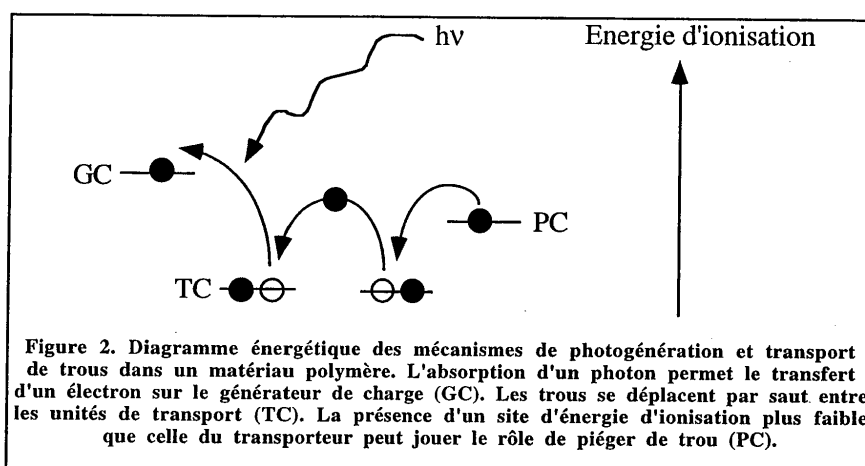
Par exemple, avec  $\epsilon=3$  (polymères usuels), on obtient  $r_c=18$  nm.

De plus l'absence de véritable bande de conduction engendre une faible longueur de diffusion des porteurs qui ne leur permet pas d'échapper à la recombinaison, sauf si un fort champ électrique,  $E$ , est appliqué au matériau, celui-ci ayant tendance à diminuer la barrière d'énergie qui empêche la séparation électron-trou de  $\Delta E_0$  (effet Pool-Frenkel) :

$$\Delta E_0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon}} \sqrt{E}. \quad [2]$$

Les études exhaustives menées sur le composé PolyVinylCarbazole (PVK) (transporteur de trous) rendu photosensible dans le visible par un ajout de TriNitroFluorénone (TNF) a permis de mieux comprendre les mécanismes de photogénération et de transport de charge dans ce type de matériau: la création d'une paire est engendrée par photo-excitation (dans le visible) du complexe à transfert de charge créé par association du PVK électrodonneur avec le TNF électro-accepteur (cf. Chapitre I, figure 17). Le transport de trous s'effectue par "saut" d'un électron d'une unité carbazole à l'autre. La migration des trous résulte de l'interaction existant entre les unités carbazoles:

la distance entre deux noyaux carbazoles étant de l'ordre de 3 Å, leurs orbitales  $\pi$  peuvent se recouvrir, de sorte qu'après excitation lumineuse et création de paire électron-trou, l'électron reste piégé au niveau du TNF et le trou migre en sautant de noyau carbazole en noyau carbazole sur une distance  $r_c$ . La figure 2 présente le diagramme énergétique modélisant ces mécanismes de génération, transport et de piégeage éventuel d'un trou. Ce diagramme est limité à la présence d'une seule entité de photogénération ainsi que d'une seule unité de transport. Les matériaux photoréfractifs étant polyfonctionnels, ce diagramme est fortement sujet à caution surtout lorsque la longueur d'onde de photo-excitation est dans la bande d'absorption du chromophore NL.



Notons que le problème du piégeage de charges dans ces matériaux est encore mal compris, si l'on excepte les travaux de Pfister et al<sup>[Pfister 76]</sup> ainsi que Pai et al<sup>[Pai 84]</sup> sur les polymères dopés avec de la TriPhénylDiamine (TPD), Mallarias et al<sup>[Mallarias 95]</sup> et Silence et al<sup>[Silence 94]</sup> sur des polymères PR.

Pour évaluer les efficacités de photogénération et de migration des porteurs, nous avons utilisé les expériences qui sont décrites au paragraphe suivant.

- [Pfister 76] rap-Controlled Dispersive Hopping Transport  
G. Pfister, S. Grammatica, and J. Mort, Phys. Rev. Lett. 37 (20) 1976, 1360
- [Pai 84] Trap-controlled hopping transport  
D.M. Pai, J.F. Yanus, and M. Stolka, J. Phys. Chem. 88 (1984), 4714
- [Mallarias 95] (1) Photorefractivity in polymers  
G.G. Mallarias, PhD Thesis, university of Groningen (Netherlands), Nov 1995  
(2) Control of charge trapping in a photorefractive polymer  
G.G. Mallarias, V.V. Krasnikov, H.J. Bolink, and G. Hadziioannou, Appl. Phys. Lett. 66 (9) 1995, 1038
- [Silence 94] Optical trap activation in a photorefractive polymer  
S.M. Silence, G.C. Bjorklund, and W.E. Moerner, Opt. Lett. 19 (22) 1994, 1822

## 2.1. Techniques de mesure des paramètres de photoconduction

Plusieurs techniques existent pour caractériser les propriétés de photoconduction de matériaux solides parmi lesquelles:

- la méthode de la décharge xérographique qui s'inspire directement du procédé décrit sur la figure 1. Un voltmètre électrostatique, placé en surface de l'échantillon, permet de mesurer la décroissance photoinduite du potentiel électrostatique de surface du film et d'en déduire ainsi le rendement quantique de photogénération et la mobilité des porteurs [Kao 73],
- le relevé de la caractéristique courant-tension d'un échantillon qui permet de mesurer la mobilité des porteurs libres si l'on peut atteindre un régime de conduction limité par la charge d'espace [Coehlo 95]. Malheureusement, ce régime est rarement atteint dans les polymères isolants, pour des champs inférieurs à 100 V/ $\mu\text{m}$ ,
- le relevé de la caractéristique du photocourant en fonction du temps d'exposition qui constitue aussi une méthode séduisante de mesure de la mobilité en se basant sur l'analyse théorique fournie par Marc et al [Marc 96] : le temps de réponse du photocourant fournit la mobilité et la valeur du photocourant à l'état stationnaire donne l'efficacité de photogénération,
- la technique dite du "temps de vol holographique" qui consiste à inscrire un réseau PR dans le matériau en régime d'illumination impulsionnel et qui permet de déduire la mobilité des porteurs participant à l'effet PR [Partanen 90]. Cette méthode ne s'applique donc qu'à des matériaux PR,
- enfin, la méthode que nous avons utilisée dite du "temps de vol", qui est l'équivalent de la méthode précédente mais n'utilisant qu'un seul faisceau impulsionnel et s'adaptant à n'importe quel type de matériau sera décrite au §2.2.2. Nous avons utilisé cette technique pour mesurer la mobilité mais pas l'efficacité de photogénération. Celle-ci sera déterminée par une autre méthode décrite au paragraphe suivant.

### 2.1.1. Mesure de l'efficacité de photogénération

La méthode utilisée pour mesurer la photosensibilité des films sol-gel est décrite sur la figure 3. Les rendements de photogénération mesurés étant en général assez faibles ( $10^{-7}$ - $10^{-4}$ ), il a été nécessaire de moduler la source d'excitation lumineuse, en l'occurrence un faisceau laser, et

- 
- |               |  |
|---------------|--|
| [Kao 73]      | Xerographic discharge characteristics of photoreceptors with bulk generation. I. Flash exposure<br>C.C. Kao and I. Chen, J. Appl. Phys. 44 (6) 1973, 2708  |
| [Coehlo 95]   | Les diélectriques<br>R. Coehlo et B. Aladanize, Traité des nouvelles Technologies, ed Hermes, 1993   |
| [Marc 96]     | Determination of the charge mobility in organic photoconductors by a new method-theoretical study and experimental results<br>N. Marc, J.Y. Moisan, N. Wolffer, B. Andre, and R. Lever, Phil. Mag. B 74 (1) 1996, 81 |
| [Partanen 90] | Direct determination of electron mobility in photorefractive Bi12SiO20 by a holographic time-of-flight technique<br>J.P. Partanen, J.M.C. Jonathan, and R.W. Hellwarth, Appl. Phys. Lett. 57 (23) 1990, 2404         |

d'utiliser une détection synchrone. La mesure du courant s'effectue dans une gamme allant du fA au  $\mu$ A. La période de modulation de l'obturateur doit être choisie plus basse que le temps de réponse du photocourant qui dépend à la fois du circuit externe\* et du temps de relaxation diélectrique des porteurs,  $\tau_{di}$ .

On définit le rendement photogénération,  $\eta$ , de la façon suivante :

$$\eta = (hc / \lambda e)(i_{ph} / P_a) \approx 1.24 \frac{i_{ph}}{\lambda P_a} \quad [3]$$

où  $i_{ph}$  (A) est le photocourant,  $P_a$  (W) la puissance optique absorbée dans l'échantillon,  $\lambda$  ( $\mu$ m) la longueur d'onde de ce faisceau,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la célérité de la lumière dans le vide et  $e$  la charge de l'électron. Si  $P_i$  est la puissance optique incidente,  $P_a = P_i \text{Exp}(-\alpha L)$ , où  $T$  est le coefficient de transmission en énergie de l'interface air/ITO/film,  $L$  est l'épaisseur du film traversé par le faisceau laser et  $\alpha$  le coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'illumination.

L'établissement de la formule [3], prend en compte les phénomènes de piégeage et de recombinaison dans le film.  $\eta$  n'est donc pas le "vrai" rendement quantique, lequel est pour les polymères une grandeur microscopique difficilement mesurable.  $\eta$  définit plutôt l'efficacité de collection des charges photogénérées aux électrodes de contact. Cette efficacité n'est pas seulement une propriété intrinsèque du matériau mais dépend aussi de la nature de l'électrode ainsi que de l'interface film-électrode.

Lorsqu'on applique un champ électrique au matériau,  $E_{app}$ , il est d'usage de définir photosensibilité,  $S_{ph}$  ( $\text{cm} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$ ) par:

$$S_{ph} = \frac{i_{ph}}{P_a E_{app}} \quad [4]$$

La photoconductivité,  $\sigma_{ph}$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ ), est simplement déduite de [4] de la façon suivante :

$$\sigma_{ph} = S_{ph} I, \quad [5]$$

où  $I$  est l'intensité lumineuse absorbée par le film ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ).

Comme indiqué au paragraphe 1,  $\sigma_{ph}$  agit directement sur le temps de réponse de l'effet PR.

\* le temps de réponse du circuit externe est de l'ordre de RC, R étant la résistance d'entrée de la détection synchrone et C la capacité de l'échantillon

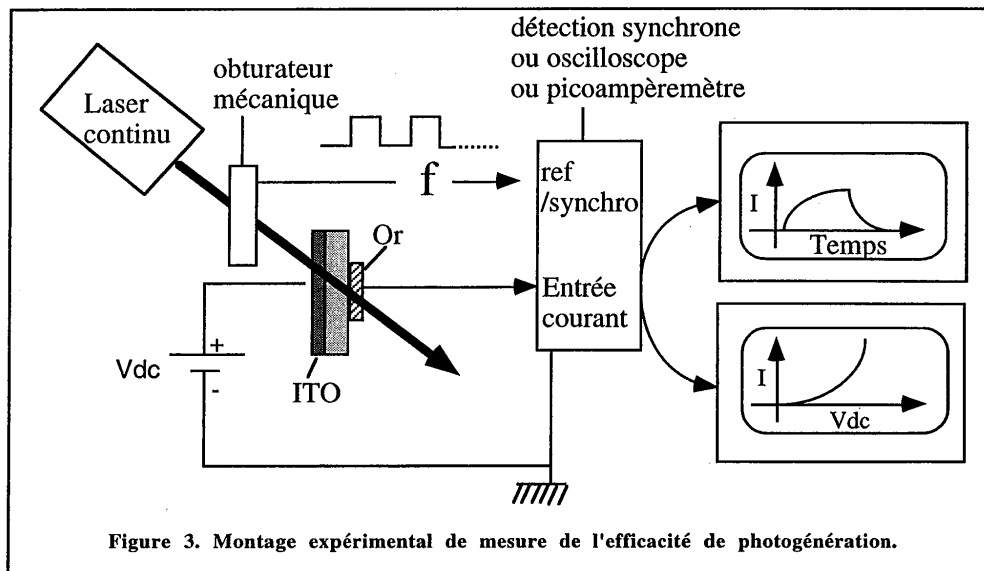


Figure 3. Montage expérimental de mesure de l'efficacité de photogénération.

Il est à noter que lorsque les courants sont de l'ordre du nA, on peut remplacer la détection synchrone par un pico-ampèremètre (voire un oscilloscope) auquel cas il n'est plus nécessaire de moduler le faisceau laser. Dans ce cas, on obtient une information supplémentaire : le temps de réponse du photocourant.

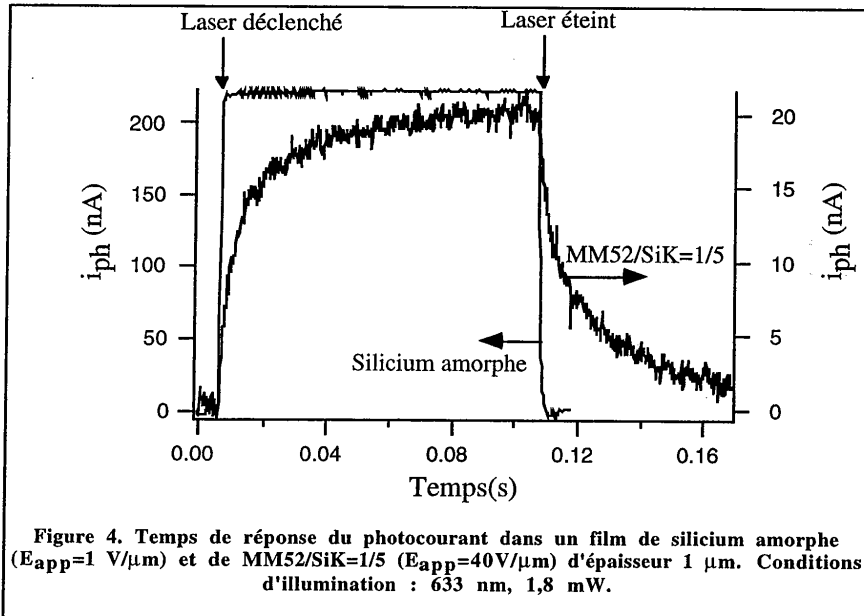
La figure 4 montre l'évolution temporelle du courant photoinduit à 633 nm entre deux obturations du faisceau laser dans le cas d'un échantillon de silicium amorphe, étalon de très bonne efficacité de photogénération, et dans le cas d'un échantillon de MM52/SiK=1/5. On constate que les temps de réponse en génération et en relaxation sont très différents, ce qui peut s'expliquer par le fait que la photoconductivité du Si- $\alpha$  est nettement plus forte que celle du MM52/SiK. Pour l'échantillon de MM52/SiK=1/5, le temps de réponse est de l'ordre de 0,1 s. Rigoureusement, le temps de réponse du photocourant, lié au temps de transit des charges dans l'échantillon, dépend de l'épaisseur du film et de la vitesse des porteurs (donc aussi du champ appliqué). Les épaisseurs des films variant de 1 à 3  $\mu\text{m}$  et les mobilités les plus faibles mesurées étant de l'ordre de  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , les temps de réponse les plus longs pour un champ appliqué de 10  $\text{V}/\mu\text{m}$  seront de l'ordre de 0,3 s. Pour cette raison, lors des mesures avec la détection synchrone, la fréquence de modulation est choisie de l'ordre de 5 Hz. Si l'on se réfère à une modélisation simplifiée mise en oeuvre par Marc et al.<sup>[Marc 96]</sup>, on peut, moyennant quelques hypothèses simplificatrices, déduire des courbes de la figure 4, la mobilité des porteurs:

Si  $g_0$  est le taux de photogénération (supposé constant dans tout le film),  $v_0$  la vitesse moyenne des trous (on suppose que seuls les trous sont mobiles) et  $s$  la probabilité de piégeage par

unité de temps ( $1/s$  est le temps mis par un trou pour être piégé ou recombiné), on montre que la densité de courant,  $J$ , s'écrit<sup>[Marc 96]</sup>:

$$J(t) = \frac{e g_0 L}{(s\tau)^2} \begin{cases} s\tau - 1 + e^{-st}(1 - s\tau + st) & \text{si } t < \tau \\ s\tau - 1 + e^{-st} & \text{si } t > \tau \end{cases} \quad [6]$$

où  $\tau = L/v_0$  est le temps de transit des trous sur l'épaisseur  $L$  de l'échantillon. Dans le cas du film de MM52/SiK=1/5, un ajustement de la courbe  $\log(J)$ - $\log(t)$  avec formule [6] permet d'en déduire  $\tau$  puis  $\mu$  par la relation :  $\mu = L/\tau E_{app}$ . On trouve  $\mu \approx 8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ , valeur proche de celle déduite par la technique du temps de vol (cf. paragraphe suivant,  $\mu \approx 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V/s}$  extrapolée à  $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) pour l'échantillon de SiK/TNF.



La caractérisation des propriétés de photogénération passe non seulement par l'étude de la réponse temporelle du photocourant mais aussi l'analyse de sa dépendance en fonction du champ appliqué et de l'intensité lumineuse. Les études exhaustives menées sur les semi-conducteurs ont débouché sur les modèles des bandes d'énergie (bande de valence et de conduction). Pour les matériaux polymères isolants, ces modèles doivent être complétés par une distribution quasi continue de niveaux d'énergie dans la bande interdite caractérisant des défauts liés principalement aux nombreuses impuretés chimiques et structurales. Les modèles énoncés permettent d'expliquer les lois de dépendance du photocourant,  $i_{ph}$ , en fonction de l'intensité lumineuse,  $I$ , de type

$i_{ph} \propto I^\alpha$ , où  $\alpha$  est un paramètre pouvant prendre des valeurs expérimentalement comprises entre 0 et 2.

La détermination de  $\alpha$  ainsi que de la dépendance du temps de réponse vis-à-vis de  $I$  permet de proposer une description énergétique (niveaux de piège ou de centre recombinants) du matériau<sup>[Rose 66]</sup>.

### 2.1.2. Mesure de la mobilité: expérience de temps de vol.

L'expérience précédente permet de se faire une idée du nombre,  $N$ , de porteurs libres collectés aux électrodes dans le matériau mais pas de la façon dont ceux-ci atteignent ces électrodes. En d'autres termes, si l'on exprime  $i_{ph}$  sous la forme,  $i_{ph} = eN/\tau$ , où  $\tau$  est le temps de transit de ces porteurs pour atteindre l'électrode collectrice, l'expérience précédente ne délivre que le paramètre  $N/\tau$ . La détermination de la vitesse,  $v$ , de ces porteurs permet de déterminer  $\tau$  via la relation:  $\tau = L/v$ , où  $L$  est la longueur de migration des porteurs. En supposant que le film a un comportement ohmique (contacts bloquants) et en négligeant la diffusion thermique des porteurs,  $v$  est liée à la mobilité  $\mu$  des porteurs par la relation suivante :

$$v = \mu E_{app} = L / \tau. \quad [7]$$

#### 2.1.2.1. Montage expérimental

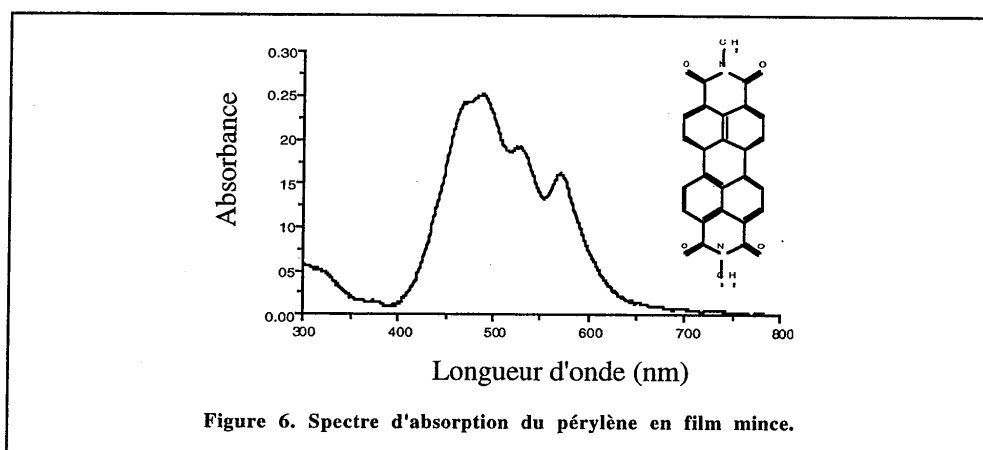
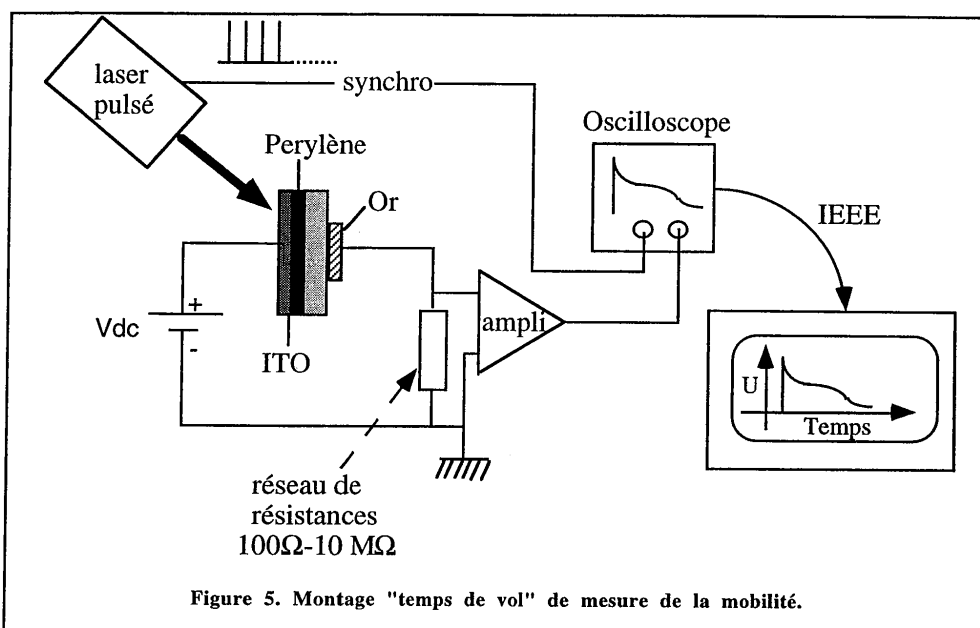
Le principe du montage permettant la mesure de la mobilité est décrit sur la figure 5. Le but est de mesurer le temps  $\tau$ , mis par des porteurs de charges pour transiter d'une électrode à l'autre dans le film, d'où la dénomination "temps de vol". La mobilité des porteurs s'extrait alors de la relation [7]:

$$\mu = \frac{L}{E_{app} \tau}. \quad [8]$$

Pour injecter des porteurs dans le film photoconducteur, une couche mince (50 nm) de pérylène, à forte efficacité de photogénération et fortement absorbante à la longueur d'onde du faisceau laser incident (cf. figure 6), 532 nm, est déposée entre le film et l'ITO. La photogénération a lieu sur une durée d'impulsion laser très courte (10 ns) par rapport aux temps de transit à mesurer. La polarité de la source de tension  $V_{dc}$ , sélectionne le type de porteurs qui traversent le film (les trous si  $V_{dc} > 0$ , les électrons si  $V_{dc} < 0$ ). Le courant est mesuré par la chute de tension qu'il produit aux bornes d'une résistance  $R$ . L'amplification du signal, parfois nécessaire, est réalisée grâce à un amplificateur à gain configurable (10-100-1000).

[Rose 66]

Photoconduction et problèmes annexes  
A. Rose, Monographie Dunod, ed. Dunod, 1966



Les conditions expérimentales permettant de mesurer la mobilité sont les suivantes :

- $\tau \gg RC$  : pour que le champ appliqué soit constant durant tout le temps de transit, il faut que le temps de réponse du circuit externe (de l'ordre de  $RC$ ,  $R$  étant la résistance de charge et  $C$  la capacité du film) soit négligeable devant le temps de transit. Par exemple, dans le cas courant où  $R=1 \text{ k}\Omega$  et  $C=0,5 \text{ nF}$ ,  $RC=0,5 \mu\text{s}$ , ce qui signifie que pour des temps supérieurs à  $5 \mu\text{s}$ , on peut considérer que la tension appliquée au film



est constante. Il faut donc adapter la résistance de charge  $R$ , au temps de transit à mesurer, d'où l'utilisation du réseau de résistances échelonnées entre  $100 \Omega$  et  $10 M\Omega$ . Cependant, le photocourant étant proportionnel à  $R$ , le choix de  $R$  résulte d'un compromis entre le niveau de signal et un faible transitoire RC,

- $\tau \ll \tau_{di}$  pour que les charges transitant ne soient pas évacuées dans le diélectrique. Cette condition est remplie sans problème pour des matériaux très isolants comme les nôtres. Par exemple, avec  $\epsilon_r \approx 3$  et une résistivité  $\rho \approx 10^{14} \Omega.m$ , on a  $\tau_{di} = \epsilon_r \epsilon_0 \rho \approx 3000$  s,
- $q_{ph} \ll CV$  : le nombre de charges aux bornes du film doit être faible devant le nombre de charges photogénérées pour que celles-ci ne perturbent pas le champ électrique à l'interface ITO/film.

Cette condition nécessite donc le contrôle de l'énergie du faisceau incident. Si l'on veut  $q_{ph} = CV/10$ , en assimilant le film à un condensateur plan, le champ appliqué doit respecter la condition suivante :

$$E_{app} > \frac{10\xi_a \eta \lambda}{1,24eS} \quad [9]$$

où  $S$  est la surface des électrodes,  $\eta$  le rendement de photogénération dans le pérylène,  $\xi_a$  l'énergie absorbée par le film de pérylène et  $\lambda$  la longueur d'onde d'illumination. Dans notre cas, avec  $S=0,125 \text{ cm}^2$ ,  $\lambda=532 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_r \approx 4$ ,  $\eta=0,7$ , et l'absorbance du pérylène égale à  $0,18$  (cf. figure 6), [9] devient :

$$E_{app} (\text{V} / \mu\text{m}) \geq 4,1\xi_i (\text{nJ}). \quad [10]$$

Si l'on cherche à balayer une gamme de champ électrique la plus grande possible ( $0-100 \text{ V}/\mu\text{m}$ ), l'énergie incidente  $\xi_i$  ne doit pas dépasser quelques nJ.

La figure 7 montre le cas où la condition [10] n'est pas respectée:  $\xi_i \approx 100 \text{ nJ}$ . La perturbation (i.e. diminution) du champ à l'interface perylène-film se traduit par une croissance puis passage par un maximum du photocourant. Les charges injectées à l'interface Perylène/Aluminium ont bien tendance à diminuer le champ en cet endroit. L'erreur commise sur la détermination de  $\tau$  dans un régime de champ électrique perturbé par charge d'espace peut cependant se déduire des travaux de Schwartz et al<sup>[Schwartz 65]</sup> qui montrent qu'une sous-estimation d'au plus 20% sur  $\tau$  est possible.

Le niveau de signal étant proportionnel au flux lumineux, lorsqu'on travaille à faible flux, il faut amplifier électroniquement le signal.

[Schwartz 65]

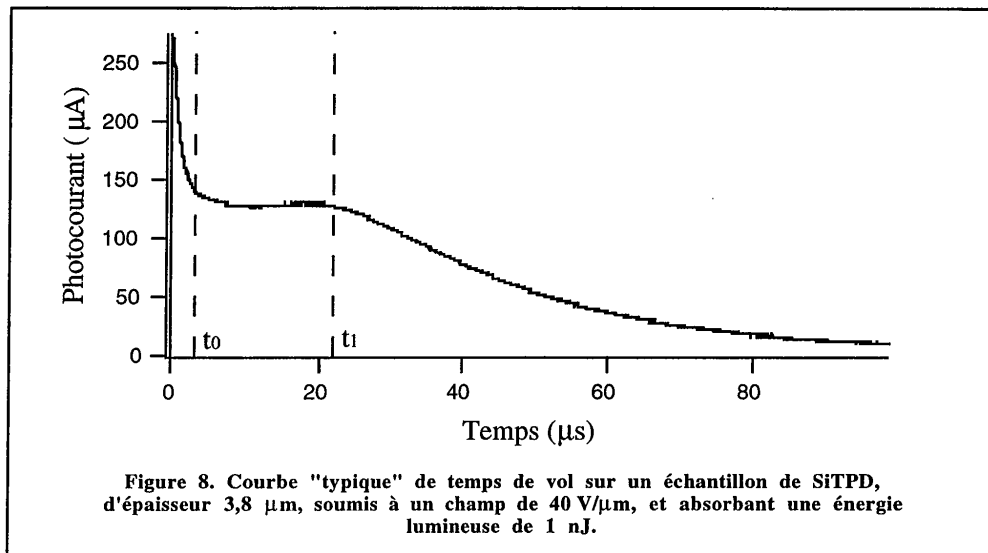
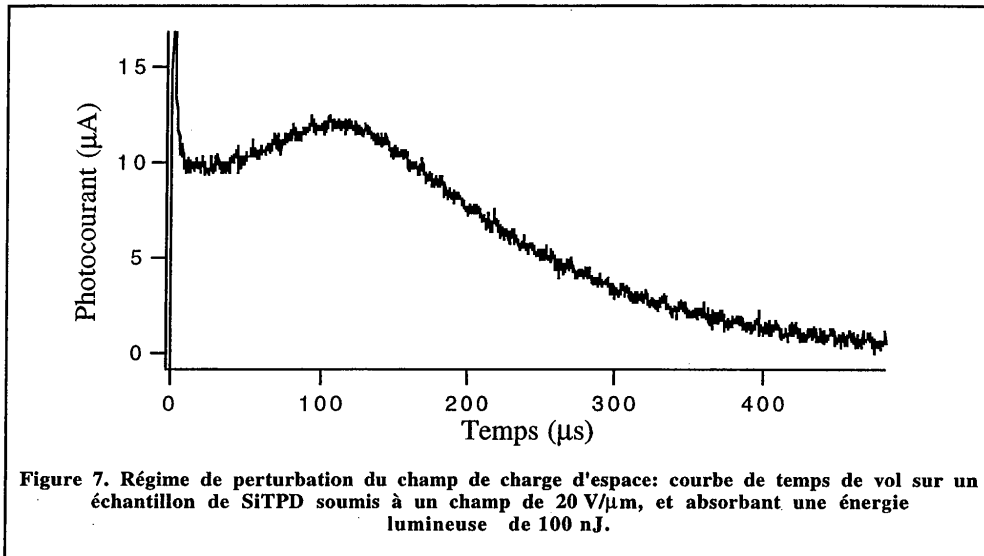
Photocurrents generated by intense flash illumination  
L.M. Schwartz and J.F. Horning, J. Phys. Chem. Solids 26 (1965), 1821

Enfin, on note que les contacts film-electrodes doivent être bloquants : malgré les forts champs électriques appliqués, les charges éventuelles injectées par les électrodes doivent rester négligeables par rapport aux charges photogénérées. Dans le cas contraire, le champ électrique à l'interface ITO/film est perturbé par ces charges d'espaces injectées ou, cas encore plus critique, par des courants de charge d'espace. Rigoureusement, il faut effectuer un relevé préalable de la caractéristique courant-tension de l'échantillon. Celui-ci, réalisé par Tony Dantas<sup>[Dantas 99]</sup> montre que le régime de champ limité par la charge d'espace n'est pas atteint pour des champs inférieurs à 100 V/ $\mu\text{m}$ .

La figure 8 montre une courbe "typique" de temps de vol, en régime de champ non perturbé, obtenue sur un film de SiTDP de 3,8  $\mu\text{m}$  polarisé positivement (mesure de la mobilité des trous) sous 150 V. On peut y distinguer trois régimes temporels séparés par les 2 traits pointillés:

- entre 0 et  $t_0$ , la décroissance du signal est sujette à diverses interprétations. C'est en tout cas un phénomène qui se produit à l'interface pérylène/aluminium. Il peut s'agir soit de piégeage d'une partie des charges photogénérées<sup>[Many 62]</sup>, soit d'une relaxation diélectrique<sup>[Pautmeir 89]</sup> de celles-ci, ou encore d'un effet de dispersion<sup>[Bässler 93]</sup>,
- entre  $t_0$  et  $t_1$ , un régime stationnaire s'établit, pendant lequel on peut considérer que la tension appliquée au film, de même que le courant le traversant, sont constants. Durant cette période une proportion importante des trous photogénérés dans le pérylène atteignent la contre-électrode d'or,
- à partir de  $t_1$ , la courbe présente une décroissance qui caractérise clairement la nature dispersive des mécanismes de transport<sup>[Tahmasbi 80]</sup>. En effet, si tous les trous transitant dans le film avaient la même mobilité, la courbe de temps de vol serait rectangulaire entre  $t=0$  et  $t=\tau$ . Sa lente décroissance dénote une dispersion de la vitesse des trous photo générés. Pour tenir compte de la dispersion des mobilités, différentes modélisations ont été proposées que nous exposerons au §2.2.2.

[Dantas 99] T. Dantas de Morais, F. Chaput, K. Lahli, J.P. Boilot, *Adv. Mater.*; 11(2), 1999, 107  
 [Many 62] Theory of transient space-charged limited current in solids in the presence of trapping  
 A. Many and G. Rakavy, *Phys. Rev.* 6 (126) 1962, 1980  
 [Pautmeir 89] L. Pautmeier, R. Richert, and H. Bässler  
*Philos. Mag. Lett.* 59 (1989), 325  
 [Bässler 93] Charge transport in disordered organic photoconductors  
 H. Bässler, *Phys. stat. sol. (b)* 175 (15) 1993, 15  
 [Tahmasbi 80] Transit pulse dispersion in PVK  
 A.R. Tahmasbi and J. Hirsch, *Sol. Stat. Comm.* 34 (1980), 75



## 2.2. Ajustement des courbes de temps de vol. Choix du modèle

Différents modèles ont été proposés pour déterminer un jeu de paramètres régissant la dispersion des temps de transit. Du point de vue microscopique, cette dispersion s'explique par l'arrangement plus ou moins désordonné des unités de transport de charge.

Pour l'ensemble des modèles, on considère que le transport de trous s'effectue par sauts d'une unité de transport à l'autre. Etudiant la mobilité des trous dans le PVK, Montroll et Scher introduisent une fonction de distribution,  $\Phi$ , caractérisant la dispersion du temps mis par un trou pour sauter d'une unité à l'autre<sup>[Sher 75]</sup>. Cette fonction de distribution statistique, pour être dispersive, doit posséder des moments infinis. Constatant qu'empiriquement, les transitoires de courant respectent, dans de larges intervalles de temps, une loi dite "universelle" :

$$\begin{cases} i(t) \propto t^{\alpha-1} & \text{pour } t < \tau \\ i(t) \propto t^{\beta-1} & \text{pour } t > \tau \end{cases} \quad [11]$$

avec  $0 < \alpha < 1$  et  $\beta < 0$ , ces auteurs suggèrent  $\Phi$  de la forme  $t^{-(1+\alpha)}$ , et montrent que dans ces conditions la relation [11] est vérifiée avec  $\beta = -\alpha$ . Malheureusement, nombre de signaux de temps de vol ne respectent pas cette loi, notamment pour ce qui concerne la dépendance de  $\alpha$  en fonction de la température et du champ appliqué<sup>[Van de Auweraer 94]</sup>.

Si l'on adopte la formule [11], la détermination du temps de vol,  $\tau$ , peut s'effectuer graphiquement en déterminant l'intersection des courbes  $\log(i)$  en fonction de  $\log(t)$  dans chaque domaine temporel défini par [11] (cf figure 9). La précision de la méthode est cependant fortement sujette à caution dans la mesure où les zones de linéarité sont choisies empiriquement sur des intervalles très réduits.

Un modèle analytique plus heuristique fut proposé par Scott et al<sup>[Scott 92]</sup> pour ajuster le signal de temps de vol tout en cherchant à améliorer la précision de la mesure. La fonction d'ajustement utilisée est :

$$i(t) = At^{\alpha-1} \left[ 1 - \int_0^t \frac{1}{\sigma_1 t'^2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(1/t' - 1/t_0)^2}{2\sigma_1^2}\right) dt' \right] \quad [12]$$

où  $t_0$  est le temps de transit moyen (ou le plus probable) et  $\sigma_1 = \sqrt{\langle (1/t - 1/t_0)^2 \rangle}$ , écart quadratique de  $1/t$  vis-à-vis de  $1/t_0$ . La formule [12] résulte de la mise en oeuvre d'une statistique des temps de transit de type gaussienne (le terme sous l'intégrale peut s'écrire  $p_t(t')dt'$ , ou  $p_t(t')$  est la probabilité qu'un porteur arrive à l'électrode d'or entre  $t'$  et  $t'+dt'$ ). Il est à noter dans le cas d'une forte dispersion (i.e.  $1/\sigma_1$  grand devant  $t_0$ ), l'expression [12] se simplifie en [13] :

$$i(t) = At^{\alpha-1} \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{1/t_0}{\sigma_1 \sqrt{2}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{1/t' - 1/t_0}{\sigma_1 \sqrt{2}}\right) \right] \quad [13]$$

[Sher 75]

Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids  
H. Scher and E.W. Montroll, Phys. Rev. B 12 (1975), 2455

[Van de Auweraer 94]

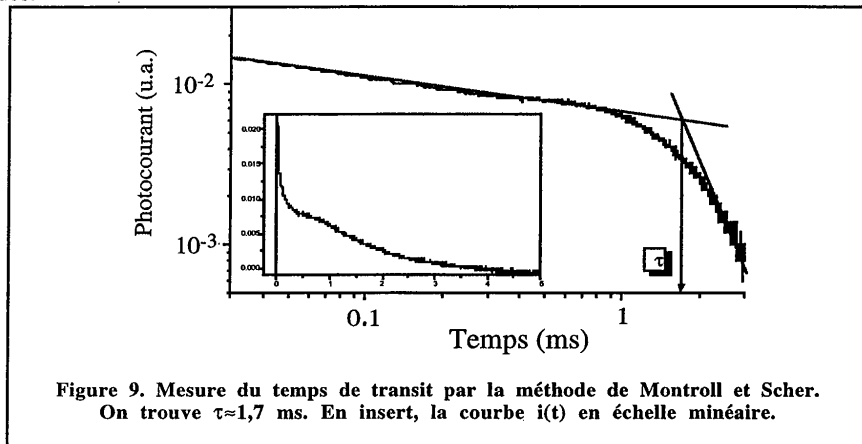
Disorder in charge transport in doped polymers  
M. Van der Auweraer, F.C. De Schryver, P.M. Borsenberger, and H. Büssler, Adv. Mater. 6 (3) 1994, 199

[Scott 92]

(1) Mean mobilities of charge carriers in disordered media  
J.C. Scott, L. Th. Pautmeier, and L.B. Schein, Phys. Rev. B 46 (13) 1992, 8603  
(2) Photoconductivity studies of photorefractive polymers  
J.C. Scott, L.T. Pautmeier, and W.E. Moerner, J. Opt. Soc. Am. B 9 (11) 1992, 2059

où erf est la fonction d'erreur.

La figure 10 montre l'ajustement réalisé sur le même signal de temps de vol de la figure 8 à l'aide de la formule [13]. On remarque que le temps de transit moyen  $t_0=1,82$  ms mesuré est légèrement supérieur au temps de vol  $\tau=1,7$  ms obtenu par la méthode de Montroll et Scher, ce qui physiquement s'explique par le fait que  $\tau$  correspond au temps de transit des porteurs les plus rapides.



Enfin, une méthode numérique de simulation de type Monte-Carlo plus proche de la réalité physique a été mise en oeuvre par Bassler et al<sup>[Bässler 93]</sup>. Bien que ne l'ayant pas utilisée, nous en donnons la démarche car elle permet d'appréhender les paramètres physiques décrivant le mécanisme de transport de trous.

Un maillage à deux dimensions d'un échantillon est réalisé par un réseau de sites de "saut" (hopping sites) dont la dispersion en énergie est supposée gaussienne :

$$Q(\epsilon) = \sqrt{2\pi\sigma^2} \exp(-\epsilon^2 / 2\sigma^2) \quad [14]$$

$\sigma$  est le paramètre qui caractérise la nature dispersive du milieu ( $\sigma=0$  si le milieu n'est pas dispersif).

Les différents trajets aléatoires des porteurs pour sauter d'un site  $i$  à un site  $j$  sont calculés par rapport à une probabilité de saut  $v_{ij}$ , de type:

[Bässler 93]

Charge transport in disordered organic photoconductors  
H. Bässler, Phys. stat. sol. (b) 175 (15) 1993, 15

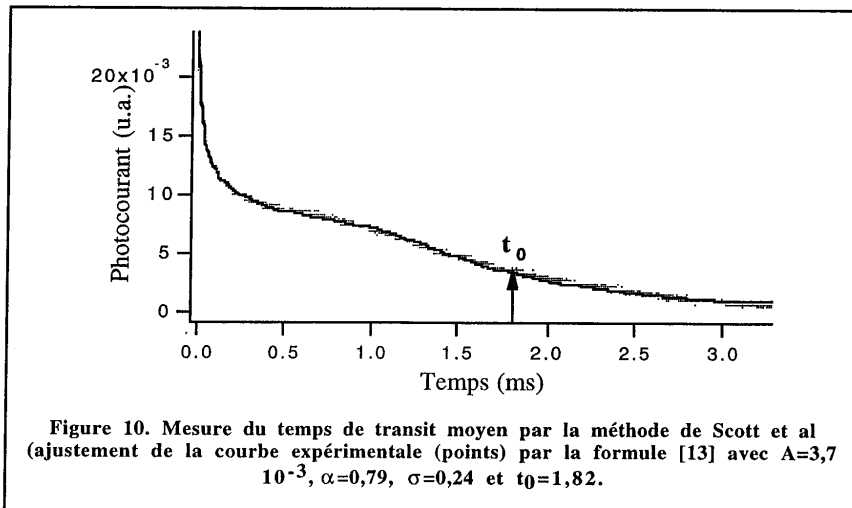
$$v_{ij} = v_0 \exp(-\gamma |r_{ij}|) \begin{cases} 1 & \text{si } \epsilon_j < \epsilon_i \\ \exp(-(\epsilon_j - \epsilon_i) / k_B T + eE_{loc}(x_j - x_i) / k_B T) & \text{si } \epsilon_j \geq \epsilon_i \end{cases} \quad [15]$$

où  $r_{ij}$  est la distance d'un site à l'autre,  $x_i$  et  $\epsilon_i$  l'énergie et l'abscisse du site  $i$ . Dans [15], le terme comportant le champ électrique local,  $E_{loc}$ , induit une direction préférentielle de déplacement des porteurs dans la direction (Ox) du champ local.

Le déplacement d'une tranche d'une centaine de porteurs est ainsi suivie le long de l'axe Ox sachant que la distribution en énergie des sites est réactualisée aléatoirement à l'issue d'un saut de l'ensemble des porteurs de la tranche.

Cette méthode ne nécessite qu'un seul paramètre d'ajustement,  $\sigma$ . La distance inter-sites peut être évaluée dans un modèle simple de particules sphériques mais pour tenir compte de la non sphéricité et donc de l'orientation relative des sites, un coefficient de "recouvrement" inter-sites,  $\Gamma_{ij}$ , sujet à une distribution elle aussi gaussienne est introduit dans le modèle.

Il est clair que rigoureusement, les distributions  $\Gamma_{ij}$  et  $Q(\epsilon)$  relèvent d'une analyse microscopique du milieu (forme des molécules, potentiel d'interaction entre deux orbitales moléculaires,...etc) qui n'est pas simple à mener. Le choix de distributions gaussiennes est cependant classique pour un milieu désordonné.



Nous avons choisi la méthode de Scott et al pour sa forme analytique et la facilité d'ajustement des courbes expérimentales (3 paramètres d'ajustement relativement indépendants :  $A$ ,  $\alpha$  et  $t_0$ ). L'ajustement est donc réalisé à l'aide des formules [12] ou [13]. Le degré de dispersion est paramétré à la fois par  $\alpha$  et  $\sigma$  et le temps de vol moyen est  $t_0$ . On en déduit une mobilité moyenne par la formule [8] (en remplaçant  $\tau$  par  $t_0$ ).

### 2.3. Photoconduction dans les films minces sol-gel

À ma connaissance, aucune étude n'avait été menée sur les propriétés de photoconduction de films minces sol-gel. En s'appuyant cependant sur celles réalisées avec des films polymères organiques, différents précurseurs photoconducteurs ont été élaborés. Le problème a été de tenir compte de la spécificité de la matrice inorganique pour optimiser les propriétés de photoconduction des matériaux.

#### 2.3.1 Problématique

Si l'obtention du complexe à transfert de charge ne pose guère de problème dans les matériaux sol-gel, il n'en va pas de même des propriétés de mobilité des porteurs intimement liées à la structure de la matrice, c'est-à-dire à l'organisation cohérente des molécules à transferts de charge. Par exemple, dans le PVK, le transfert n'est efficace que si le recouvrement des orbitales moléculaires des unités carbazole est possible. Cette propriété est facilitée par le fait que ces unités sont incorporées dans la chaîne principale<sup>[Gill 72]</sup>. De même, dans les polysiloxanes, la linéarité des chaînes silicées autorise de fortes interactions entre les unités carbazoles<sup>[Goldie 93]</sup>. Dans les films sol-gel, la réticulation ayant lieu dans les trois dimensions de l'espace, la probabilité que deux unités carbazoles adjacentes soient orthogonales et n'interagissent pas est plus forte que dans le PVK. L'optimisation des propriétés de transport de charge passe donc par la compatibilité de ces trois choix :

- choix de l'unité de transport,
- choix du précurseur (blocage d'une ou deux pattes du précurseur silane),
- choix du taux de condensation.

Il reste ensuite à analyser l'effet de l'incorporation des molécules NL (nécessaire à l'effet photoréfractif) sur les propriétés de photoconduction, notamment l'influence de la concentration

[Gill 72]  
[Goldie 93]

J. Appl. Phys. 43 (1972), 5033  
Carrier mobility studies of carbazole modified polysiloxanes  
D.M. Goldie, A.R. Hepburn, J.M. Maud, and J.M. Marshall, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 236 (1993), 237

moléculaire et de la valeur du moment dipolaire de ces unités. Les travaux de Novikov et al ainsi que Bässler et al font aujourd'hui référence pour cette étude [Novikov 93, Novikov 94(2) Dieckmann 93].

La loi de dépendance de la mobilité vis-à-vis de la température n'ayant pas été établie, il n'est donc pas question ici de valider, pour la seule température ambiante, un comportement de type Poole-Frenkel :

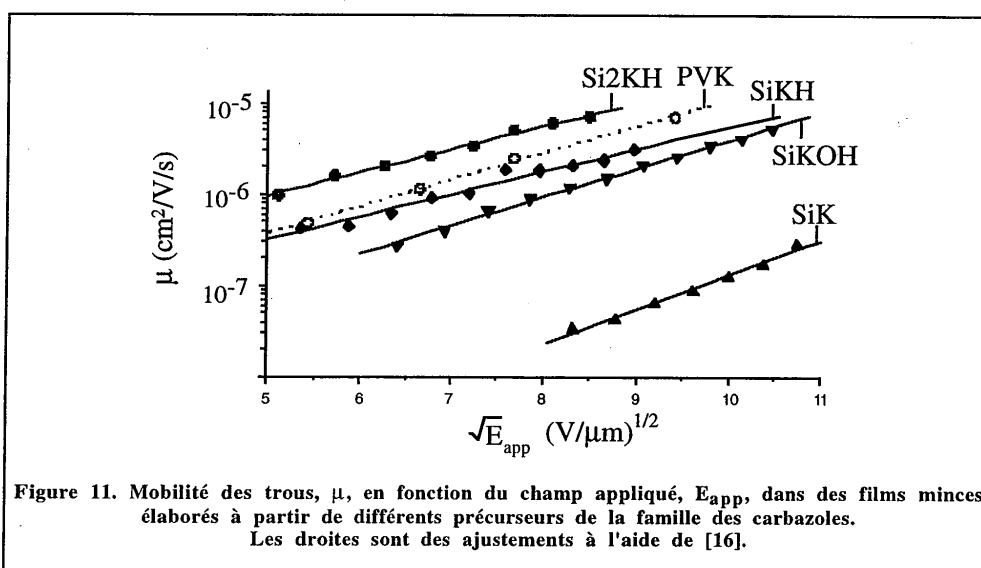
$$\mu = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{E_{app}}) \quad [16]$$

où  $\mu_0$  et  $\beta$  sont des paramètres liés au mécanisme de transport (dans le formalisme de Pool-Frenkel,  $\beta$  est une constante proportionnelle à  $(T/\epsilon)^{0.5}$ ).

Nous avons cependant utilisé la formule [16] pour ajuster les courbes  $\mu$  en fonction de  $E_{app}$  dans la mesure où cette loi est vérifiée pour l'ensemble des photoconducteurs testés.

### 2.3.2. Optimisation de l'unité de transport de charge dans les films minces sol-gel

La figure 11 présente les mobilités en fonction du champ appliqué obtenues pour différents précurseurs de type Si-K ainsi que celle du PVK pour référence.



- [Novikov 93] Field dependence of charge mobility in polymer matrices. Monte Carlo simulation of the escape of a charge carrier from dipole trap  
S.V. Novikov and A.V. Vannikov, Chem. Phys, 169 (1993), 21
- [Novikov 94 (2)] Dipole trap model and concentration dependence of charge carrier mobility in disordered organic matrices  
S.V. Novikov and A.V. Vannikov, Chem. Phys, 187 (1994), 289
- [Dieckmann 93] An assessment of the role of dipoles on the density-of-states function of disordered molecular solids  
A. Dieckmann, H. Bässler and P.M. Borsenberger, J. Chem. Phys. 99 (10) 1993, 8136



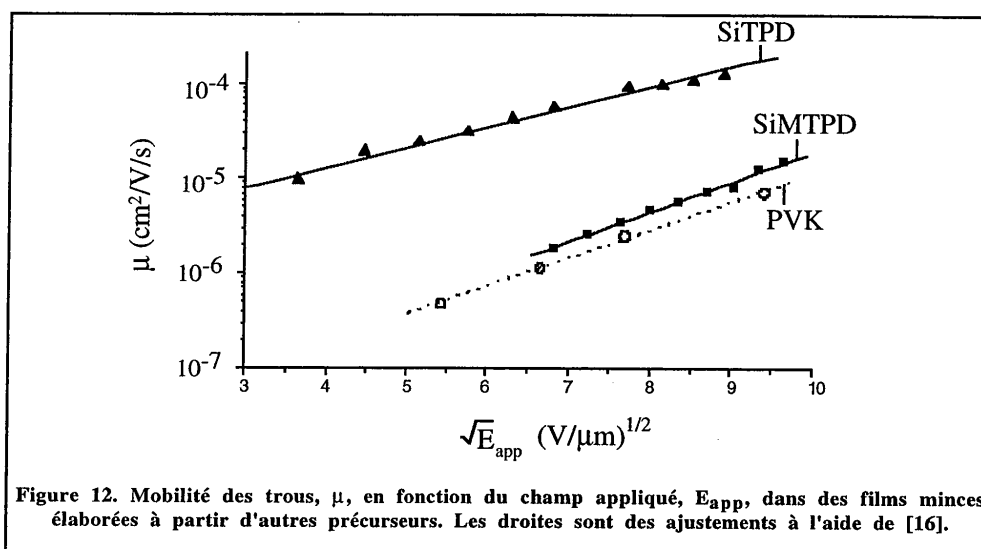


Figure 12. Mobilité des trous,  $\mu$ , en fonction du champ appliqué,  $E_{app}$ , dans des films minces élaborées à partir d'autres précurseurs. Les droites sont des ajustements à l'aide de [16].

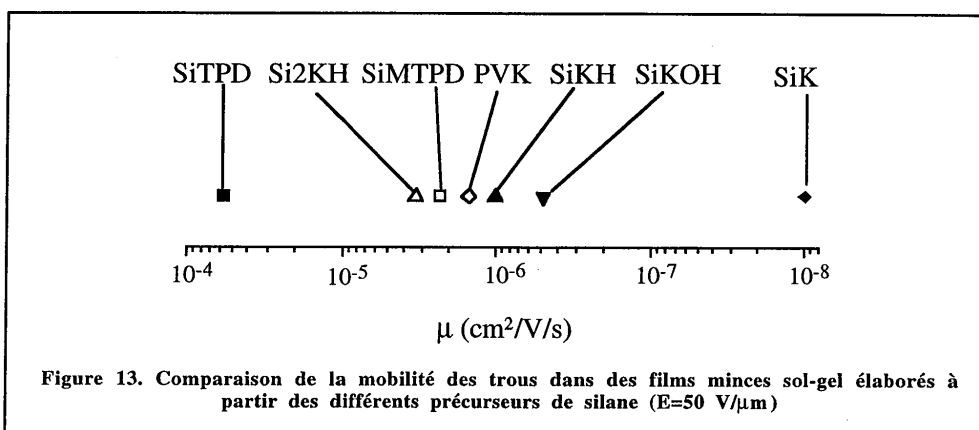
On constate amèrement que la mobilité du SiK est de plus d'un ordre de grandeur inférieure à celle du PVK. Plusieurs explications ont été proposées :

- la première est le caractère fortement électro-accepteur du groupement C=O qui joue alors le rôle de piège pour les trous. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation de la mobilité lorsque dans un premier temps on éloigne ce groupement de l'unité carbazole (SiKOH) puis qu'on le supprime (SiKH). Les mobilités obtenues deviennent alors proches de celles du PVK,
- la deuxième explication est liée à l'agencement tridimensionnel des précurseurs. Pour palier à ce problème on bloque un des deux groupements Si-O du précurseur de SiKH par un groupement méthyle non hydrolysant. Avec le précurseur obtenu (Si2KH), on obtient alors une mobilité supérieure à celle du PVK. On peut donc supposer que la condensation entre unités carbazoles pour Si2KH conduit à la formation de chaînes polymères linéaires, ce qui n'est pas le cas pour SiKH et SiKOH.

En vue d'améliorer encore la mobilité, le choix d'une unité de transport plus efficace s'imposait. Les excellents résultats obtenus en polymère organique avec la molécule de TriPhénylamine nous ont poussés à utiliser un précurseur de silane fonctionnalisé avec la TPD. Les travaux de Tony Dantas<sup>[Dantas 00]</sup> sur des films sol-gel électroluminescents nous ont permis de disposer des précurseurs SiMTPD et SiTPD (cf chapitre I, figure 14).

Le SiMTPD comprend la moitié d'une unité TPD. Le matériau contenant du SiMTPD est d'un ordre de grandeur moins mobile que le SiTPD (cf. figure 8). Par ailleurs, les mobilités obtenues avec le SiTPD s'approchent de celle obtenue dans les polymères organiques ( $6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V/s}$  contre environ  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V/s}$  dans une matrice de polycarbonate à  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ <sup>[Pai 84]</sup>).

En conclusion, comme le montre le graphique des mobilités comparées de la figure 13, l'agent de transport intrinsèquement le plus efficace jusqu'ici est le SiTPD. Il reste cependant de larges perspectives d'amélioration du matériau notamment en ce qui concerne l'optimisation de la concentration en précurseurs dont l'influence sur la mobilité a été soulignée par Gill<sup>[Gill 72]</sup>.



### 2.3.3. Influence du chromophore NL sur la mobilité.

Les résultats probants obtenus avec les précurseurs SiTPD sont un pas essentiel mais encore largement insuffisant sur la voie de l'élaboration de films photoréfractifs. Car encore faudrait-il que le matériau conserve ses bonnes propriétés de conduction lorsqu'on y insère les chromophores NL. Or les travaux de Bassler et al<sup>[Bässler 93]</sup>, Novikov et al<sup>[Novikov 94(1,2), Novikov 93]</sup>, Yuh et al<sup>[Yuh 87]</sup>, ainsi que Kanemitsu et al<sup>[Kanemitsu 92 (1,2)]</sup> montrent que la mobilité peut s'écrouler dramatiquement

- [Pai 84] Trap-controlled hopping transport  
D.M. Pai, J.F. Yanus, and M. Stolka, *J. Phys. Chem.* 88 (1984), 4714
- [Gill 72] *J. Appl. Phys.* 43 (1972), 5033
- [Bässler 93] Charge transport in disordered organic photoconductors  
H. Bässler, *Phys. stat. sol. (b)* 175 (15) 1993, 15
- [Novikov 94] (1) Concentration dependence of charge mobility in disordered organic matrices. Comparison of a small polaron hopping model with a dipole trap model  
S.V. Novikov and A.V. Vannikov, *Chem. Phys. Lett.* 224 (1994), 501  
(2) Dipole trap model and concentration dependence of charge carrier mobility in disordered organic matrices  
S.V. Novikov and A.V. Vannikov, *Chem. Phys.* 187 (1994), 289
- [Novikov 93] Field dependence of charge mobility in polymer matrices. Monte Carlo simulation of the escape of a charge carrier from dipole trap  
S.V. Novikov and A.V. Vannikov, *Chem. Phys.* 169 (1993), 21
- [Yuh 87] Single-trap-controlled transient hopping process in molecularly doped polymers  
H.-J. Yuh, D. Abramsohn, and M. Stolka, *Phil. Mag. Lett.* 55 (6) 1987, 277
- [Kanemitsu 92] (1) Microscopic nature of charge transport in molecularly doped polymers: effect of the charge distribution in dopant molecules on the hole drift mobility  
Y. Kanemitsu and Y. Sugimoto, *Phys. Rev. B* 46 (21) 1992, 14182  
(2) Hopping charge transport in molecularly doped polymers: polymer matrix dependence of the hole drift mobility  
Y. Kanemitsu, *J. Appl. Phys.* 71 (6) 1992, 3003

lorsque la polarité du milieu augmente, que cela soit celle de l'unité de transport, celle de l'unité NL ou celle de la matrice. On conçoit assez facilement que des dipôles microscopiques agissent comme des pièges à charges, notamment en modifiant le champ électrique local ou en interagissant directement avec les charges. Les expériences de temps de vol réalisées sur des films DR1/SiK=1/10 et DR1/SiK=1/5 ont confirmé la diminution de la mobilité des porteurs. De fait, les mobilités n'ont pu être mesurées car inférieures au seuil de détection de l'expérience ( $< 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/V/s). Pour cette même raison, aucune donnée n'a pu être tirée des matériaux polarisés mais on peut s'appuyer sur les travaux de Yu et al réalisés sur un polymère organique polarisé par Corona qui montrent que la mobilité diminue lorsque  $E_{app}$  augmente en ayant la même polarité que le champ de polarisation [Yu 95, Wang 98]. Ces travaux ont conduit à l'hypothèse de l'existence d'un champ interne dans le matériau polarisé sur laquelle nous reviendrons au §2.3.3.2.

Il est à noter qu'une analyse quantitative pourra être menée sur le sujet en utilisant un meilleur conducteur, type TPD ou SiKH.

### 2.3.4. Photogénération dans les films sol-gel.

#### 2.3.4.1. SiK/TNF

La photosensibilisation des films sol-gel s'inspire là encore des travaux effectués sur des polymères organiques. L'idée est soit de créer un complexe à transfert de charge avec l'unité de transport soit de doper le matériau avec une molécule connue pour ses bonnes propriétés de photosensibilité dans une gamme de longueur d'onde donnée. Par exemple, lorsque l'unité de transport est le carbazole, l'ajout en faible quantité d'un groupement électro-accepteur, la TriniTroFluorénone (TNF, figure 14) permet de créer un complexe à transfert de charge dont la bande d'absorption est décalée vers les longueurs d'onde plus élevées que celle du carbazole. De cette façon, on photosensibilise le matériau jusque dans le rouge (i.e. en dehors de la bande d'absorption du DR1).

Les figures 15a et 15b montrent la correspondance existant entre le spectre d'absorption et la photosensibilité d'un film de SiK/TNF=1/1,4% à 60 V/μm. D'après les formules [2] et [3], et si  $P_a$  est la puissance optique absorbée par le complexe à transfert de charge, on devrait avoir :  $S_{ph} = \lambda / (1,24E_{app})$ . Comme  $S_{ph}$  varie d'environ deux décades entre 457 et 633 nm alors que l'absorption n'en varie que d'une, on en déduit que l'absorption du complexe diminue beaucoup plus vite que celle du SiK/TNF lorsqu'on s'éloigne vers le rouge. Les rendements de collection qu'on calcule avec la formule [1] sont très faibles ( $\eta$  entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5}$ ) comparés à ceux obtenus

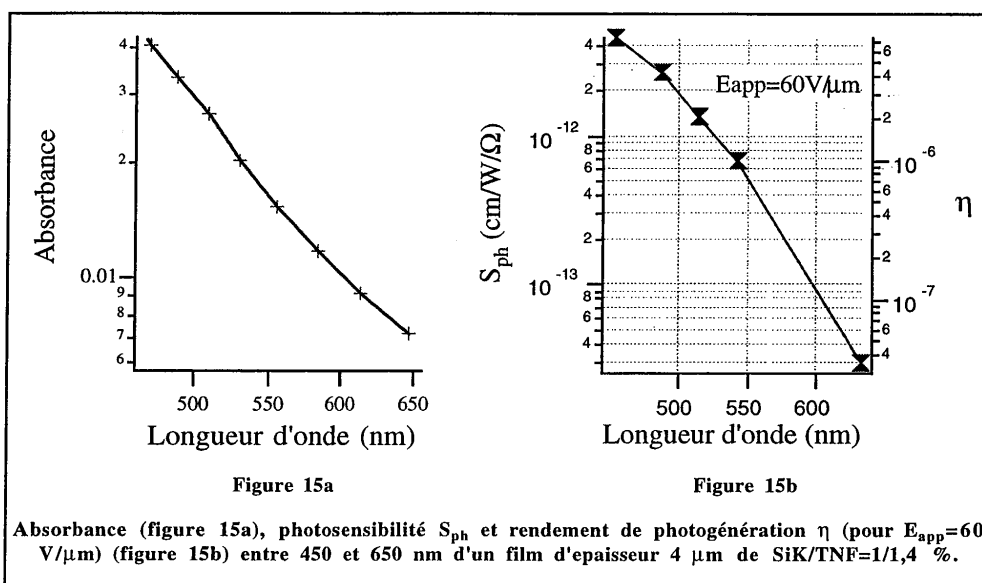
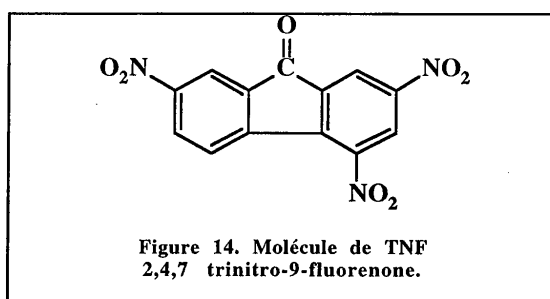
[Yu 95]

Detailed studies on a new conjugated photorefractive polymer  
L.P. Yu, Y.M. Chen, and W.K. Chan, J. Phys. Chem. 99 (1995), 2797

[Wang 98]

Effect of local electric field on photogeneration efficiency in a photorefractive polymer  
L. Wang, Q.W. Wang, and L. Yu, Appl. Phys. Lett. 73 (18) 1998, 2546

avec le PVK/TNF ( $\eta \approx 10^{-2}$  à  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$  et  $550 \text{ nm}$  [Meltz 72]). Ceci peut s'expliquer par un taux de piégeage  $c$ , beaucoup plus important dans le SiK/TNF que dans le PVK/TNF. D'après la formule [6], le courant  $i_{ph}$  décroît selon une loi de type  $1/(c\tau)$  lorsque  $ct \gg 1$  (i.e. lorsque le temps de recombinaison ou de piégeage  $1/c$  est grand devant le temps de transit des porteurs). Le fait aussi que la mobilité du SiK soit d'au moins deux ordres de grandeur inférieure à celle du PVK (cf. paragraphe précédent, figure 13) tend à conforter cet argument.



La figure 16a montre la dépendance de la photosensibilité vis-à-vis du champ appliqué pour différentes longueurs d'onde. La figure 16b présente une version log-log de 16a dans une gamme de champ électrique appliqué allant de  $30 \text{ V}/\mu\text{m}$  à  $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ . On constate que, dans cette gamme, les

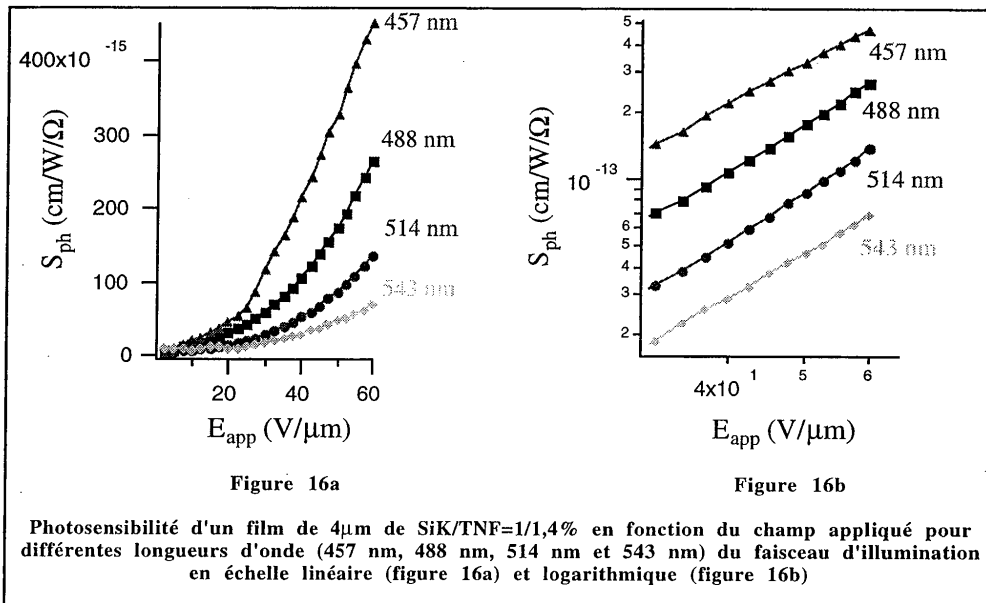
comportements des  $i_{ph}$ , quasi identiques, suivent une loi de type  $i_{ph} \propto (E_{app})^{1,88}$ . Si on se réfère aux travaux de P.J. Meltz [Meltz 72] sur du PVK/TNF et ceux de Twarowski [Twarowski 89] sur les cristaux PR qui s'appuient sur la théorie de Onsager [Onsager 38], le rendement quantique de photogénération,  $\eta_q$ , pour des forts champs appliqués, suit la loi :

$$\eta_q \propto E_{app}^m \quad [9]$$

où  $m$  est un coefficient qui varie à l'inverse du rayon de thermalisation  $r_0$  définissant la distance qui sépare l'électron de l'ion à l'issue d'une photo-ionisation (création d'une paire électron-trou). En appliquant cette théorie, on trouve  $r_0 \approx 2,6$  nm. La valeur trouvée par Meltz pour un rapport molaire TNF/PVK de 6% est de 2,5 nm. Si l'on compare  $r_0$  à  $r_c = 18$  nm, on comprend pourquoi la recombinaison est un mécanisme dominant lors du processus de photogénération dans les polymères. La théorie de Onsager prévoit pour  $\eta_q$  (calcul au premier ordre vis-à-vis du champ local  $E$ ) l'expression suivante [Batt 68] :

$$\eta_q = (\eta_q)_0 \exp(-r_c / r_0) (1 + E / 2E_c) \quad [10]$$

où  $(\eta_q)_0$  est le rendement quantique de création d'une paire électron-trou et  $E_c$  un champ électrique caractéristique donné par  $E_c = k_B T / (e r_c)$ .



[Meltz 72]

Photogeneration in Trinitrofluorenone-Poly(N-Vinylcarbazole)

P.J. Meltz, J. Chem. Phys. 4 (57) 1972, 1694

[Twarowski 89]

Geminate recombination in photorefractive crystal, A. Twarowski, J. Appl. Phys. 65 (7) 1989, 2833

[Onsager 38]

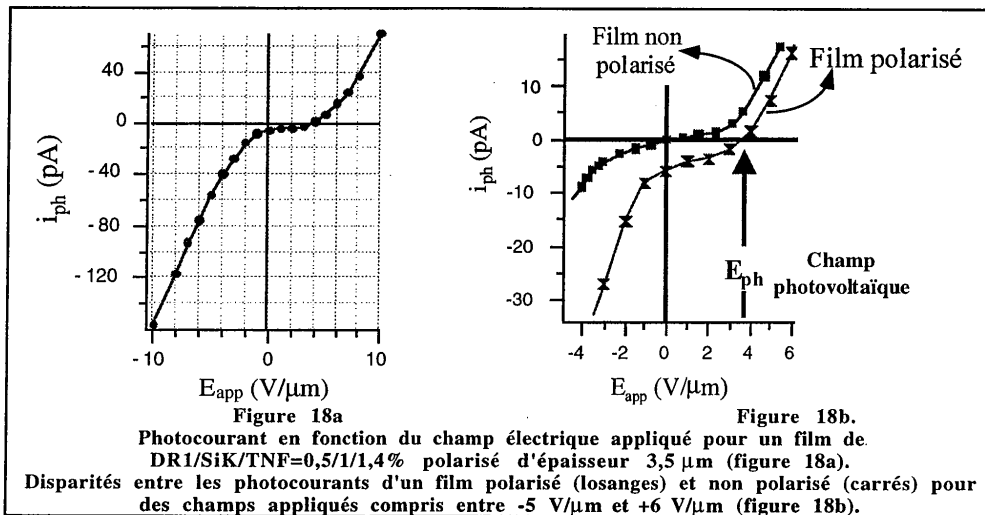
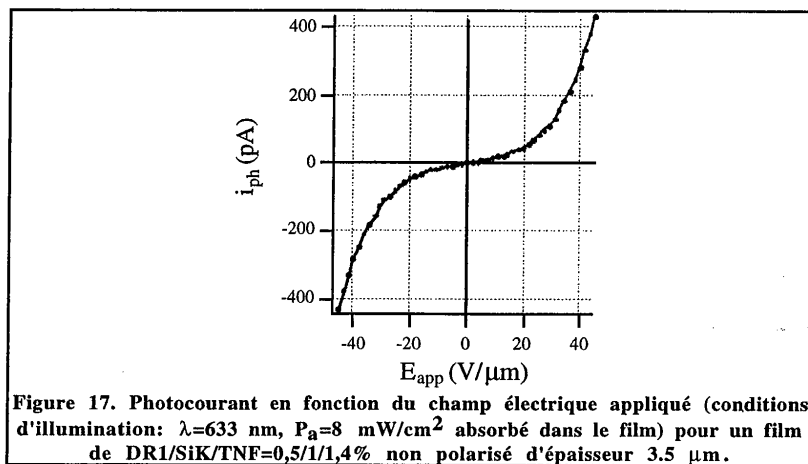
Initial recombination of ions, L. Onsager, Phys. Rev. 54 (1938), 554

[Batt 68]

R.H. Batt, C.L. Braun, and J.F. Horning, J. Chem. Phys. 49 (1968), 1967

## 2.3.4.2. DR1/SiK/TNF=0,5/1/1,4%

Gardant la même proportion SiK/TNF, il est intéressant d'analyser l'incidence de l'incorporation de l'unité NL, en l'occurrence le DR1, sur la photosensibilité du matériau, avant puis après que celui-ci ait été polarisé. Les figures 17 et 18a et 18b montrent la différence de comportement sur  $i_{ph}$  engendrée par la procédure de polarisation. Dans le cas du film non polarisé (figure 17),  $i_{ph}$  est fonction impaire du champ appliqué. Notons que ce résultat est aussi obtenu dans le cas d'un film de SiK/TNF. Par contre, dans le cas de l'échantillon polarisé (figures 18a et 18b), même si l'aspect symétrique de la courbe est conservé, celle-ci se trouve translatée d'une valeur d'environ -5 pA.



L'échantillon polarisé présente donc un effet photovoltaïque : l'absorption de lumière par l'échantillon permet de faire débiter un courant dans la résistance de charge sans avoir à appliquer de champ électrique (mode photovoltaïque de court-circuit). D'ordinaire, on caractérise un matériau photovoltaïque par son courant de court-circuit,  $I_{cc}$ , et sa tension en circuit ouvert,  $V_{co}$  (on peut aussi définir le champ photovoltaïque  $E_{ph}=V_{co}/e$ , où  $e$  est l'épaisseur du film, cf. figure 18b). Dans le cas du DR1/SiK/TNF polarisé, on a :  $I_{cc}=-5$  pA et  $V_{co}=12,25$  V ( $E_{ph}=3,5$  V/ $\mu$ m). Ces valeurs ne ressemblent pas à celle obtenues avec des matériaux photovoltaïques polymères<sup>[Minami 83, Yoshino 97, Gao 98]</sup>. Il faut cependant noter que les structures diffèrent, de même que l'origine de l'effet photovoltaïque.

Quant à cette dernière, deux hypothèses ont été proposées :

1) Hypothèse n°1

Par analogie avec l'effet photovoltaïque existant dans les cristaux non centro-symétrique (par exemple dans les ferroélectriques, BaTiO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>,...etc), l'effet photovoltaïque du film polymère peut provenir de l'anisotropie structurale du film polarisé<sup>[Fridkin 92]</sup>. Le courant PV,  $I_{cc}$ , dont la direction est gouvernée par la symétrie interne du matériau, peut être traité tensoriellement par la relation :

$$(I_{cc})_i = \left( \sum_{j,k} \delta_{ijk} e_j e_k \right) P_a \quad [11]$$

où  $\delta$  est un tenseur qui dépend de l'anisotropie du matériau et  $e$  le vecteur directeur de la polarisation du faisceau incident.  $\delta$  possède donc les mêmes propriétés que le tenseur d'hyperpolarisabilité,  $\beta$  de classe  $\infty$ mm, des polymères orientés. Pour les conditions expérimentales utilisées (i.e. polarisation perpendiculaire à la direction d'orientation des dipôles, Oz), le courant photovoltaïque dans la direction perpendiculaire aux électrodes de contact s'écrit :  $I_{cc} = \delta_{31} P_a$ . Un moyen de vérifier cette hypothèse et de déterminer le tenseur  $\delta$ , est de relever les variations de  $I_{cc}$  en fonction de l'angle d'incidence,  $\theta$ , du faisceau d'illumination par rapport à Oz (figure 19). Dans ces conditions, on a :  $I_{cc} = P_a \delta_{31} [1 + 2 \sin^2 \theta]$ . Cette expérience n'a pas encore été réalisée.

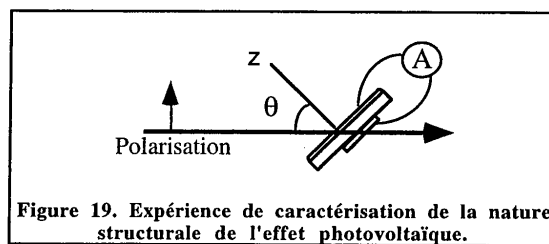


Figure 19. Expérience de caractérisation de la nature structurale de l'effet photovoltaïque.

[Minami 83]

Improvement of the performance of particulate phthalocyanine photovoltaic cells by the use of the polymer binders  
N. Minami, K. Sasaki, and K. Tsuda, J. Appl. Phys. 54 (11) 1983, 6764

[Yoshino 97]

Novel photovoltaic devices based on donor-acceptor molecular and conducting polymer systems  
K. Yoshino, K. Tada, A. Fujii, E.M. Conwell, and A.A. Zakhidov, IEEE Trans. Electron. Dev. 44 (8) 1997, 1315

[Gao 98]

Polymer p-i-n junction photovoltaic cells  
J. Gao, G. Yu, and A.J. Heeger, Adv. Mat. 10 (9) 1998, 692

[Fridkin 92]

The Photovoltaic and Photorefractive effects in Noncentrosymmetric Materials  
V.M. Fridkin and B.I. Sturman, Ferroelectricity and Related Phenomena, ed G.W. Taylor, Gordon and Breach Science Publishers, 1992

## 2) Hypothèse n°2

La technique Corona peut engendrer un piégeage des charges injectées aux interfaces film-air et film-ITO pendant la procédure de polarisation [Lavi 96, Yitzchaik 91]. Le suivi des spectres d'absorption pendant la polarisation révèle un décalage vers le rouge (effet Stark) permanent par rapport au spectre initial (cf. chapitre III) qui peut être lié à la rémanence de charges électrostatiques déposées pendant la procédure de polarisation et piégées en surface [Mortazzavi 89]. La figure 20 qui montre l'évolution du courant traversant le film préalablement polarisé Corona pendant une procédure de dépolarisation thermique étaye aussi cette hypothèse. Lorsque l'échantillon atteint la température de désorientation des dipôles, 80 °C (déterminée au chapitre III), un courant dipolaire est engendré qui correspond à la dérivée de la racine du signal de G.S.H. Pour des températures supérieures à 100 °C, alors que le matériau est redevenu centro-symétrique (i.e. G.S.H.=0), on voit naître un nouveau courant probablement lié au dépiégeage thermique des charges injectées dans le film pendant la procédure de polarisation.

Le signe du courant étant le même lors de l'annihilation des deux phénomènes de désorientation et de dépiégeage, on en déduit que les champs internes (champ de polarisation + champ de charge d'espace) qu'ils créent à l'issue de la polarisation peuvent s'additionner pour atteindre un champ de 3,5 V/ $\mu\text{m}$ .

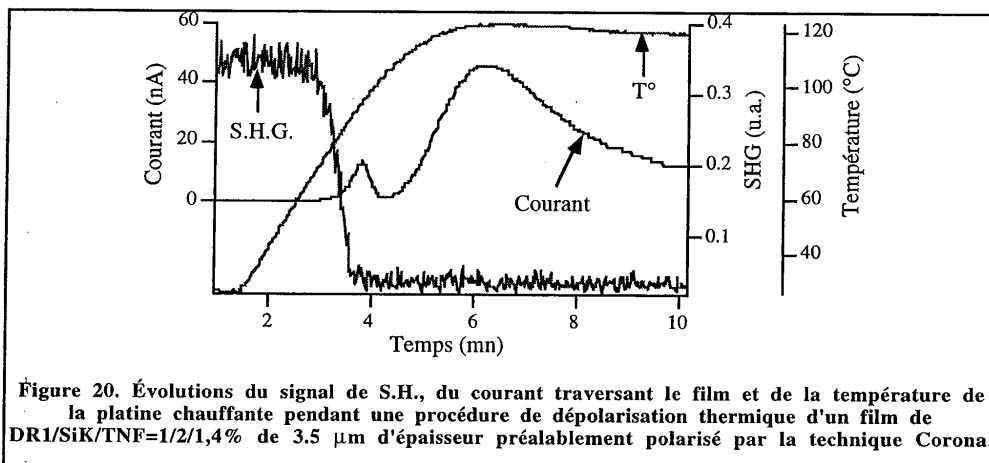


Figure 20. Évolutions du signal de S.H., du courant traversant le film et de la température de la platine chauffante pendant une procédure de dépolarisation thermique d'un film de DR1/SiK/TNF=1/2/1,4% de 3.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur préalablement polarisé par la technique Corona.

La figure 21 montre qu'il est aussi possible d'annihiler  $I_{cc}$  par excitation photonique dans la mesure où la longueur d'onde d'illumination est située dans la bande d'absorption du film. Comme

[Lavi 96]

Charge injection effects in dye containing copolymers for second harmonic generation

B. Lavi and G. Berkovic, *Nonlinear Optics* 16 (1996), 261

[Yitzchaik 91]

Charge injection asymmetry: A new route to strong optical nonlinearity in poled polymers

S. Yitzchaik, G. Berkovic, and V. Krongauz, *J. Appl. Phys.* 70 (7) 1991, 3949

[Mortazzavi 89]

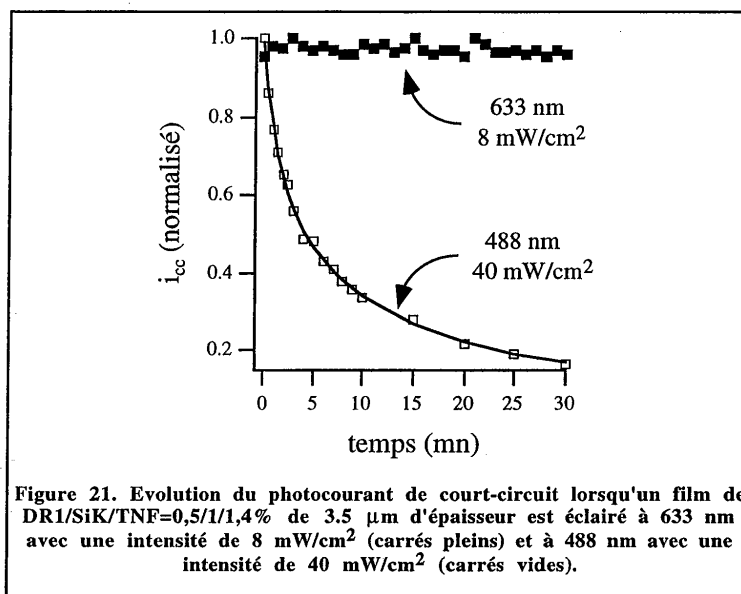
Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset

poling et elevated temperature

M.A. Mortazzavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am.* 6 (4) 1989, 733



la direction du faisceau d'illumination est perpendiculaire au plan du film, les processus de photoisomérisation ne peuvent détruire l'orientation des dipôles, le matériau reste donc non centrosymétrique après irradiation. On constate qu'avec une illumination à 488 nm (près du  $\lambda_{\max}$ ),  $I_{cc}$  décroît progressivement et de façon irréversible, ce qui n'est pas le cas avec une illumination à 633 nm au pied de la bande d'absorption. Il apparaît donc qu'un dépiégeage des charges injectées pendant la polarisation puisse se faire par absorption de photons. L'hypothèse n°2 semble donc être la plus plausible.



Pour achever de comparer les propriétés de photoconduction des films polarisés et non polarisés, l'analyse des dépendances du photocourant vis-à-vis d'une part du champ appliqué (figure 22a) dans la gamme 30 V/ $\mu\text{m}$ - 60 V/ $\mu\text{m}$  et d'autre part de l'intensité lumineuse (figure 22b) peut s'avérer riche en enseignement. D'après la figure 22a, pour l'échantillon non polarisé on a  $i_{ph} \propto E_{app}^3$  (i.e.  $r_0=1,7$  nm) alors que pour l'échantillon polarisé on a  $i_{ph} \propto E_{app}^{2,2}$  (i.e.  $r_0=2,3$  nm). On peut en déduire que l'incorporation du DR1 dans une matrice photoconductrice SiK/TNF ( $r_0=2,6$  nm) a pour effet de diminuer l'efficacité de photogénération mais que la polarisation du film améliore l'efficacité de photogénération du matériau DR1/SiK/TNF sans toutefois que celle-ci atteigne celle du SiK/TNF. Cet aspect bénéfique de la polarisation est évidemment corrélé à l'effet photovoltaïque.

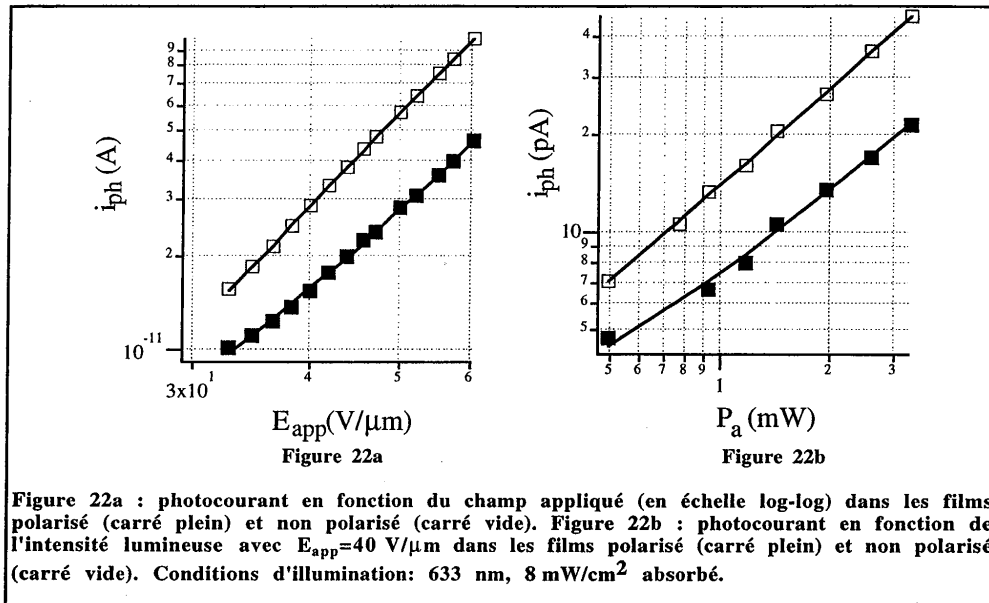


Figure 22a : photocourant en fonction du champ appliqué (en échelle log-log) dans les films polarisé (carré plein) et non polarisé (carré vide). Figure 22b : photocourant en fonction de l'intensité lumineuse avec  $E_{app}=40 V/\mu m$  dans les films polarisé (carré plein) et non polarisé (carré vide). Conditions d'illumination: 633 nm, 8 mW/cm<sup>2</sup> absorbé.

Les ajustements réalisés sur la figure 22b montrent que le photocourant dans l'échantillon non polarisé suit la loi  $i_{ph} \propto (P_a)^{0,99}$  alors que pour l'échantillon polarisé on a  $i_{ph} \propto (P_a)^{0,84}$ . Pour le SiK/TNF, on obtient  $i_{ph} \propto P_a$ . On en déduit que l'incorporation du DR1 ne modifie pas le temps de vie des porteurs photogénérés et que ce temps de vie est indépendant de l'intensité lumineuse (on rappelle que  $i_{ph} \propto \tau P_a$ , si  $\tau$  est le temps de vie des porteurs). Par contre, la polarisation du film modifie le temps de vie des porteurs. Il est à noter que le même comportement a été observé dans un polymère organique PR haut à Tg à base de polyuréthane<sup>[Peng 96]</sup>. L'explication donnée s'appuie sur des travaux menés sur le titanate de baryum dans lequel la mise en évidence de niveaux de pièges peu profonds agissant comme un réservoir pour les charges photogénérées est la cause de la diminution du temps de vie des porteurs libres<sup>[Mahgerefteh 90]</sup>.

#### 2.4. Perspectives pour améliorer les propriétés de photoconduction d'un film NL.

La matrice photoconductrice choisie (SiK/TNF) pour y insérer des chromophores NL est la moins efficace de toutes (cf. figure 10). En terme de mobilité, on peut songer à utiliser des matrices de SiKH ou SiTPD. Il reste à trouver une unité qui permette la photogénération en dehors de la bande d'absorption de l'unité NL. Si celle-ci est le DR1, il est par exemple possible de photo-

[Peng 96]

Hybridized approach to new polymers exhibiting large photorefractivity

Z. Peng, A.R. Gharavi, and L. Yu, Appl. Phys. Lett. 69 (26) 1996, 4002

[Mahgerefteh 90]

Explanation of the apparent sublinear photoconductivity of the photorefractive barium titanate

D. Mahgerefteh and J. Feinberg, Phys. Rev. Lett. 64 (18) 1990, 2195

sensibiliser le SiTPD en le dopant avec du pérylène. Il reste ensuite à étudier le comportement du matériau après polarisation qui, on l'a vu, diffère de celui de la matrice non dopée.

Une autre voie est d'élaborer une matrice multifonctionnelle ayant à la fois des propriétés NL et de photoconduction [Silence 95, Yu 96, Zhang 95, Hendricks 98]. Des molécules dérivées du carbazole possédant ces deux fonctionnalités ont été synthétisées au LPMC permettant d'envisager leur incorporation dans une matrice sol-gel.

Enfin, il reste à analyser plus en détail, l'origine de l'EPV pour éventuellement essayer de l'amplifier. L'effet photovoltaïque est assimilé à l'existence d'un champ électrique interne au matériau qui peut se substituer au champ appliqué nécessaire à l'exaltation de la photoconduction dans les polymères. Ce phénomène permet d'envisager un effet PR à champ nul (mode PV en court-circuit) ou même sans champ appliqué (mode PV en circuit ouvert).

## 2.5. Prise en compte des propriétés de photoconduction spécifiques au matériau dans le modèle de Kukhtarev.

L'effet PR provient de la création d'un champ de charge d'espace dans le matériau photoconducteur. Un traitement théorique, adapté principalement aux semi-conducteurs, a été proposé par Kukhtarev et al [Kukhtarev 79 (1,2)] permettant de quantifier le champ de charge d'espace. Il s'appuie sur les 4 équations ci-dessous (conduction par électrons) :

$$\frac{\partial N_D^i}{\partial t} = sP_a(N_D - N_D^i) - \gamma n N_D^i \quad (\text{photogénération et piègeage des charges}) \quad [12]$$

$$\text{div} \mathbf{J} = - \left( -e \frac{\partial n}{\partial t} + e \frac{\partial N_D^i}{\partial t} \right) \quad (\text{conservation de la charge électrique}) \quad [13]$$

$$\mathbf{J} = e\mu n \mathbf{E} + eD \text{grad}(n) + \mathbf{J}_{pv} \quad (\text{conduction et diffusion des charges}) \quad [14]$$

$$\text{div} \mathbf{E} = -(e/\epsilon)(n + N_A - N_D^i) \quad (\text{équation de Maxwell-Gauss}) \quad [15]$$

où  $s$  est le taux de photogénération,  $\gamma$  le taux de recombinaison,  $D = \mu kT/e$  la constante de diffusion,  $\mathbf{J}_{pv}$  le courant photovoltaïque,  $N_A$  la densité d'atomes accepteurs d'électrons,  $N_D^i$  la densité d'atome donneurs ionisés,  $N_D$  la densité d'atomes donneurs neutres et enfin  $n$  la densité de

- [Silence 95] Photorefractive polymers based on dual-Function Dopants  
S.M. Silence, J.C. Scott, J.J. Stankus, W.E. Moerner, C.R. Moylan, G.C. Bjorklund, and R.J. Twieg, *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 4096
- [Yu 96] Multifunctional polymers Exhibiting Photorefractive Effects  
L. Yu, W.K. Chan, Z. Peng, and A. Gharavi, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996), 13
- [Zhang 95] Bifunctional chromophore for photorefractive applications  
Y. Zhang, S. Ghosal, M.K. Casstevens, and R. Burzynski, *Appl. Phys. Lett.* 66 (3) 1995, 256
- [Hendricks 98] Thermally stable high-gain photorefractive polymer composites based on a tri-functional chromophore  
E. Hendrickx, J. Herlocker, J.L. Maldonado, S.R. Marder, B. Kippelen, A. Persoons and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 72 (14) 1998, 1679
- [Kukhtarev 79] (1) Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady state  
N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin, and V.L. Vinetskii, *Ferroelectrics* 22 (1979), 949  
(2) Holographic storage in electrooptic crystals. II. Beam coupling-light amplification  
N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin, and V.L. Vinetskii, *Ferroelectrics* 22 (1979), 949

porteurs libres.  $\mathbf{J}$  est la densité de courant et  $\mathbf{E}$  le champ électrique dans le matériau qui prend en compte l'existence éventuelle d'une tension appliquée au matériau,  $V_{app}$ , via :  $\mathbf{E} = -\mathbf{grad}(V_{app})$ .

La résolution de ces équations par Kukharev suppose que  $s$  et  $\mu$  soient constants. Or les relations [9] et [10] montrent que dans les polymères ces paramètres dépendent du potentiel appliqué. De plus, on doit tenir compte de la présence de pièges peu profonds comme le suggère le §2.3. La prise en compte de toutes ces différences conduit au modèle de Schildkraut et al<sup>[Schildkraut 92 (1,2)]</sup> dont nous ne donnerons que les équations de base pour une conduction par trous :

$$\begin{cases} \partial N^- / \partial t = g_0 (N_A / N_A^0) \eta P_a - \mu n N^- \\ \partial T^+ / \partial t = \mu n T - r T^+ \\ N_A^0 = N + N^- \\ T^0 = T + T^+ \end{cases} \quad [16]$$

$$\text{div} \mathbf{J} = \partial n / \partial t - \mu n N^- - \mu n T + r T + g_0 (N_A / N_A^0) \eta I \quad [17]$$

$$\mathbf{J} = e \mu n \mathbf{E} + e D \mathbf{grad}(n) + \mathbf{J}_{pv} \quad [18]$$

$$\text{div} \mathbf{E} = -(e / \epsilon)(n + T^+ - N^-) \quad [19]$$

$$\begin{cases} \mu \propto \exp(\sqrt{E}) \\ \eta \propto E^p \end{cases} \quad [20]$$

où  $T$  est la densité de pièges et  $N$  la densité d'atomes donneurs de trous (équivalent de  $N_D$ ).

Le système d'équations [16-20] n'est pas linéaire et lorsque la figure d'illumination est un réseau sinusoïdal de pas  $k_g$  la résolution s'effectue soit numériquement<sup>[Schildkraut (1)]</sup> soit au premier ordre en  $k_g$ <sup>[Schildkraut (2)]</sup>.

### **3. Caractérisation photoréfractive de films photoconducteur et E.O.**

L'effet PR ayant pour conséquence une modification de l'indice de réfraction du matériau, il apparaît naturel de l'étudier par l'inscription de réseaux de phase par des techniques classiques d'holographie de mélange d'ondes. L'échantillon étudié est de type DR1/SiK/TNF=0,5/1/1,4% polarisé par la technique Corona. Son coefficient E.O., mesuré par la technique de la simple réflexion à 633 nm, est  $r_{13}=r_{33}/3=6 \text{ pm/V}$ .

[Schildkraut 92 ]

- (1) Zero-th order and first-order theory of the formation of the space-charge gratings in photoconductive polymers  
J.S. Schildkraut and Y. Cui, J. Appl. Phys. 72 (11) 1992, 5055  
(2) Theory and simulation of the formation and erasure of space-charge gratings in photoconductive polymers  
J.S. Schildkraut and A.V. Buettner, J. Appl. Phys. 72 (5) 1992, 1888

### 3.1. Couplage à deux ondes. Modèle et notations.

Pour démontrer la nature photoréfractive d'un matériau, on utilise des expériences de couplage d'onde. Comme le montre la figure 23, lorsqu'on projette sur le matériau une figure d'illumination sinusoïdale créée par l'interférence constructive de deux faisceaux laser, le champ de charge d'espace,  $E_{sc}$ , induit par les mécanismes de photoconduction est déphasé de  $\varphi = \pi/2$  dans le cas d'un simple diffusion), par rapport au réseau d'illumination. La modulation d'indice étant en phase avec  $E_{sc}$ , le réseau PR inscrit est donc lui aussi déphasé par rapport au réseau d'illumination. Dans ce cas, les faisceaux d'inscriptions qui diffractent sur le réseau PR sont à même de s'échanger de l'énergie. C'est le phénomène de couplage à deux ondes modélisé par H. Kogelnik<sup>[Kogelnik 69]</sup>. Dès lors que  $\varphi$  diffère de 0 ou  $\pi$  (réseau d'indice non local), un transfert d'énergie se produit quel que soit le rapport d'intensité,  $\beta$ , des faisceaux d'inscriptions. Il est cependant possible, dans le cas où  $\beta$  est différent de 1, d'assister à un transfert d'énergie même si  $\varphi$  vaut 0 ou  $\pi$  (réseau d'indice local)<sup>[Au 88]</sup>. C'est pourquoi, les expériences de couplage à deux ondes doivent être réalisées avec  $\beta=1$ . Cependant, dans ces conditions de forte modulation, on peut montrer que  $E_{sc}$  n'est pas sinusoïdal : la résolution des équations [11] à [14] avec  $I = 2I_0(1 + m\cos(k_g x))$  ( $k_g$ , la constante de réseau s'écrit  $k_g=2\pi/\Lambda$ , ou  $\Lambda$  est le pas des franges d'interférence dans le film et  $m = 2\sqrt{\beta} / (1 + \beta)$ ), le facteur de modulation), donne, à l'état stationnaire (et dans le cas  $(N_A - N_D^i) \ll N_A$ , centres profond peu remplis) :

$$E_{sc} = \frac{E_{app}\sqrt{1-m^2}}{1+m\cos(k_g x)} + \frac{mE_d \sin(k_g x)}{1+m\cos(k_g x)} - E_0 \quad [21]$$

où  $E_D=k_p D/\mu$  est le champ de diffusion et  $E_{app}$  le champ appliqué au film.

Dans le cas de faibles modulations, on a :

$$E_{sc} = m[E_d \sin(k_g x) - E_{app} \sin(k_g x)]. \quad [22]$$

La présence d'harmoniques de  $k_g$  dans la formule [21] atteste la formation possible d'ordres diffractés supérieurs à 1 qui peuvent se coupler entre eux ainsi qu'avec les faisceaux d'écriture. Si de plus, la diffraction a lieu en régime de Raman-Nath<sup>[Raman 36]</sup>, dans le cas de fortes efficacités de diffraction, des ordres supérieurs à 1 peuvent être d'intensité non négligeable et perturber de la même façon que précédemment le réseau fondamental.

[Kogelnik 69]

Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings

H. Kogelnik, Bell Syst. Tech. J. 48 (9) 1969, 2909

[Au 88]

(1) Amplification in Photorefractive Materials via Higher Order Wave

L.B. Au and L. Solymar, Appl. Phys. B 45 (1988), 125

(2) Higher Diffraction orders in photorefractive materials

L.B. Au and L. Solymar, IEEE J. Quantum. Electron. 24 (2) 1988, 162

[Raman 36]

C.V. Raman and N.S.N. Nath, Proc. Indian Acad.Sci. 2 (1935) 406, 413

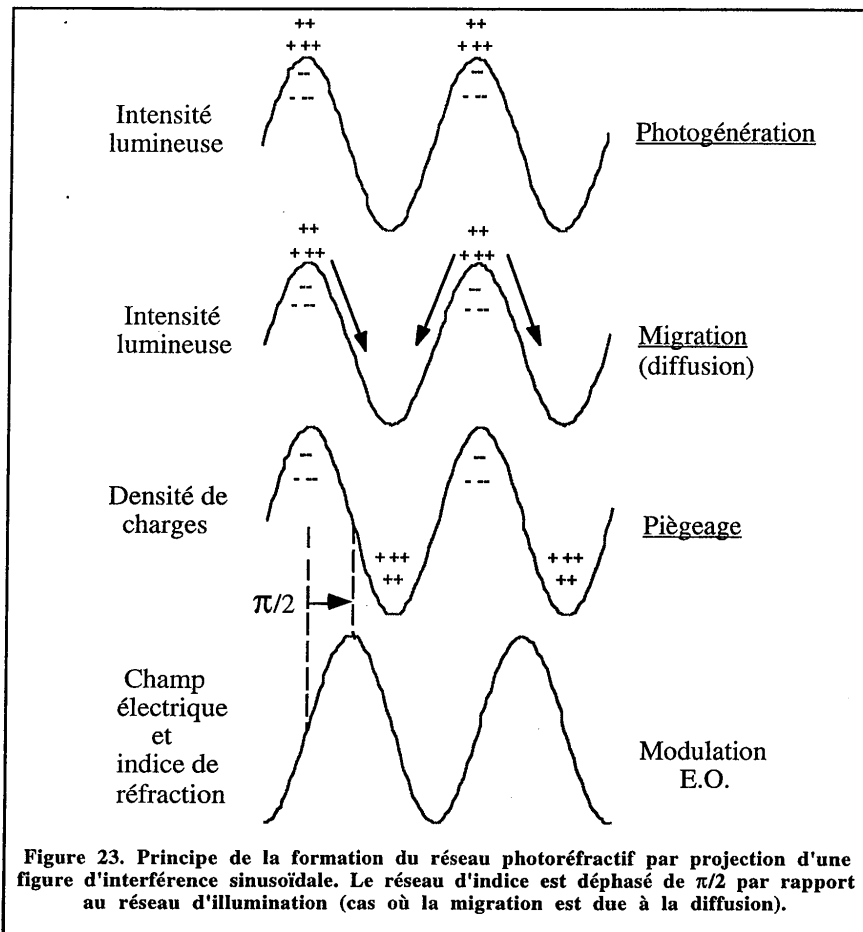


Figure 23. Principe de la formation du réseau photoréfractif par projection d'une figure d'interférence sinusoidale. Le réseau d'indice est déphasé de  $\pi/2$  par rapport au réseau d'illumination (cas où la migration est due à la diffusion).

Les expériences de couplage à deux ondes ont été réalisées sur un film sol-gel photoconducteur et E.O. de type DR1/SiK/TNF=0,5/1/1.4% d'épaisseur  $3,4 \mu\text{m}$ . La configuration expérimentale utilisée est décrite sur la figure 24. L'échantillon est tilté par rapport à la bissectrice des faisceaux 1 et 2 de sorte que  $E_{sc}$  (ou  $k_g$ ) ait une projection non nulle selon l'axe d'orientation des chromophores. De façon générale, la modulation d'indice induite par l'effet E.O. s'écrit :

$$\Delta n = -(1/2)r_{\text{eff}}E_{sc} \quad [23]$$

où  $r_{\text{eff}}$  est le coefficient E.O. effectif tenant compte de la polarisation du champ optique de la façon suivante :

$$r_{\text{eff}} = \mathbf{u} \otimes \boldsymbol{\varepsilon} \otimes (\mathbf{r} \otimes \mathbf{k}_g / k_g) \otimes \boldsymbol{\varepsilon} \otimes \mathbf{u} \quad [24]$$

où  $\epsilon$ ,  $r$  et  $u$  sont respectivement les tenseurs de permittivité, E.O. et la direction de polarisation du champ optique.

Dans le cas d'un film polymère polarisé dans la direction de l'axe 3,  $[r]$  s'écrit en notation contracté:

$$[r] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad [25]$$

Dans la configuration optique de la figure 24, le développement de [24] donne :

$$\begin{cases} (r_{\text{eff}})_p = \frac{n^4 \sin \kappa}{2} [r_{13}(\cos 2\theta + \cos 2\kappa + 4 \cos^2 \kappa) + r_{33}(\cos 2\theta - \cos 2\kappa)] \\ (r_{\text{eff}})_s = n^4 r_{13} \sin \kappa \end{cases} \quad [26]$$

où  $s$  et  $p$  désignent les polarisations ordinaire et extraordinaire et  $n$  l'indice moyen du polymère (on a supposé  $n_o = n_e = n$ ).

Dès lors que  $\kappa$  est non nul, on constate qu'il existe toujours une configuration de polarisation telle que  $r_{\text{eff}}$  soit non nul.

Dans la suite, on utilise les conventions suivantes: on définit  $\gamma_{1,2}(t) = I_{1,2}(t) / I_{1,2}(0)$  l'amplification des faisceaux 1 et 2. Si  $\alpha_0$  est l'absorption du film à la longueur d'onde d'illumination et si  $I_{10,20}$  englobe les pertes par réflexion des faisceaux 1,2 aux interfaces air-film-substrat-air de l'échantillon, on a  $I_{1,2}(0) / I_{10,20} = \exp(-\alpha_0 L_{1,2})$  où  $L_{1,2}$  est l'épaisseur de film traversée par le faisceau 1,2. Dans la configuration géométrique de la figure 24, on a :

$$\begin{cases} L_1 = \frac{n_0 e}{\sqrt{n_0^2 - \sin^2(\theta - \kappa)}} \\ L_2 = \frac{n_0 e}{\sqrt{n_0^2 - \sin^2(\theta + \kappa)}} \end{cases}$$

si  $e$  est l'épaisseur du film.

On définit aussi le gain  $\Gamma_{1,2}$  du faisceau 1,2 à l'état photostationnaire ( $t = \infty$ ) par  $\gamma_{1,2}(\infty) = \exp(\Gamma_{1,2} L_{1,2})$ . De cette façon,  $\gamma_{1,2}(\infty) I_{1,2}(0) / I_{10,20} = \exp[(\Gamma_{1,2} - \alpha_0) L_{1,2}]$  et si  $\Gamma_{1,2} - \alpha_0 > 0$ , on se trouve en régime de gain net: le gain PR compense les pertes par absorption du matériau.

On fait maintenant les hypothèses suivantes :

- les ordres supérieurs à 1 sont négligeables (et donc le couplage avec des ordres supérieurs à 1),
- les efficacités de diffraction sont faibles (< 10 %),
- la diffraction a lieu en régime de Raman-Nath : d'après Gaylord et al [Gaylord 81], le paramètre  $Q'\gamma = 2\pi^2 e^2 \Delta n / (n\lambda^2 \cos\theta)$  suffit pour définir le régime de diffraction. Si  $\Delta n < 10^{-3}$ , on a  $Q'\gamma < 0,21 < 1$ ,
- les deux faisceaux ont une polarisation s (perpendiculaire au plan d'incidence).

À cause de la forte absorption du matériau à la longueur d'onde d'illumination, on considère que deux contributions, l'une en phase et l'autre en amplitude, sont photoinduites par le réseau d'illumination:

$$\begin{cases} n(x) = n_0 + \Delta n \cos(k_g x + \varphi_p) \\ \alpha(x) = \alpha_0 + \Delta\alpha \cos(k_g x + \varphi_a) \end{cases} \quad [27]$$

où  $\varphi_a$  et  $\varphi_p$  sont respectivement les déphasages du réseau d'amplitude et de phase vis-à-vis du réseau d'illumination,  $\alpha_0$  et  $n_0$  l'absorption et l'indice moyen du matériau,  $\Delta\alpha$  et  $\Delta n$  les modulations d'absorption et d'indice photoinduites.

En régime de Raman-Nath, le coefficient de transmission  $t_{1,2}$  (en amplitude) du film vis-à-vis du faisceau 1,2 s'écrit de la façon suivante:

$$t_{1,2} = e^{-\alpha L_{1,2}/2} e^{-ikL_{1,2}} \quad [28]$$

où  $k(x) = 2\pi n(x)/\lambda$  est le module des vecteurs d'onde des faisceaux 1 et 2.

La formule [28] suppose qu'on néglige les coefficients de transmission aux interfaces air-film et film-air. On ne s'intéresse qu'au couplage dans le film.

Rigoureusement, il s'agirait ensuite de faire le développement en série de Fourier de  $t_{1,2}$  (cf. annexe III), mais comme on ne s'intéresse qu'au couplage entre l'ordre 0 du faisceau 1 et l'ordre -1 du faisceau 2 ainsi que celui entre l'ordre 0 du faisceau 2 et l'ordre +1 du faisceau 1, on ne gardera que les termes de rang 0 et +/-1 du développement (+1 pour le faisceau 1 et -1 pour le faisceau 2). De plus, en supposant que  $\Delta\alpha L_1$  et  $\Delta k L_1$  ( $\Delta k = 2\pi\Delta n/\lambda$ ) sont petits devant 1, on peut se satisfaire d'un simple développement limité à l'ordre 1 vis-à-vis de ces termes et [28] devient :

[Gaylord 81]

Thin and thick gratings: terminology clarification  
T.K. Gaylord and M.G. Moharam, Applied Optics 20 (19) 1981, 3271



$$\begin{cases} t_1 \approx e^{-ik_0 L_1} e^{-\alpha_0 L_1 / 2} \left[ 1 - ((\Delta\alpha L_1 / 2) e^{-i\varphi_a} - i\Delta k L_1 e^{-i\varphi_p}) e^{ik_s x} \right] \\ t_2 \approx e^{-ik_0 L_2} e^{-\alpha_0 L_2 / 2} \left[ 1 - ((\Delta\alpha L_2 / 2) e^{i\varphi_a} - i\Delta k L_2 e^{i\varphi_p}) e^{-ik_s x} \right] \end{cases} \quad [29]$$

Par le signe de la phase des termes  $e^{i\varphi_p}$ , les expressions des  $t_{1,2}$  indiquent que le déphasage introduit par le réseau d'indice sur le faisceau diffracté du faisceau 1 est de  $\varphi_p - \pi/2$  alors qu'il est de  $-\varphi_p - \pi/2$  sur le faisceau diffracté du faisceau 2. Si  $\varphi_p = \pi/2$ , les faisceaux 1 transmis et 2 diffracté interfèrent donc constructivement alors que les faisceaux 2 transmis et 1 diffracté interfèrent destructivement. Il s'ensuit un transfert d'énergie. Le réseau d'amplitude ne participe lui à aucun transfert d'énergie puisqu'il ne rajoute qu'un déphasage de  $\pm\varphi_a$ .

Si  $E_{10}$  et  $E_{20}$  sont les amplitudes des champs optiques avant le film,  $E_1$  et  $E_2$  celles après le film, on tire de [29] :

$$\begin{cases} E_1 \approx E_{10} e^{-ik_0 L_1} e^{-\alpha_0 L_1 / 2} - E_{20} e^{-ik_0 L_2} e^{-\alpha_0 L_2 / 2} ((\Delta\alpha L_2 / 2) e^{i\varphi_a} + i\Delta k L_1 e^{i\varphi_p}) \\ E_2 \approx E_{20} e^{-ik_0 L_2} e^{-\alpha_0 L_2 / 2} - E_{10} e^{-ik_0 L_1} e^{-\alpha_0 L_1 / 2} ((\Delta\alpha L_1 / 2) e^{-i\varphi_a} + i\Delta k L_1 e^{-i\varphi_p}) \end{cases} \quad [30]$$

Les intensités  $I_1$  et  $I_2$  s'écrivent alors, en négligeant les termes en  $(\Delta\alpha L_1)^2$  et  $(\Delta k L_1)^2$  :

$$\begin{cases} I_1 \approx I_{10} e^{-\alpha_0 L_1} - \sqrt{I_{10} I_{20}} e^{-\alpha_0 (L_1 + L_2) / 2} \left[ \Delta\alpha L_2 \cos \varphi_a - 2\Delta k L_1 \sin \varphi_p \right] \\ I_2 \approx I_{20} e^{-\alpha_0 L_2} - \sqrt{I_{10} I_{20}} e^{-\alpha_0 (L_1 + L_2) / 2} \left[ \Delta\alpha L_1 \cos \varphi_a + 2\Delta k L_2 \sin \varphi_p \right] \end{cases} \quad [31]$$

Ce résultat, confirme bien qu'un transfert d'énergie (si l'on néglige les premiers termes d'absorption) ne peut être significatif que si le réseau d'indice est déphasé par rapport au réseau d'illumination (i.e.  $\varphi_p \neq 0$ ).

De [31], on tire les expressions de  $\Gamma_1$  et  $\Gamma_2$  en fonction des caractéristiques du réseau inscrit et des paramètres expérimentaux sachant que  $I_{1,2}(0) = I_{10,20} e^{-\alpha_0 L_{1,2}}$  :

$$\begin{cases} \gamma_1(t) = e^{\Gamma_1(t) L_1} \approx 1 - \sqrt{\beta} e^{\alpha_0 (L_1 - L_2) / 2} \left[ \Delta\alpha(t) L_2 \cos \varphi_a - 2\Delta k(t) L_1 \sin \varphi_p \right] \\ \gamma_2(t) = e^{\Gamma_2(t) L_2} \approx 1 - \sqrt{1/\beta} e^{-\alpha_0 (L_1 - L_2) / 2} \left[ \Delta\alpha(t) L_1 \cos \varphi_a + 2\Delta k(t) L_2 \sin \varphi_p \right] \end{cases} \quad [32]$$

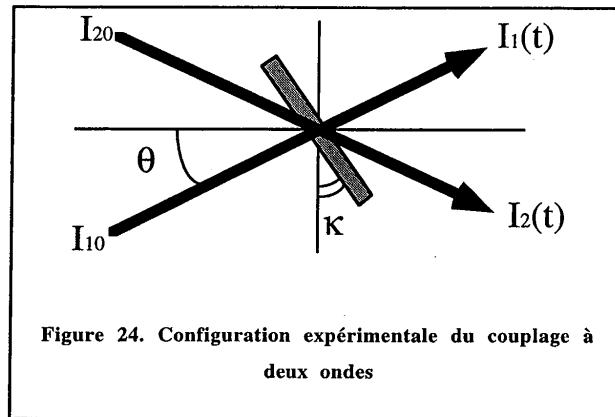
où on peut définir maintenant le paramètre  $\beta = I_{20}/I_{10}$ .

Dans le cas où les transferts d'énergie sont de faible amplitude ( $\Gamma_{1,2} L_{1,2} < 10\%$ ), on peut alors écrire :

$$\begin{cases} \Gamma_1 \approx -\sqrt{\beta} e^{\alpha_0(L_1-L_2)/2} [\Delta\alpha L_2 / L_1 \cos \varphi_a - 2\Delta k \sin \varphi_p] \\ \Gamma_2 \approx -\sqrt{1/\beta} e^{-\alpha_0(L_1-L_2)/2} [\Delta\alpha L_1 / L_2 \cos \varphi_a + 2\Delta k \sin \varphi_p] \end{cases} \quad [33]$$

On remarque que dans le cas où la contribution du réseau d'absorption est négligeable et lorsque  $\beta=1$ , on a simplement :

$$\begin{cases} \Gamma_1 \approx 2\Delta k \sin \varphi_p e^{\alpha_0(L_1-L_2)/2} \\ \Gamma_2 \approx -2\Delta k \sin \varphi_p e^{-\alpha_0(L_1-L_2)/2} \end{cases} \quad [34]$$



### 3.2. Résultats expérimentaux

#### 3.2.1. Couplage à deux ondes sans champ appliqué

La figure 25a montre l'évolution temporelle de  $\gamma_{1,2}$  durant une expérience de couplage à deux ondes sans champ appliqué (i.e en circuit ouvert), effectuée sur un film de  $3,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur. dans les conditions suivantes :  $I_1(0)=I_2(0)=2,5 \text{ mW}$ ,  $\theta=23^\circ$  (i.e.  $\Lambda=0,81 \mu\text{m}$  dans l'air),  $\kappa=17^\circ$ . La polarisation des faisceaux 1 et 2 est s. La surface de recouvrement des deux faisceaux sur l'échantillon est de  $0,785 \text{ mm}^2$ . L'absorption du film à la longueur d'onde d'illumination,  $633 \text{ nm}$ , est  $\alpha=560 \text{ cm}^{-1}$  (l'absorbance du film est de  $8,3 \cdot 10^{-2}$ ).

On remarque que l'échange d'énergie entre les faisceaux 1 et 2 n'est pas symétrique :  $\Gamma_1 \approx 279 \text{ cm}^{-1}$  et  $-\Gamma_2 \approx 60 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci peut s'expliquer si l'on observe l'évolution de la transmission du film, lorsqu'il est illuminé uniformément (cette expérience est réalisée en bloquant un des faisceaux d'illumination). L'augmentation de la transmission s'explique par les processus de photoisomérisation qui engendrent dans le film une réorientation des molécules de DR1 photo-

excitées, perpendiculairement à la polarisation du faisceau d'illumination (cf. chapitre II). Cet effet est facilité par le résidu d'absorption du DR1 à 633 nm.

Lorsqu'on coupe un des deux faisceaux d'illumination au bout de 300 s, l'intensité de l'autre faisceau retrouve une valeur correspondant bien à la transmission de l'échantillon. Pour tenir compte des variations de la transmission, on divise  $\gamma_{1,2}$  par la valeur correspondante de la transmission. Le résultat est présenté sur la figure 26a : l'échange d'énergie apparaît alors symétrique:  $\gamma_1(\infty) = -\gamma_2(\infty)$  (ce qui ne signifie pas, avec nos conventions, que  $\Gamma_1 = -\Gamma_2$ , en fait, on a  $\Gamma_1 = 226 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Gamma_2 = -190 \text{ cm}^{-1}$ ). Dans les expériences de couplage à deux ondes nous procéderons systématiquement à une telle correction de  $\gamma_{1,2}(t)$ . Si l'on compare la formule [32] avec les résultats de la figure 23a, on en déduit la valeur de la modulation d'indice,  $\Delta n \approx 10^{-3}$ , en supposant que le réseau d'absorption est négligeable.

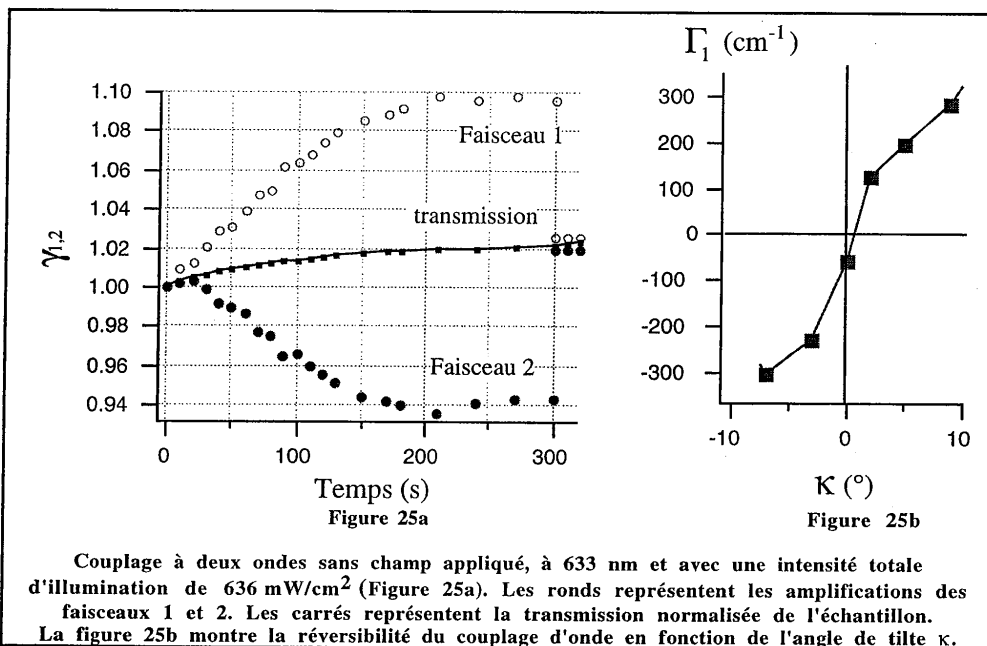
La figure 26b montre l'effacement du réseau sous illumination uniforme obtenue en bloquant un des faisceaux d'illumination (cette figure décrit en fait deux procédures d'effacement, l'une par le faisceau 1, l'autre par le faisceau 2) et en mesurant la diminution du couplage toutes les 50 s. On peut constater que le temps d'effacement est environ le double de celui de l'inscription. Prenons le faisceau 1. Le temps mis pour gagner 6% est d'environ 123 s. Celui pour les perdre est d'environ 268 s. Ceci laisse à penser que le temps de réponse du réseau est inversement proportionnel à l'intensité lumineuse. En principe, dans des conditions de faible illumination, le temps de réponse de  $E_{sc}$  est inversement proportionnel à la photoconduction  $\sigma_{ph}$  (cf. §1,  $t_r = \epsilon\epsilon_0/\sigma_{ph}$ ). Celle-ci a été estimée au §1 à champ nul et pour une intensité lumineuse de  $0,6 \text{ W/cm}^2$ , à  $2,31 \cdot 10^{-15} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $S_{ph} = 3,85 \cdot 10^{-15} \text{ cm} \cdot \text{W} \cdot \Omega^{-1}$ ). Le temps de réponse théorique est donc d'environ 115 s. Ce qui tend à prouver que le temps de réponse de l'effet PR est limité par la photoconduction. Le photoconducteur utilisé est, d'après le paragraphe précédent, le moins efficace de ceux caractérisés. On peut donc penser que l'utilisation de photoconducteurs plus efficaces (du type SiTPD) améliorerait le temps de réponse.

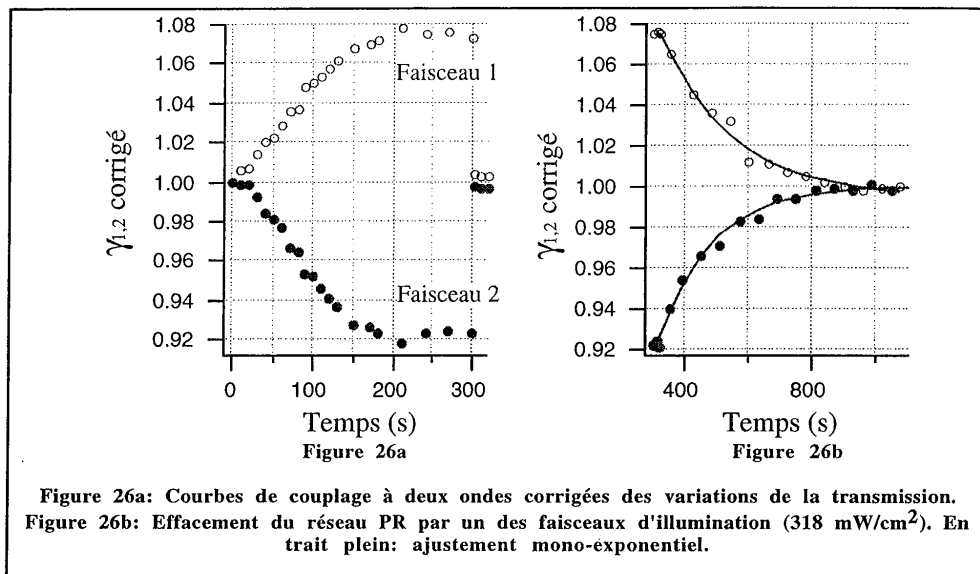
Enfin le réseau inscrit est stable sur des durées supérieures à quelques jours lorsque l'échantillon est conservé à température ambiante et à l'abri de la lumière. Ceci n'apparaît pas surprenant lorsqu'on sait que la conductivité électrique de l'échantillon est inférieure à une valeur de  $10^{-18} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (ce qui conduit à  $\tau_{di} > 70$  heures).

La figure 25b présente la variation de  $\Gamma_1$  en fonction de  $\kappa$ . On constate que lorsque  $\kappa$  change de signe, le gain du faisceau 1 s'inverse aussi. Cet effet est en accord avec la formule [26] qui montre que  $(r_{\text{eff}})_s$  décroît proportionnellement à  $\sin \kappa$ . Ce résultat indique aussi clairement l'origine photoréfractive du réseau inscrit, le signe de  $\Gamma_1$  dépendant de la polarité de  $E_{\text{sc}}$  (cf. équations [35-36]).

Dans le cas où  $\beta=1$ , on a  $\Gamma_1 - \alpha_0 < 0$ , ce qui signifie que l'amplification du faisceau 1 ne compense pas les pertes par absorption du film. La formule [33] laisse cependant présager qu'on peut "artificiellement" augmenter  $\Gamma_1$  en choisissant un  $\beta$  plus grand. Expérimentalement, en prenant  $\beta=7$ , on obtient  $\Gamma_1=900 \text{ cm}^{-1} > \alpha_0$  (et  $\Gamma_2=-213 \text{ cm}^{-1}$ ), ce qui nous place en situation de gain net comparable à celle observé dans les polymères à bas  $T_g$  [Donckers 93].

Il faut cependant noter que dans le cas de forts  $\beta$ , un réseau d'indice (ou d'absorption) local ( $\varphi_p=0$  ou  $\pi$ ) peut aussi servir à amplifier un faisceau faible comme le suggère la formule [33] (cf. l'annexe III).





### 3.2.2. Couplage à deux ondes avec champ appliqué

L'ensemble de ces expériences de couplage à deux ondes sans champ appliqué plaide pour que la création de  $E_{sc}$  soit assistée par la présence d'un fort champ interne dans l'échantillon polarisé, celui la même à l'origine de l'effet photovoltaïque. Cette hypothèse est confirmée par l'expérience de couplage à deux ondes avec champ électrique appliqué (réalisée dans les mêmes conditions géométriques et d'illumination que le couplage à deux ondes sans champ appliqué) dont la figure 27 donne le résultat. Le gain du faisceau 1 diminue lorsqu'on applique un champ électrique de même signe que celui qui a servi à orienter les dipôles. Au delà de 7 V/ $\mu$ m le couplage s'inverse et le gain se transforme en perte. Celle-ci augmente puis sature aux alentours de 20 V/ $\mu$ m. Si le champ est de signe opposé, le gain n'évolue quasiment pas.

Le champ interne ayant une polarité opposée au champ de polarisation, il apparaît logique que lorsque  $E_{app}$  s'oppose au champ interne (cas  $E_{app}>0$ ) le couplage diminue. Il s'inverse au delà de 7 V/ $\mu$ m car c'est alors le signe de  $E_{app}$  qui impose le signe du couplage.

On peut aussi remarquer que la valeur de  $\Gamma_1$  pour  $E_{app}=0$  est inférieure (d'un facteur 2) à celle de  $\Gamma_1$  sans champ appliqué, ce qui tend à prouver que la valeur du champ interne a diminué après le dépôt de la contre-électrode d'or sur le film. On peut penser que des charges piégées à l'interface film-air soit partiellement évacuées lorsqu'on court-circuite l'échantillon avant l'étude en fonction de  $E_{app}$ , ce qui tendrait à conforter l'hypothèse d'une injection de charge quant à l'origine du champ interne.

L'insert de la figure 27 montre l'ajustement obtenu à l'aide du modèle de Kukhtarev (équation [10-15]) en supposant que seul le premier harmonique de  $E_{sc}$  vis-à-vis de  $k_g$  (rappelons que  $E_{sc}$  n'est pas sinusoïdal pour  $\beta=1$ , cf. équation [21]) contribue, en régime de Raman-Nath, au couplage d'onde. Cette hypothèse est garantie par le fait que l'efficacité des ordres supérieurs à 1 est négligeable par rapport à celle de l'ordre 1. Dans ce cas, le champ de charge d'espace ainsi que le déphasage  $\varphi_p$  entre le réseau photoréfractif et le réseau d'illumination s'écrivent [Huignard 88]:

$$\begin{cases} E_{sc} = E_q \sqrt{\frac{E_{app}^2 + E_d^2}{E_{app}^2 + (E_d + E_q)^2}} \\ \varphi_p = \arctg \left[ \frac{E_d}{E_{app}} \left( 1 + \frac{E_d}{E_q} + \frac{E_{app}^2}{E_d E_q} \right) \right] \end{cases} \quad [35]$$

où  $E_q$  est l'amplitude maximale de  $E_{sc}$  qui dépend de la densité effective de pièges  $N_{eff} (= N_A(N_D - N_A) / N_D$  dans le modèle de Kukhtarev) de la façon suivante:  $E_q = e N_{eff} / (\epsilon \epsilon_0 k_g)$ .

Si l'on veut tenir compte de la présence du champ interne,  $E_i$ , on substitue dans [27]  $E_{app}$  à  $E_{app} + E_i$ .

$\Gamma_1$  s'exprime d'après [34] de la façon suivante :

$$\Gamma_1 = \frac{2\pi r_{eff} e^{\alpha_0(L_1 - L_2)/2}}{\lambda} E_{sc} \sin \varphi_p. \quad [36]$$

L'ajustement de  $|\Gamma_1|$  à l'aide des formules [35] et [36] permet d'en déduire (sachant que  $E_d = 0,11 \text{ V}/\mu\text{m}$  et  $E_i = -7,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ ) :

$$\begin{cases} E_q = 1,9 \text{ V} / \mu\text{m} \\ r_{eff} = 922 \text{ pm} / \text{V} \end{cases}$$

De la valeur de  $E_q$  on en déduit celle de  $N_{eff} = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur est proche de celles trouvées dans des polymères PR à base de PVK [Mallarias 95]. L'ajustement permet aussi de calculer théoriquement  $\varphi_p$  pour  $E_{app} = 0$ . La valeur trouvée,  $\varphi = 63^\circ$ , diffère de  $90^\circ$ , ce qui peut se comprendre puisque le champ interne se comporte comme un champ appliqué. Lorsque  $E_{app} = E_i$ , la très faible valeur de  $|\Gamma_1|$  montre que les processus de diffusion contribuent peu à l'effet PR, ce qui est corroboré par la faible valeur de  $E_d$ . Un effet de diffusion anormale (effet Dember qui induit un coefficient de diffusion  $D/\mu > k_B T/e$ ) comme il a été mis en évidence dans un polystyrène PR à haut Tg à base de fullerène [Nishizawa 97] est exclu dans notre cas. Il apparaît cependant de grandes

[Huignard 88]

Photorefractive materials and their applications  
J.P. Huignard, Springer Berlin, 1988

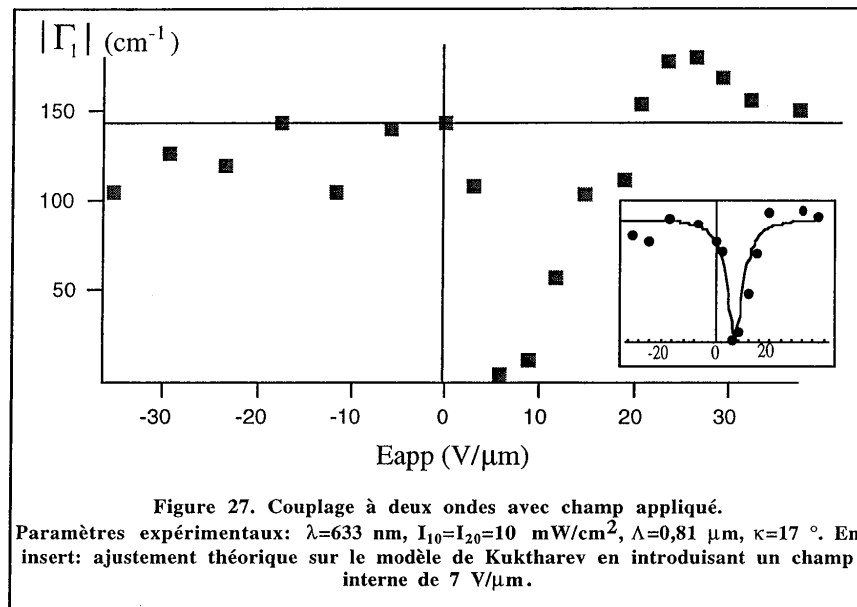
[Mallarias 95]

Photorefractivity in polymers  
G.G. Mallarias, PhD Thesis, university of Groningen (Netherlands), Nov 1995

[Nishizawa 97]

Writing a grating in the photorefractive polymers with no applied field  
H. Nishizawa and A. Hirao, SPIE proc., vol 3144 (1997), 207

similitudes apparaissent avec les résultats obtenus sur un polymère conjugué hybride à base de ruthénium<sup>[Peng 96]</sup>.



### 3.3. Origine de l'effet PR

Il existe un point très important que nous n'avons pas éclairci :

- la forte valeur de  $r_{\text{eff}}$  interdit de penser que le réseau PR est créé par un effet E.O. purement électronique. En effet, la valeur mesurée du  $r_{13}$  conduit à un  $\Delta n$  plus de deux ordres de grandeur inférieur à celui calculé théoriquement !

Un début d'explication provient de la dépendance des expériences de couplage à deux ondes sans champ appliqué vis-à-vis de la polarisation des faisceaux d'illumination. En configuration de couplage à deux ondes sans champ appliqué (mêmes conditions expérimentales que celles du §2.1.1.), et en polarisation p, on trouve  $\Gamma_1 = 527$  cm<sup>-1</sup>. On sait d'après les formules [23] et [34] que, dans une configuration géométrique donnée ( $\theta$  et  $\kappa$  fixes), le signe de  $\Gamma_1$  ne dépend que du signe de  $r_{\text{eff}}$  qui lui-même ne dépend que de la polarisation du champ optique. Or dans le cas d'un effet E.O. d'origine électronique, d'après la formule [26], le signe de  $r_{\text{eff}}$  est le même en polarisation s qu'en polarisation p (avec  $\theta=23$  et  $\kappa=17^\circ$ , on a  $(r_{\text{eff}})_p/(r_{\text{eff}})_s=1,88$ ). Ce résultat indique clairement que l'effet E.O. électronique n'est pas à la base du réseau inscrit. Le changement

[Peng 96]

Hybridized approach to new polymers exhibiting large photorefractivity  
 Z. Peng, A.R. Gharavi, and L. Yu, Appl. Phys. Lett. 69 (26) 1996, 4002

de signe de  $\Gamma_1$  plaide en faveur d'un mécanisme de réorientation moléculaire<sup>[Moerner 94]</sup>. À supposer que les chromophores puissent être orientés par  $E_{sc}$ , une contribution de biréfringence orientationnelle (cf. du chapitre III, §3.4.1.1.) s'ajoute alors à l'effet E.O. d'origine électronique. Les expériences de G.S.H. ayant montré que les chromophores ne s'orientent pas sous champ à température ambiante (cf. chapitre III), on peut penser que les mécanismes de photoisomérisation liés à l'absorption des faisceaux d'illumination peuvent être à l'origine de la mobilité des chromophores<sup>[Sekkat 95]</sup>. La formule [64] du chapitre III montre notamment que  $\Delta n_3 = -2\Delta n_1$  (si 1 est l'axe du champ électrique appliqué). Pour étayer cette hypothèse, il faudrait mesurer le coefficient E.O. du matériau soumis aux mêmes conditions d'illumination que dans l'expérience de couplage à deux ondes en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué<sup>[Mager 97]</sup>. Quoiqu'il en soit, la variation d'indice induite par biréfringence orientationnelle est souvent largement plus forte que celle d'origine électronique, aussi bien dans les polymères organiques<sup>[Kuzyk 90]</sup> que sol-gel<sup>[Riehl 96]</sup>.

D'après la formule [64] du chapitre III, la modulation d'indice induite par biréfringence orientationnelle pourrait s'écrire :

$$\Delta n \propto \mu^2 \alpha_{zz} E_{sc} E_i \quad [37]$$

Notons dans la formule [37], l'absence du  $\beta_{zzz}$ , ce qui amène à reconsidérer la stratégie d'ingénierie moléculaire et supramoléculaire en vue de la fabrication de polymères PR performants s'appuyant sur l'effet de biréfringence orientationnelle<sup>[Cipparone 98]</sup>.

A cette contribution, il faudrait aussi rajouter l'effet E.O. de type Kerr, quadratique vis-à-vis du champ électrique  $E_i + E_{sc}$ . Mais cet effet, du même ordre de grandeur que l'effet Pockels est négligeable par rapport à la contribution de la biréfringence orientationnelle<sup>[Darracq 98 (2)]</sup>.

Un dernier argument plaide en faveur de la participation de la photoisomérisation à l'effet PR : des expériences de couplage à deux ondes ont été menées sur des films minces de type DANS/SiK/TNF=0,5/1/1,4% polarisés par technique Corona, présentant des propriétés de photoconduction et E.O. identiques à celles des films DR1/SiK/TNF=0,5/1/1,4%. Elles n'ont révélé aucun échange d'énergie. Sachant que le rendement de photoisomérisation du DANS est

- [Moerner 94] Polymeric Photorefractive materials  
W.E. Moerner and S.M. Silence, Chem. Rev. 94 (1994), 127
- [Moerner 94] Orientationally enhanced photorefractive effect in polymers  
W. E. Moerner, S.M. Silence, F. Hache, and G.C. Bjorklund, J. Opt. Soc. Am. B 11 (2) 1994, 320
- [Sekkat 95] Création d'anisotropie et d'effets non-linéaires du second ordre par photoisomérisation de dérivées de l'azobenzène dans des films de polymères  
Z. Sekkat, thèse de doctorat, université Paris XI, 1995
- [Mager 97] High net gain at 514 nm in a photorefractive polymer doped with a chalcon derivative  
L. Mager, C. Melzer, M. Barzoukas, A. Fort, S. Méry, and J.-F. Nicoud, Appl. Phys. Lett. 71 (16) 1997, 2248
- Kuzyk 90] Second-harmonic-generation measurements of the elastic constant of a molecule in a polymer matrix  
M.G. Kuzyk, R.C. Moore, and L.A. King, J. Opt. Soc. Am. B 7 (1) 1990, 64
- [Cipparone 98] Orientational gratings in dye-doped polymer-dispersed liquid crystals induced by the photorefractive effect  
G. Cipparone, A. Mazzulla, and F. Simoni, Opt. Lett. 23 (19) 1998, 1505
- [Darracq 98 (2)] Novel photorefractive sol-gel materials  
B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Lévy, V. Alain, L. Ventelon, and M. Blanchard-Desce Opt. Mater. 9 (1998), 265.

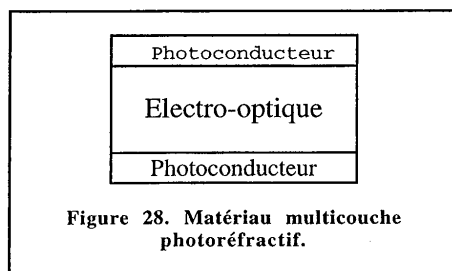


beaucoup plus faible que celui du DR1, on en déduit que la photoisomérisation est à la base du réseau PR.

#### **4. Conclusions et perspectives**

À la vue des résultats obtenus, il apparaît possible d'élaborer des matériaux photoréfractifs sans champ appliqué. En partant de films minces étuvés et en les polarisant par la technique Corona on leur confère de bonnes propriétés électro-optiques et une surprenante propriété de photovoltaïsme. S'appuyant sur cette dernière, on peut envisager de ne pas appliquer de champ électrique pour créer le champ de charge d'espace nécessaire à l'effet photoréfractif. Malgré tout, la faible efficacité de l'effet photovoltaïque entraîne des temps de réponse très longs. Il est aussi difficile d'envisager d'améliorer l'efficacité de l'effet photovoltaïque si celui-ci a pour origine une injection de charge pendant la procédure de polarisation dans la mesure où ce phénomène est nocif à la fois pour l'orientation (écranage du champ local) et pour la qualité de surface du film (effet abrasion si l'injection est trop forte). Enfin, la participation de la photoisomérisation à l'effet photoréfractif limite le champ d'investigation à des chromophores de type azoïques.

Il reste cependant de larges perspectives quant à l'amélioration de la figure de mérite du matériau. L'association d'un précurseur à forte potentialité électro-optique ( $r_{33} \geq 50$  pm / V pour le MM52/SiK=1/5) et d'un précurseur photoconducteur performant (mobilité des trous de l'ordre de  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V/s dans les films à base de SiTPD) permet d'envisager l'élaboration d'un matériau pour lequel l'effet photoréfractif soit d'origine purement électronique. Pour éviter l'influence néfaste des molécules non-linéaires sur les propriétés de photoconduction (par effet de polarité ou rupture de la chaîne de transport de charge) du matériau on peut envisager une structure multicouche (cf. figure 28) dans laquelle on sépare le matériau photoconducteur du matériau électro-optique [Aguilar 97].



[Aguilar 97]

An alternative design strategy for thin photorefractive polymer structures  
M. Aguilar, M. Carrascosa, and F. Aguiló-López, Adv. Mater. 9 (5) 1997, 423

# **Conclusion**



Il est remarquable de constater que partant d'une seule molécule ayant certes des propriétés intéressantes à la fois pour l'optique linéaire (photoisomérisation) et l'optique non-linéaire (fort  $\mu\beta$ ), le DR1, on est à même de fabriquer des composants aussi bien passifs (coupleurs à réseau, guides,...) qu'actifs (modulateurs électro-optique, doubleurs de fréquence,...) pour l'optique intégrée grâce à la souplesse du procédé sol-gel qui permet notamment de jouer sur le degré de rigidité (ou de réticulation) du matériau. La synthèse de molécules plus spécifiques, ayant des paramètres microscopiques supérieurs à ceux du DR1, est bien sûr un gage d'amélioration des performances mais les travaux réalisés "en amont" avec le DR1 constituent une base de réflexion solide lorsqu'il s'agit de choisir la matrice d'accueil de ces molécules. La création de fonctions actives et passives passe par la compréhension et la maîtrise des mouvements moléculaires dans le matériau d'accueil.

Les techniques de caractérisation utilisées (inscription de réseaux, génération de seconde harmonique, temps de vol,...) pendant cette thèse ont ainsi permis de mettre en évidence des paramètres clés qui régissent l'efficacité des mécanismes moléculaires mis en jeu. Les stratégies supramoléculaires découlant des résultats de caractérisation ont débouchées sur la fabrication de matériaux efficaces ( $r_{33}=50$  pm/V (hors bande),  $\Delta n=0,1$  (par photoblanchiment) ou  $5 \cdot 10^{-3}$  (photoréfractif),  $\Delta e=0,5$   $\mu\text{m}$  (forme sinusoïdale) ou  $1,5$   $\mu\text{m}$  (forme "blazée") et potentiellement applicables à l'optique intégrée (par exemple, le coupleur à réseau). Il reste bien sûr un large travail d'investigation dans chacune des spécificités abordées.

Concernant le mécanisme de photodéformation de surface, différentes expériences ont servi à la caractérisation de la réponse de films mous vis-à-vis de faisceaux lumineux (sensibilité à la polarisation, à l'intensité lumineuse, déphasage, réversibilité...), ce qui permet de mieux cerner les potentialités de ce matériau pour des applications telles que le couplage par réseau, le filtrage ou la réalisation de structures d'optique diffractive. Cependant l'origine physique de la déformation n'a pas été découverte même si de fortes présomptions conduisent à l'hypothèse d'une photomigration moléculaire initiée par les mécanismes de photoisomérisation.

Pour l'orientation sous champ électrique de molécules optimisées par l'ingénierie moléculaire (fort  $\mu\beta$ ), les expériences ont clairement mis en évidence l'importance de la prise en compte des interactions dipolaires dans l'optimisation de la concentration en chromophores. De fortes concentrations peuvent s'avérer extrêmement nuisibles à l'orientation. Pour remédier au problème, nous avons choisi, tout en tenant compte de l'ensemble des paramètres microscopiques de la molécule (polarisabilité, moment dipolaire, énergie d'ionisation, et dimensions de la molécule) ainsi que des spécificités de la matrice (polarité, porosité), d'incorporer des groupements stériques intermoléculaires qui permettent d'écranter les interactions dipolaires. Cette stratégie de synthèse, associée à des techniques de polarisation (Corona ou par électrodes) et de caractérisation (sondes d'orientations) efficaces, a permis de convertir d'excellents facteurs de mérite moléculaires ( $\mu\beta$

allant jusqu'à  $3200 \cdot 10^{-48}$  esu) en fortes non-linéarités macroscopiques. Ces résultats permettent d'envisager l'élaboration d'un modulateur électro-optique à faible tension d'extinction ( $<10$  V) aux longueurs d'onde des télécommunications. Il reste cependant à améliorer la stabilité thermique de la non-linéarité (44 heures à  $70$  °C).

La stratégie adoptée pour améliorer l'efficacité d'orientation s'est aussi révélée compatible avec l'élaboration de matériaux photoréfractifs si l'on confère au groupement intermoléculaire des propriétés de transport de charges. Dans un premier temps, l'analyse des performances de divers films minces sol-gel élaborés à partir de précurseurs de type Si-carbazole a permis de déterminer les paramètres importants régissant les mécanismes de transport dans ce type de matériau (effet néfaste du groupement C=O de l'espaceur, de la structure tridimensionnelle du réseau sol-gel). Puis un matériau à la fois photoconducteur et électro-optique a été réalisé, possédant des propriétés de photoréfractivité originales : en couplage à deux ondes, des gains optiques supérieurs à  $500$  /cm sont obtenus sans champ électrique appliqué. De larges progrès restent cependant à réaliser, notamment pour améliorer les temps de réponse qui restent longs à cause des piètres propriétés photovoltaïques du matériau. On soulignera cependant que les molécules choisies, aussi bien pour le transport de charge (SiK, mobilité proche de  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/V/s) que pour rendre le matériau électro-optique (DR1, coefficient électro-optique proche de  $15$  pm/V), ne sont pas les plus performantes. L'amélioration du système pourrait consister à tirer profit des meilleures performances des précurseurs de SiTPD (mobilité proche de  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V/s) et de MM52 (coefficient électro-optique proche de  $50$  pm/V).

# **Annexe I**

## **Modélisation de la génération de seconde harmonique (G.S.H.)**



Il s'agit de calculer l'intensité du faisceau de G.S.H. généré par l'interaction du faisceau fondamental avec le film non-linéaire (non centrosymétrique). La propagation du faisceau harmonique, comme celle du fondamental, dans le film non-linéaire est régie, classiquement, par les équations de Maxwell. Le problème réside donc dans la résolution des équations de propagation. Le système à étudier est constitué des interfaces air/milieu NL/substrat/air décrit sur la figure 1. Il s'agit de calculer l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'onde fondamentale.

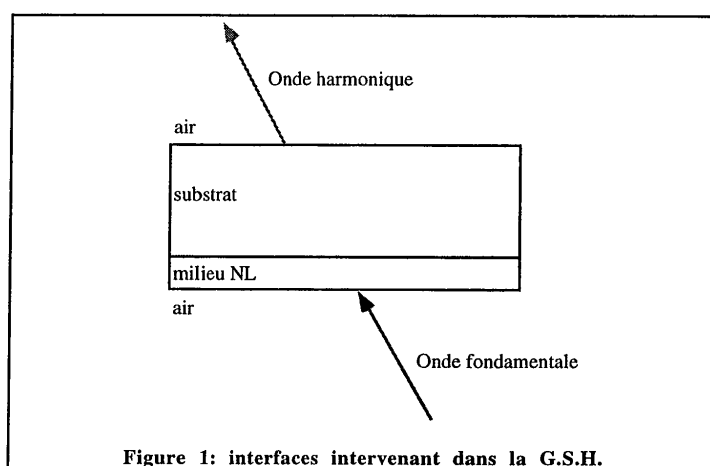


Figure 1: interfaces intervenant dans la G.S.H.

## 1. Modèle simplifié

### 1.1. Hypothèses adoptées

HP1: faible efficacité de conversion  $\omega \rightarrow 2\omega$

Dans le cas de film minces, l'efficacité de conversion du fondamental vers l'harmonique est très faible ( $<10^{-5}$ ) de sorte que l'on peut facilement négliger la déplétion du fondamental due à cette conversion.

HP2: ondes planes

On se place dans l'approximation des ondes planes. Les champs sont donc de la forme:

$$A \cdot e^{i(\omega t - k \cdot r)}$$

Cette approximation suppose qu'on ne s'intéresse pas au profil spatial et temporel du faisceau de G.S.H., ce qui implique une mesure relative à un échantillon de référence.



**HP3: milieu isotrope et transparent**

Le milieu est considéré comme isotrope et non absorbant. Ceci est valable pour l'échantillon de référence ( $\alpha$ -quartz) mais introduit des erreurs dramatiques dans le cas où le faisceau harmonique est fortement absorbé par le film NL, cas courant lorsque le fondamental a une longueur d'onde de 1.06  $\mu\text{m}$ . Les corrections seront réalisées au paragraphe 2.1. et 2.2.

**HP4: double-réfraction négligeable**

Nous négligerons les phénomènes de double-réfraction: les vecteur  $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{E}$  ont la même direction. Ce phénomène n'intervient qu'en polarisation p et peut introduire une erreur non négligeable. Les corrections sont faites au paragraphe 2.1.

**HP5: réflexions multiples négligeables**

Celles du fondamental sont peu gênantes car le coefficient de réflexion film-substrat est en général très faible. Par contre, lorsqu' on fait varier l'angle d'incidence, celles du faisceau de G.S.H. sont à l'origine d'un système de franges d'interférences de pas angulaire très faible. Celles-ci sont de faibles amplitude et n'introduisent pas d'erreur significative sur la mesure.

**1.2. Calcul de l'intensité harmonique  $I_{2\omega}$** 

Dans ce paragraphe, nous rappelons, sans les résoudre dans les détails, les équations fondamentales qui régissent la propagation du faisceau de S.H. dans le milieu NL.

**1.2.1. Equation d'onde du faisceau harmonique**

Les champs électriques et magnétiques,  $\mathbf{E}_{2\omega}$  et  $\mathbf{H}_{2\omega}$ , vérifient, dans le milieu NL, les 4 équations de Maxwell, sans terme source car on suppose qu'il n'y a ni courant, ni charge d'espace dans le film NL:

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{E}_{2\omega} = -\mu_0 (\partial \mathbf{H}_{2\omega} / \partial t) \\ \nabla \times \mathbf{H}_{2\omega} = (\partial \mathbf{D}_{2\omega} / \partial t) \\ \nabla \cdot \mathbf{D}_{2\omega} = 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{H}_{2\omega} = 0 \end{cases} \quad [1]$$

Le déplacement électrique  $\mathbf{D}_{2\omega}$  peut s'écrire:

$$\mathbf{D}_{2\omega} = \epsilon_{2\omega} \mathbf{E}_{2\omega} + \epsilon_0 \mathbf{P}_{\text{NL}} \quad [2]$$

où  $\mathbf{P}_{\text{NL}}$  (polarisation non-linéaire) est le terme source de G.S.H.

De ces équations, nous tirons aisément l'équation de propagation du champ électrique  $E_{2\omega}$  :

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_{2\omega}) + \mu_0 \epsilon_{2\omega} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_{2\omega}}{\partial t^2} = \mu_0 \epsilon_0 \mathbf{P}_{NL}. \quad [3]$$

L'équation d'onde du faisceau fondamental s'écrit de la même façon:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_\omega) + \mu_0 \epsilon_\omega \frac{\partial^2 \mathbf{E}_\omega}{\partial t^2} = \mu_0 \epsilon_0 \mathbf{P}_{NL}. \quad [4]$$

Nous ne nous intéressons qu'à la non-linéarité quadratique :  $\mathbf{P}_{NL}$  peut s'exprimer en fonction du tenseur contracté,  $d$ , de susceptibilité d'ordre 2 du milieu NL et de l'onde fondamentale  $\mathbf{E}_\omega$  par la relation :

$$\mathbf{P}_{NL}(2\omega) = d(-2\omega, \omega, \omega) \cdot \mathbf{E}_\omega \otimes \mathbf{E}_\omega. \quad [5]$$

### 1.2.2. Résolution de l'équation d'onde harmonique

Les expressions [3] et [4] forment un système d'équations couplées, mais lorsque l'hypothèse HP1 est vérifiée (cas des film minces), il suffit simplement de résoudre l'équation [3] qui est une équation différentielle du second ordre à second membre non nul. La solution est donc la somme d'une solution de l'équation homogène (onde libre) et d'une solution particulière (onde liée). Nous nous restreindrons au principe du calcul de l'intensité harmonique. Pour le détail des calculs, on se référera à la thèse de Didier Riehl<sup>[Riehl 96]</sup> ainsi qu'à l'article de Herman et Hayden<sup>[Herman 95]</sup>.

#### 1.2.2.1. Onde libre et onde liée

L'onde liée résulte de l'interaction de l'onde fondamentale avec le milieu NL. Par conséquent, elle se propage dans un milieu d'indice  $n_\omega$ , indice du film à la pulsation fondamentale. Elle se met sous la forme:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{E}_1 \cdot e^{i(2\omega t - k_1 \cdot r)} \\ \text{avec } k_1 = n_\omega(2\omega)/c \end{array} \right. \quad [6]$$

L'onde libre est solution de l'équation homogène. Elle se propage dans le milieu NL sans interagir avec lui. Elle est générée à l'interface air/film et se propage dans un milieu d'indice  $n_{2\omega}$ , indice du film à la pulsation harmonique. On la cherche sous la forme :

[Riehl 95]

Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel

D. Riehl, thèse de doctorat, université Paris XI, 1996

[Herman 95]

Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent and absorbing materials  
W.N. Herman and L.M. Hayden, J. Opt. Soc. Am. B 12 (3) 1995, 416

$$\begin{cases} \mathbf{E}_2 \cdot e^{i(2\omega t - k_2 \cdot r)} \\ \text{avec } k_2 = n_{2\omega}(2\omega) / c \end{cases} \quad [7]$$

La polarisation non-linéaire  $\mathbf{P}_{NL}$ , peut, quant à elle se mettre sous la forme:

$$\begin{cases} \mathbf{P}_{NL} \cdot e^{2i(\omega t - k_\omega \cdot r)} \\ \text{avec } k_\omega = n_\omega \omega / c \end{cases} \quad [8]$$

#### 1.2.2.2. Accord de phase

Les ondes libre et liée se propagent dans le même milieu mais ne "voient" pas le même indice de réfraction. Il va donc se créer tout au long de la propagation dans le milieu NL un déphasage entre ces deux ondes. Dans le cas particulier de l'incidence normale, ce déphasage s'écrit:

$$\Delta\phi = (2k_\omega - k_{2\omega})e = e(n_\omega - n_{2\omega})(2\omega) / c \quad [9]$$

e étant l'épaisseur du milieu NL.

Si ce déphasage atteint  $\pi$ , les deux ondes interfèrent destructivement, ce qui provoque une diminution de l'intensité harmonique résultante. L'épaisseur pour laquelle  $\Delta\Phi = \pi$  est appelée longueur de cohérence. En incidence normale, elle est égale à :

$$L_c = \frac{c}{2\omega} \frac{1}{(n_\omega - n_{2\omega})} \quad [10]$$

Lorsque l'épaisseur du milieu NL est très inférieure à  $L_c$ , l'intensité harmonique est proportionnelle  $e^2$  (voir paragraphe suivant). Pour réaliser un doubleur de fréquence efficace, il faut donc une longueur de cohérence la plus grande possible, ce qui implique une faible dispersion d'indice entre les longueurs d'onde fondamentale et harmonique. Le cas idéal de l'accord de phase ( $L_c$  infini) est réalisé lorsque:

$$n_\omega = n_{2\omega} \quad [11]$$

Dans les cristaux NL, cet accord de phase peut s'obtenir en choisissant judicieusement l'orientation des axes du cristal biréfringent. Dans les films organiques NL, la forte dispersion d'indice ne permet pas d'avoir des longueurs de cohérence supérieures à la dizaine de microns. On utilise d'autres techniques pour améliorer l'efficacité du doublage, notamment en propagation guidée, parmi lesquelles l'élaboration d'électrodes en peigne<sup>[Anderson 71]</sup>, dispersion modale<sup>[Levine 75]</sup>.

[Anderson 71]

Wideband CO2 Laser second-harmonic generation phase matched in GaAs thin-film waveguides  
D.B. Anderson and J.T. Boyd, Appl. Phys. Lett. 19 (8) 1971, 266

[Levine 75]

Phase-matched second-harmonic generation in a liquid-filled waveguide

### 1.2.2.3. Principe du calcul de l'intensité harmonique

Le calcul de l'intensité harmonique consiste à résoudre l'équation [3]. L'expression de l'onde liée,  $\mathbf{E}_1$ , en fonction de la polarisation non-linéaire  $\mathbf{P}_{NL}$  est donnée par la relation ci-après<sup>[Pershan 65]</sup> :

$$\mathbf{E}_1 = \frac{1}{(n_1^2 - n_2^2)} \left( \mathbf{P}_{NL} - \frac{\mathbf{k}_1(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{P}_{NL})}{k_2^2} \right). \quad [12]$$

L'expression de  $\mathbf{E}_1$  en fonction de  $\mathbf{E}_\omega$  peut donc être déduite des relations [8] et [9].

L'onde  $\mathbf{E}_2$  vérifiant une équation d'onde homogène classique, elle se calcule en appliquant aux ondes harmoniques les équations de continuité à l'interface air/milieu NL (cf. figure 2) :

$$\begin{cases} (\mathbf{E}_{2\omega}^r)_t = (\mathbf{E}_1)_t + (\mathbf{E}_2)_t \\ (\mathbf{H}_{2\omega}^r)_t = (\mathbf{H}_1)_t + (\mathbf{H}_2)_t \end{cases} \quad [13]$$

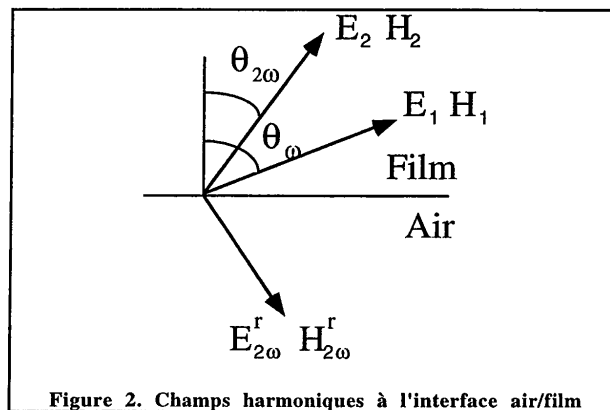


Figure 2. Champs harmoniques à l'interface air/film

La résolution du système consiste à éliminer l'onde harmonique réfléchie et en déduire  $\mathbf{E}_2$  en fonction de  $\mathbf{E}_1$ .

L'onde harmonique transmise dans le substrat  $(\mathbf{E}_s)_{2\omega}$  se calcule en appliquant les conditions de continuité milieu NL/substrat (cf. figure 3) :

$$\begin{cases} (E_{s2\omega})_t = (E_1)_t + (E_2)_t \\ (H_{s2\omega})_t = (H_1)_t + (H_2)_t \end{cases} \quad [14]$$

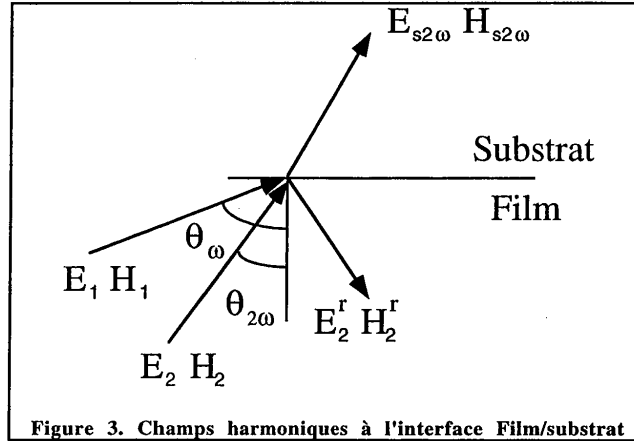


Figure 3. Champs harmoniques à l'interface Film/substrat

On néglige l'onde liée générée à la deuxième interface par la réflexion de l'onde fondamentale. La résolution du système consiste à éliminer l'onde  $(E_{2r}, H_{2r})$  pour aboutir à l'expression de  $E_{s2\omega}$  en fonction de  $E_1$  puis de  $E_\omega$ .

Pour le calcul de l'intensité harmonique  $I_{2\omega}$ , il suffit de prendre en compte le coefficient de transmission substrat/air  $(t_{2\omega})^{s/a}$  :

$$I_{2\omega} = (2\mu_0 c)^{-1} |(t_{2\omega})^{s/a} \cdot E_{s2\omega}|^2 \quad [15]$$

L'ensemble de ce raisonnement et compte tenu des hypothèses simplificatrices HP1->5 (en négligeant cependant l'onde  $(E_{2r}, H_{2r})$  réfléchié à l'interface film/substrat) a permis à Jerphagnon et Kurtz Jerphagnon [Jerphagnon 70] d'établir une expression assez simple de l'intensité harmonique:

$$\begin{cases} I_{2\omega} = \frac{(t_\omega T_{2\omega}) d_{\text{eff}}^2 E_\omega^4 \sin^2(\Delta\varphi)}{2\mu_0 c (n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)^2} \\ \text{avec } \Delta\varphi = e \cdot (n_\omega \cos(\theta_\omega) - n_{2\omega} \cos(\theta_{2\omega})) \cdot (2\omega) / c \end{cases} \quad [16]$$

où  $\Delta\varphi$  est le déphasage entre les ondes  $E_1$  et  $E_2$  en incidence oblique,  $t_\omega$  le coefficient de transmission de l'onde fondamentale à l'interface air/film,  $T_{2\omega}$  le pseudo-coefficient de Fresnel en transmission de l'onde harmonique résultant des conditions de continuité de l'onde harmonique aux

[Jerphagnon 70]

Maker fringes: a detailed comparison of the theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals  
J. Jerphagnon and S.K. Kurtz, J. Appl. Opt. 41 (4) 1970, 1667

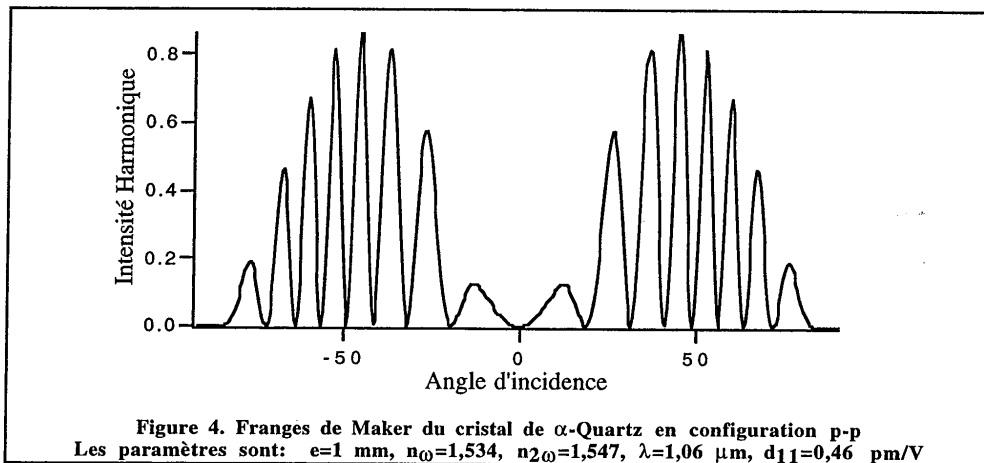
différentes interfaces et  $d_{\text{eff}}$  le coefficient non-linéaire effectif obtenu en projetant  $\mathbf{P}_{\text{NL}}$  sur la direction de  $\mathbf{E}_2$ ,  $\mathbf{e}_2$  :

$$d_{\text{eff}} = \frac{\mathbf{P}_{\text{NL}} \cdot \mathbf{e}_2}{|\mathbf{E}_\omega|^2}. \quad [17]$$

L'expression de l'onde harmonique établie par la formule [13] impose quelques commentaires:

- $I_{2\omega}$  croît proportionnellement au carré l'intensité fondamentale ( $I_\omega$ )<sup>2</sup>,
- la saturation de  $I_{2\omega}$  apparaît dans le terme :  $\frac{\sin^2(\Delta\phi)}{(n_\omega^2 - n_{2\omega}^2)^2}$ ,

-  $\Delta\phi$  dépendant de l'angle d'incidence via la relation de Snell-Descartes à l'interface air/film,  $\sin\theta_0 = n_\omega \sin\theta_\omega$ , il apparaît, lorsqu'on fait varier l'angle d'incidence, un système de franges appelées franges de Maker (cf. figure 4.). Le relevé expérimental de ces franges permet, lorsque les paramètres  $e$ ,  $n_\omega$ ,  $n_{2\omega}$  et  $n_{s2\omega}$  (indice du substrat à la pulsation  $2\omega$ ) sont connus, de déterminer le coefficient non-linéaire effectif (pour une configuration de polarisation des champs harmoniques donnée).



## 2. Modèle rigoureux

Dans le cas de films contenant des colorants organiques absorbant dans le visible l'hypothèse HP3 est souvent mise en défaut, notamment lorsque la longueur d'onde fondamentale est, comme dans notre cas,  $1,06$   $\mu\text{m}$ . De plus la biréfringence créée par l'orientation des chromophores dans la direction de l'axe 3, rend aussi caduque l'hypothèse HP4. Pour tenir compte de ces deux effets, il faut alors apporter quelques corrections au modèle simplifié décrit précédemment. Nous supposons cependant que les hypothèses HP1, HP2 et HP5 restent valables.

### 2.1. Prise en compte de la biréfringence

L'anisotropie de la polarisabilité microscopique ( $\alpha$ ) des chromophores organiques est responsable de la biréfringence induite par l'orientation de ces chromophores selon l'axe 3. On tiendra compte de cette biréfringence aussi bien à la longueur d'onde fondamentale qu'à la longueur d'onde harmonique.

L'indice pour une onde polarisée s est l'indice ordinaire du film :

$$n^s = n^o . \quad [18]$$

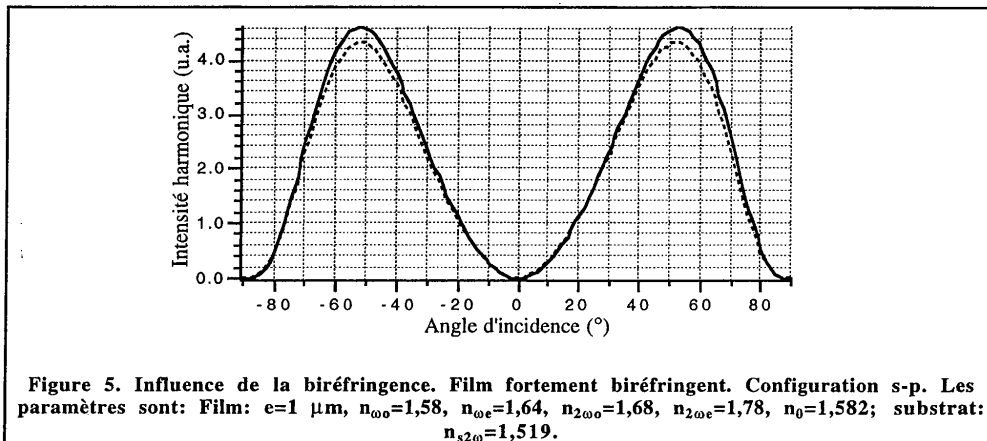
Le calcul de l'indice pour une onde polarisée p, nécessite l'utilisation de l'ellipsoïde des indices:

$$n^p = n^o \sqrt{1 + \left( \frac{1}{(n^o)^2} - \frac{1}{(n^e)^2} \right)} . \quad [19]$$

Pour des ondes polarisées p, on remplace donc, les indices  $n_{\omega}$  et  $n_{2\omega}$ , respectivement par  $(n_{\omega})^p$  et  $(n_{2\omega})^p$ . Pour des ondes polarisées s, on remplace  $n_{\omega}$  et  $n_{2\omega}$ , respectivement par  $(n_{\omega})^s$  et  $(n_{2\omega})^s$ .

La biréfringence est à l'origine du phénomène de double-réfraction qui prévoit que le déplacement électrique n'a pas la même direction que le champ électrique. Ceci se comprend aisément par l'équation [2] sachant que les valeurs propres de  $\epsilon_{2\omega}$  (tenseur de rang 1) n'ont plus de dégénérescence d'ordre 3. Le traitement de la double-réfraction consiste à remplacer les angles  $\theta_i$  ( $i=0,1,2,s$ ) par  $\theta_i - \gamma_i$ ,  $\gamma_i$  étant l'angle de double-réfraction vérifiant :

$$\cos(\gamma_i) = \frac{n_i^o n_i^e}{n_i^p \sqrt{(n_i^o)^2 + (n_i^e)^2 - (n_i^p)^2}} . \quad [20]$$



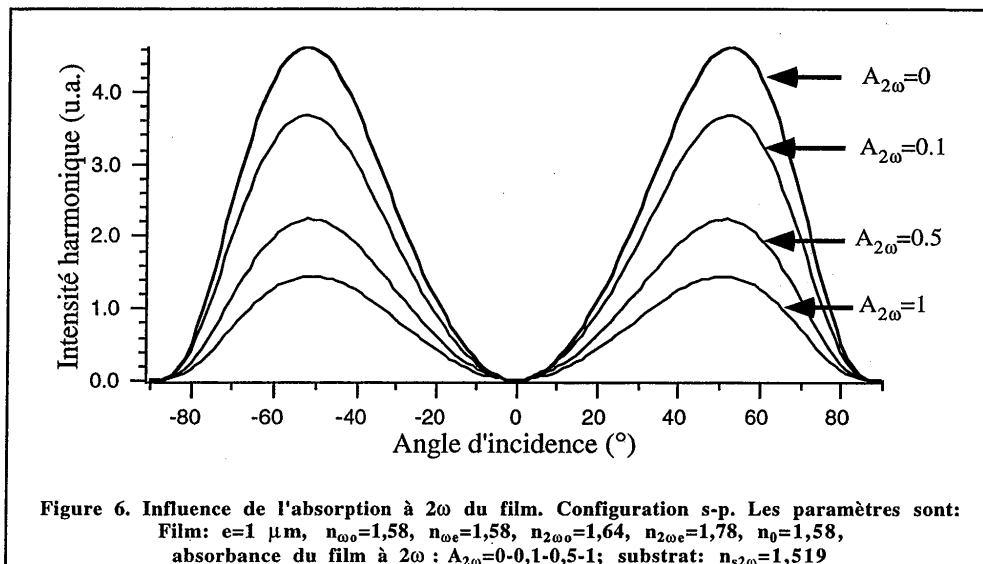
La figure 5 montre cependant que l'erreur commise est assez faible ( $< 10\%$ ) même dans le cas d'une forte biréfringence.

## 2.2. Prise en compte de l'absorption

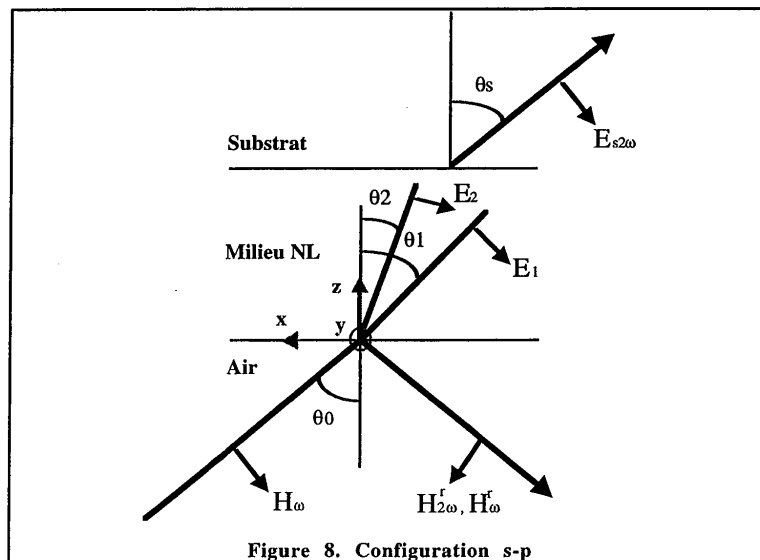
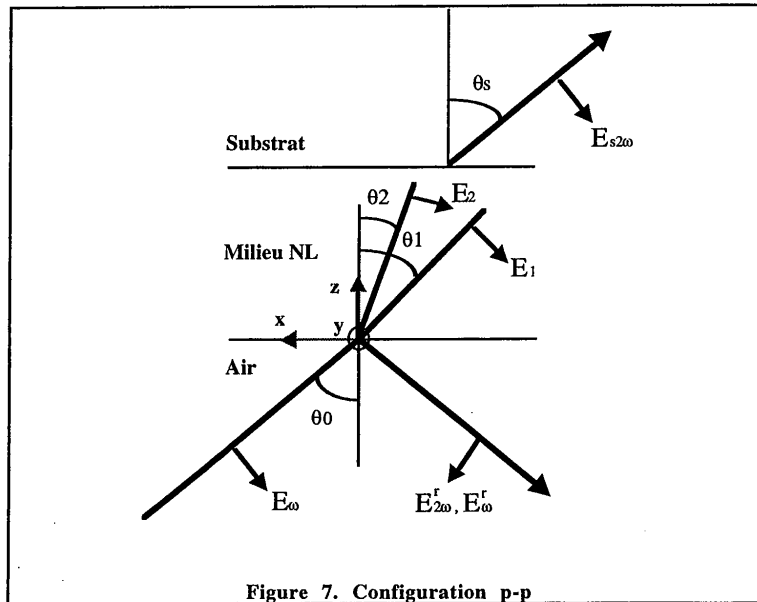
Les équations [1] à [11] restent valables à condition d'utiliser des indices de réfraction complexe pour rendre compte de l'absorption du matériau:

$$n = n' + in'' \quad [21]$$

La figure 6 montre que négliger l'absorption peut entraîner une erreur dramatique, même pour un film assez peu absorbant.







### 3. Applications aux matériaux utilisés

L'équation [12] est valable quelques soient les polarisations des faisceaux fondamental et harmonique. Le calcul de tous les coefficients du tenseur  $d$  nécessiterait en toute rigueur l'étude de 27 configurations différentes de polarisations. Heureusement, les considérations de symétrie des matériaux étudiés réduisant les éléments de ce tenseur à au plus 3 coefficients non nuls (cf. chapitre III), il nous suffira de considérer seulement 3 configurations de polarisation judicieuses pour caractériser entièrement le matériau NL. Les figure 7 et 8 décrivent deux de ces configurations (p-p et s-p) qui sont suffisantes pour la mesure des coefficients non-linéaires, dans le cas où les symétries de Kleinman sont vérifiées<sup>[Kleinman 62]</sup>.

#### 3.1. Cas du quartz de référence

Le tenseur du cristal de  $\alpha$ -quartz s'écrit dans le repère (1,2,3) des axes propres du cristal:

$$d = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad [22]$$

En configuration p-p et en effectuant la rotation autour de l'axe optique ce qui revient à choisir (1,2,3)=(z,x,y) (c'est cette configuration que l'on a utilisée), la polarisation NL peut s'écrire:

$$P_{NL} = \begin{pmatrix} d_{11} \sin(2\theta_1) \\ 0 \\ -d_{11} \cos(2\theta_1) \end{pmatrix} E_o^2. \quad [23]$$

Le calcul du coefficient non-linéaire effectif donne alors en configuration p-p:

$$d_{eff} = d_{11} \sin(2\theta_1 + \theta_2). \quad [24]$$

La figure 9 montre les courbes théoriques (points) et expérimentales (trait plein) obtenues en configuration p-p, les paramètres connus étant les suivants :

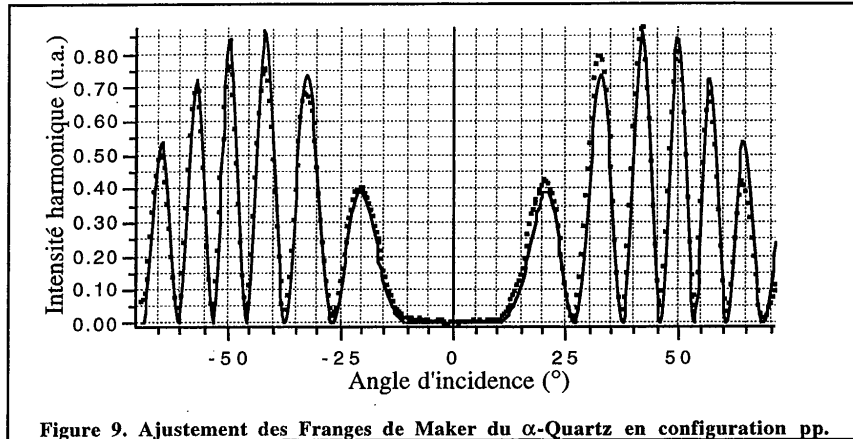
- $n_1 = 1,534$  (indice pour le fondamental)
- $n_2 = 1,547$  (indice pour l'harmonique)

[Kleinman 62]

Nonlinear dielectric polarization in optical media  
D.A. Kleinman, Phys. Rev. 126 (6) 1962, 1977

- $h = 0,970$  mm (épaisseur de la lame)
- $d_{11} = 0,46$  pm/V (coefficient NL du  $\alpha$ -quartz)

L'ajustement ne se fait que sur l'intensité  $I_{\omega}$  du fondamental. C'est la valeur de référence par rapport à laquelle nous évaluerons l'intensité  $I_{2\omega}$  pour tout autre milieu NL, en particulier les films polarisés.



### 3.2. Cas du film mince

Préalablement, il faut savoir si l'hypothèse HP3 est valable. Dans la grande majorité des cas, elle ne l'est pas car d'une part la longueur d'onde harmonique est située la bande d'absorption du colorant, et d'autre part l'orientation des chromophores dans une direction privilégiée (axe 3) est responsable d'une forte biréfringence (d'autant plus forte dans la bande d'absorption !). Dans ce cas, il faut utiliser le modèle rigoureux.

#### 3.2.1. Principe de la mesure des coefficients NL

Pour résoudre complètement l'équation d'onde [3], en tenant compte des termes correctifs, il reste à connaître la polarisation NL du matériau en fonction de ses coefficients NL.

Dans le cas de film organique polarisé selon l'axe 3, et en tenant compte des symétries structurales ainsi que des symétries de permutation, le tenseur  $d$  s'écrit :

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad [25]$$

Dans le cas général, la polarisation NL s'écrit alors:

$$\mathbf{P}_{NL} = \begin{pmatrix} 2d_{15}(E_{\omega})_x(E_{\omega})_z \\ 2d_{15}(E_{\omega})_y(E_{\omega})_z \\ d_{31}((E_{\omega})_x^2 + (E_{\omega})_y^2) + d_{33}(E_{\omega})_z^2 \end{pmatrix}. \quad [26]$$

Pour mesurer les trois coefficients  $d_{31}$ ,  $d_{13}$  et  $d_{15}$ , il nous faut trouver trois configurations astucieuses de polarisations pour les ondes fondamentale et harmonique. Par exemple, si l'onde fondamentale est polarisée s, seule la composante  $(E_{\omega})_y$  est non nulle et dans ce cas  $\mathbf{P}_{NL}$  s'écrit:

$$\mathbf{P}_{NL} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ d_{31}(E_{\omega})_y^2 \end{pmatrix} \quad [27]$$

et l'on a :

$$d_{\text{eff}} = d_{31} \sin(\theta_2). \quad [28]$$

Les ondes harmoniques sont alors polarisées selon l'axe z, elle peuvent être analysées en polarisation p. La configuration s-p nous permet de mesurer le coefficient  $d_{31}$ .

Pour déterminer séparément,  $d_{15}$  l'expression de  $\mathbf{P}_{NL}$  nous impose d'une part de projeter l'onde harmonique dans la plan (x,y) soit une polarisation d'analyse s, et d'autre part que la composante  $(E_{\omega})_z$  de l'onde fondamentale soit non nulle, soit une polarisation incidente qui peut-être intermédiaire entre s et p et que nous noterons  $\alpha$ .

La configuration  $\alpha$ -s nous permet de mesurer  $d_{15}$ .

Il nous reste alors à trouver une configuration pour la mesure de  $d_{33}$ . L'axe z n'étant pas un axe accessible aux polariseurs, il apparaît impossible de mesurer  $d_{33}$  séparément des autres coefficients. Mais si l'on a préalablement calculé  $d_{13}$  et  $d_{15}$ , il nous suffit de sélectionner une polarisation de l'onde harmonique qui ait une projection non nulle sur l'axe z, à condition aussi que la composante  $(E_{\omega})_z$  de l'onde fondamentale soit non nulle. On peut prendre par exemple la configuration p-p. Dans cette configuration,  $\mathbf{P}_{NL}$  s'écrit:

$$\mathbf{P}_{NL} = \begin{pmatrix} 2d_{15}(E_{\omega})_x(E_{\omega})_z \\ 0 \\ d_{31}(E_{\omega})_x^2 + d_{33}(E_{\omega})_z^2 \end{pmatrix} \quad [29]$$

et l'on a:

$$d_{\text{eff}} = 2d_{15} \sin(\theta_1) \cos(\theta_2) \cos(\theta_1) + d_{31} \sin(\theta_2) \cos^2(\theta_1) + d_{33} \sin^2(\theta_1) \sin(\theta_2). \quad [30]$$

### 3.2.2. Dépouillement des franges de Maker

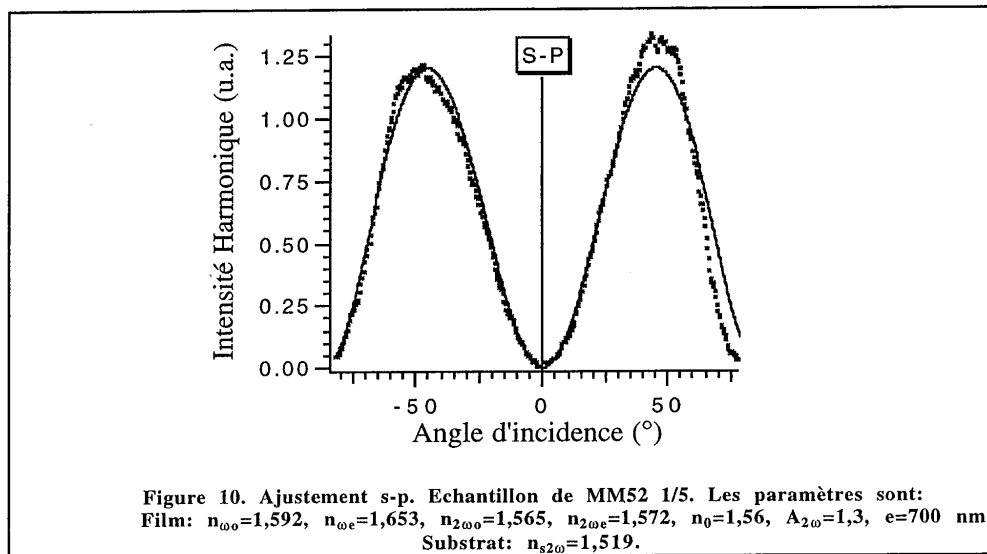
L'étalonnage par le quartz de référence nous ayant permis de mesurer  $I_{\omega}$ , l'ajustement des des franges de Maker ne se fait que sur les coefficients NL  $d_{15}$ ,  $d_{31}$  et  $d_{33}$ . Pour ajuster à l'aide du modèle prenant en compte l'absorption, la biréfringence ainsi que la dispersion du film, il faut préalablement connaître:

- les indices ordinaire et extraordinaire (partie réelle et imaginaire) aux longueurs d'ondes fondamentale et harmonique (mesurés en ellipsométrie ou à l'aide d'un ajustement de type Kramers-Kronig),
- l'indice du substrat à la longueur d'onde harmonique (Handbook),
- l'épaisseur du film (mesurée au profilomètre après la procédure de polarisation).

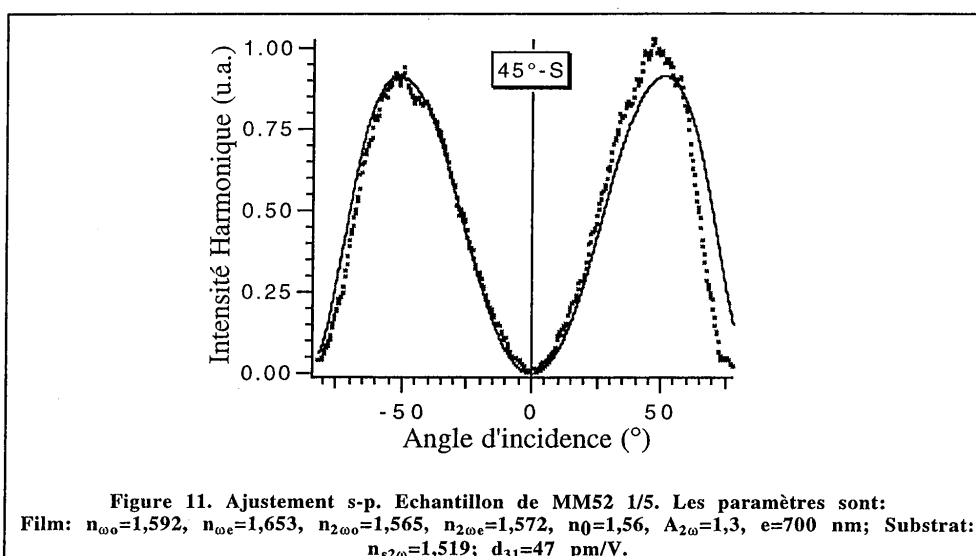
On mesure d'abord séparément  $d_{31}$  et  $d_{15}$  en configurations s-p et  $45^\circ$ -s, puis  $d_{33}$  en configuration p-p à l'aide des valeurs de  $d_{31}$  et  $d_{15}$  précédentes.

### 3.3. Exemple de dépouillement

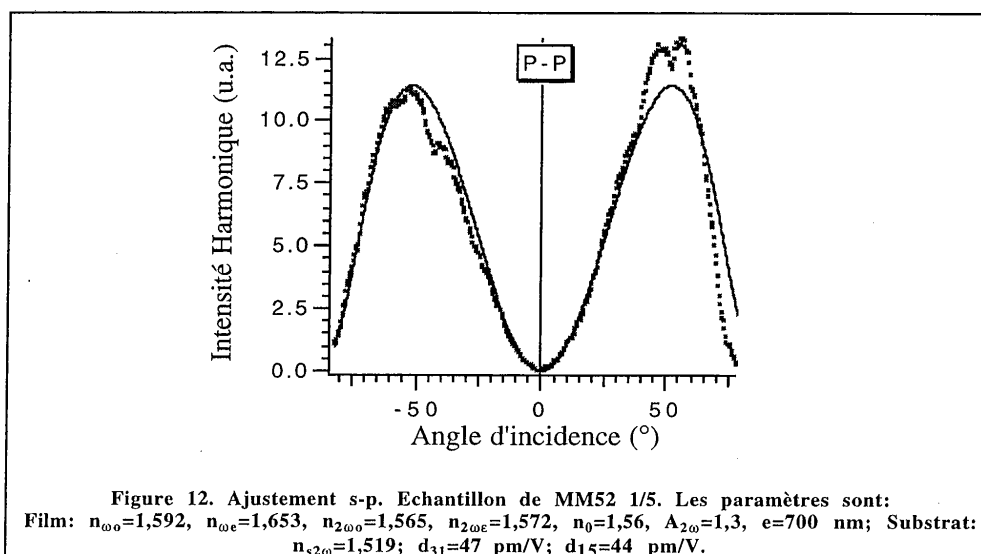
La figure 10 montre l'ajustement obtenu avec un échantillon de MM52/SiK=1/5 en configuration s-p, avec les paramètres prédéterminés: le coefficient  $d_{31}$  qu'on en déduit de l'ajustement est de 47 pm/V.



La figure 11 montre l'ajustement en configuration  $45^\circ$ -s. Le coefficient  $d_{15}$  qu'on en déduit est de 44 pm/V.



Enfin la figure 12 montre l'ajustement réalisé en configuration p-p. Le coefficient  $d_{33}$  qu'on en déduit de l'ajustement est de 123 pm/V.





# **Annexe II**

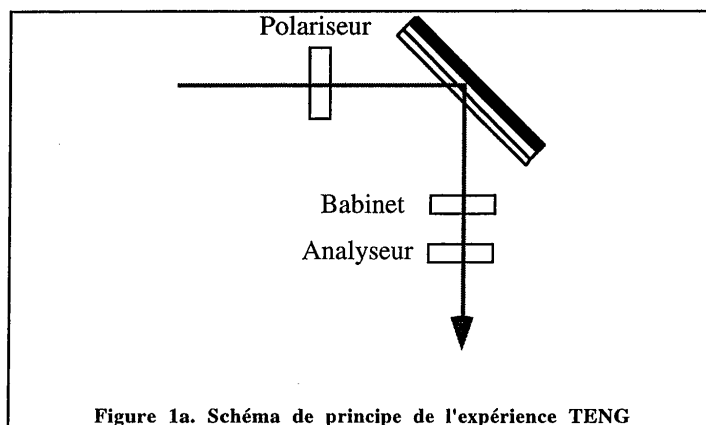
## **Modélisation des méthodes TENG et de simple réflexion**





## 1. Méthode TENG

Le principe de la mesure des coefficients électro-optique par la méthode de TENG<sup>[Teng 90, Levy 93]</sup> s'appuie sur l'évaluation de la biréfringence induite dans le film par l'application d'un champ électrique. Le système polariseur/analyseur est croisé et le compensateur de phase Babinet (cf. figure 1a) permet de faire varier le déphasage entre les composantes s et p de l'onde incidente sur le film. Par exemple, lorsque ce déphasage est nul modulo  $\pi$  et que le matériau est isotrope ( $r_{33}=r_{13}=0$ ), l'intensité du faisceau réfléchi est nulle. Toute biréfringence électro-induite engendrera une variation d'intensité du faisceau réfléchi dont l'amplitude dépendra de la phase introduite par le compensateur, permettant ainsi d'ajuster le point de fonctionnement.



Le principal problème inhérent à la mesure est l'existence de faisceaux parasites réfléchis sur les différentes interfaces de l'échantillon (cf. figure 1b). Expérimentalement, il est généralement possible de masquer le faisceau réfléchi sur le substrat en augmentant artificiellement son épaisseur (on accole à l'échantillon une lame de verre d'épaisseur suffisante, 2 mm) mais l'analyse rigoureuse devra tenir compte de ces faisceaux 1, 2 et 3 ainsi que de l'absorption des différentes couches de l'échantillon (ITO, film NL, électrode réfléchissante).

[Teng 90]

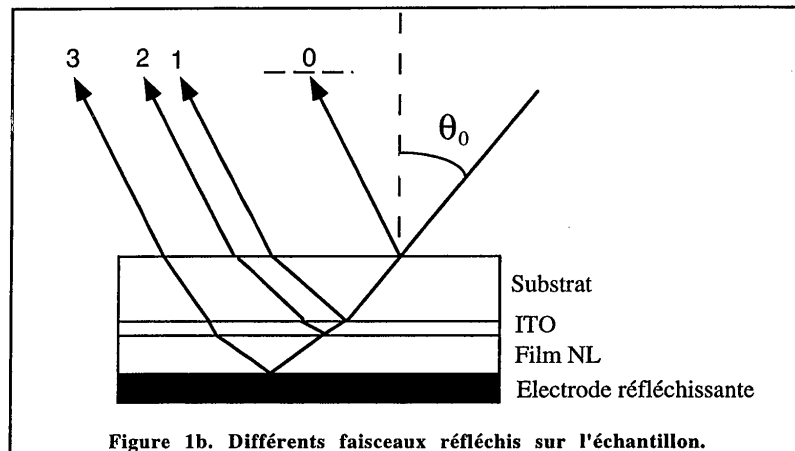
imple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers

C.C. Teng and H.T. Man, Appl. Phys. Lett. 56, 1734 (1990)

[Levy 93]

Reflection method for electro-optical coefficient determination in stratified thin film structures

Y. Lévy, M. Dumont, E. Chastaing, P. Robin, P.A. Chollet, G. Gadret, and F. Kajzar, Mol. Cryst. Sci. Technol.-Sec B: Nonlinear Optics, 4 (1993), 1



Dans un premier temps, nous nous bornerons à une analyse simplifiée de cette méthode avant d'étudier l'influence des phénomènes parasites.

### 1.1. Modèle simplifié

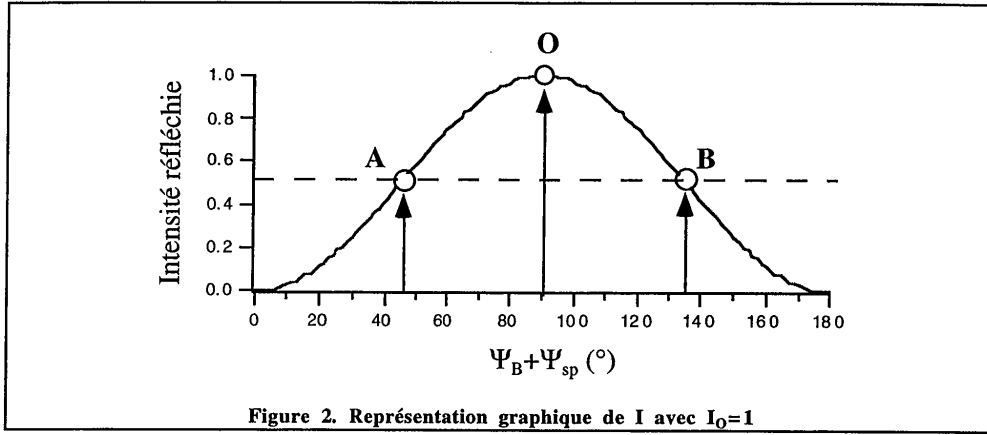
Les hypothèses faites sont les suivantes:

- réflexion totale sur la couche réfléchissante,  $r = 1$ ,
- couche NL transparente,
- les réflexions multiples (ondes 0, 1 et 2) sont négligées,
- le film est un matériau uniaxe d'axe 3,
- l'échantillon ne présente aucun effet piézo-électrique et électrostrictif,
- le film est faiblement concentré en molécules NL.

Lorsque toutes ces hypothèses sont vérifiées, l'intensité de l'onde réfléchie sur l'échantillon s'écrit:

$$I = I_i \sin^2[(\psi_{sp} + \psi_B) / 2] \quad [1]$$

où  $\psi_{sp}$  et  $\psi_B$  sont les déphasages entre les composantes s et p de l'onde réfléchie, dus respectivement à l'échantillon et au compensateur de Babinet,  $I_i$  étant l'intensité incidente sur l'échantillon. Sur la représentation graphique de I (figure 2, avec  $I_i=1$ ), nous avons repéré 3 points particuliers, A ( $\psi_{sp} + \phi_B = \pi / 2$ ), B ( $\psi_{sp} + \phi_B = 3\pi / 2$ ) et O ( $\psi_{sp} + \phi_B = \pi$ ), qui nous serviront dans la suite du raisonnement.

Figure 2. Représentation graphique de I avec  $I_0=1$ 

Dans le cas d'un matériau uniaxe d'axe 3, le déphasage  $\psi_{sp}$  peut s'écrire:

$$\psi_{sp} = \frac{4\pi e}{\lambda} \left( (n_o^2 - \sin^2(\theta_o))^{1/2} - \frac{n_o}{n_e} (n_e^2 - \sin^2(\theta_o))^{1/2} \right) \quad [2]$$

$e$  étant l'épaisseur du film non-linéaire,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau utilisé,  $n_o$  et  $n_e$  les indices ordinaire et extraordinaire du film NL qui correspondent respectivement aux axes 1 et 3 (on peut donc écrire  $n_o=n_1$  et  $n_e=n_3$ ).

Si les modulations des indices  $n_o$  et  $n_e$  sont très faibles devant l'indice moyen,  $n$ , du film (cela sera justifié a posteriori), on peut développer les variations de  $\psi_{sp}$  de la façon suivante:

$$\Delta\psi_{sp} = \frac{\partial\psi_{sp}}{\partial n_3} (\Delta n_3 - \Delta n_1). \quad [3]$$

Il vient alors:

$$\Delta\psi_{sp} = \frac{4\pi e}{\lambda n (n^2 - \sin^2(\theta_o))^{1/2}} (\Delta n_3 - \Delta n_1). \quad [4]$$

La mesure s'effectuant sur la variation d'intensité induite par  $\Delta\psi_{sp}$ , on extrait celle-ci de la relation [1], en développant au premier terme en  $\Delta\psi_{sp}$ , considérant de faibles variation d'indices:

$$\Delta I / I_0 = \sin(\psi_{sp} + \psi_B) \sin(\Delta\psi_{sp} / 2) \approx \sin(\psi_{sp} + \psi_B) \cdot \Delta\psi_{sp} / 2. \quad [5]$$

La mesure de  $\Delta I / I_0$  en un point particulier de la courbe de la figure 2 suffit à calculer  $\Delta\psi_{sp}$ . Par exemple, si l'on effectue deux mesures aux points A et B, on tire  $\Delta\psi_{sp}$  des relations suivantes:

$$\begin{cases} (\Delta I)_A / I_0 = \Delta\psi_{sp} / 2 \\ (\Delta I)_B / I_0 = -\Delta\psi_{sp} / 2 \end{cases} \quad [6]$$

La mesure au point O doit quant à elle être nulle.

L'obtention de [6] découle du cas idéal dont on peut se rapprocher expérimentalement lorsque la mesure s'effectue très loin de la bande d'absorption du chromophore, que l'on a éliminé l'onde 0, que l'électrode réfléchissante (en général en or ou en aluminium) est suffisamment épaisse (au moins 0,1 micron), et enfin que l'indice du film NL se rapproche de celui de l'électrode transparente. Toutes ces exigences ne sont évidemment que très rarement remplies, notamment la dernière, c'est pourquoi, l'analyse des relevés de  $\Delta I/I_0$  nécessite l'utilisation d'un modèle beaucoup plus rigoureux que nous exposons dans le paragraphe suivant.

### 1.2. Modèle rigoureux

Ce modèle prend en compte dans le calcul de la réflectivité totale de l'échantillon l'existence des ondes 1, 2 et 3 ainsi que les éventuelles absorption et biréfringence des couches d'ITO, de polymère NL et d'or. On néglige cependant toujours les effets piézo-électrique et d'électrostriction.

Si  $r^s$  et  $r^p$  sont les coefficients de réflexion des ondes incidentes s et p, l'intensité réfléchie, après le compensateur de babinet, s'écrit:

$$I_r / I_i = |r^s - r^p e^{j\phi_B}|^2 / 4. \quad [7]$$

Il s'agit donc de calculer  $r^s$  et  $r^p$  en utilisant les formules de Fresnel à chaque interface ainsi que la formule de Rouard permettant de calculer les coefficients d'un empilement de 3 couches :

$$\begin{cases} k_{z,i}^s = (2\pi / \lambda) [\tilde{n}_{i0}^2 - \sin^2(\theta_0)] \\ k_{z,i}^e = (2\pi / \lambda) [\tilde{n}_{i0}^2 - (\tilde{n}_{i0}^2 / \tilde{n}_{ie}^2) \sin^2(\theta_0)] \\ \Psi_i^{s,p} = 2k_{z,i}^{s,p} e_i \\ r_{i,i+1}^s = (k_{z,i}^s - k_{z,i+1}^s) / (k_{z,i}^s + k_{z,i+1}^s) \\ r_{i,i+1}^p = (k_{z,i}^s / n_{ie}^2 - k_{z,i+1}^s / n_{(i+1)e}^2) / (k_{z,i}^s / n_{ie}^2 + k_{z,i+1}^s / n_{(i+1)e}^2) \\ r_{i,i+2}^{s,p} = (r_{i,i+1}^{s,p} + r_{i+1,i+2}^{s,p} \exp(-j\Psi_i^{s,p})) / (1 + r_{i,i+1}^{s,p} \cdot r_{i+1,i+2}^{s,p} \exp(-j\Psi_i^{s,p})) \end{cases}, \quad [8]$$

l'indice  $\tilde{n}$  étant complexe pour prendre en compte les effets d'absorption.

Par exemple, la prise en compte de l'absorption et de la biréfringence du film nécessite d'écrire:

$$\begin{cases} \tilde{n}_o = \tilde{n}_1 = n_1 + i\delta_1 \\ \tilde{n}_e = \tilde{n}_3 = n_3 + i\delta_3 \end{cases} \quad [9]$$

Le calcul rigoureux de  $\Delta I/I_0$  (rappelons que  $I_0$ , intensité maximale, est mesurable lorsque  $\Psi_{sp} + \phi_B = \pi$ , au point O) donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta I / I_0 = \frac{1}{(|r^s|^2 + |r^p|^2)} \left( |r^s|^2 + |r^p|^2 - 2|r^s||r^p|\cos(\psi_{sp} + \phi_B) \right) \\ -|r^s|^2 - |r^p|^2 + 2|r^s||r^p|\cos(\psi'_{sp} + \phi_B) \end{array} \right\} \quad [10]$$

$r^s, p$  et  $\psi'_{sp}$  étant déduits des indices du film modifiés par les variations électro-induites:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{n}'_o = \tilde{n}'_1 = n_1 + \Delta n_1 + i(\delta_1 + \Delta\delta_1) \\ \tilde{n}'_e = \tilde{n}'_3 = n_3 + \Delta n_3 + i(\delta_3 + \Delta\delta_3) \end{array} \right\} \quad [11]$$

Considérant les formules [10] et [11] la mesure de  $\Delta I / I_0$  en un point de fonctionnement ( $\psi_{sp} + \phi_B$ ) donné ne permet pas d'en déduire  $\Delta n_1$  et  $\Delta\delta_1$ . Il nous faut faire au moins deux mesures. Dans le cas d'un film faiblement absorbant ( $\Delta\delta_1 \ll \Delta n_1$ ) et en négligeant les réflexions multiples ainsi que les pertes de l'électrode réfléchissante, on peut monter, en développant au premier ordre par rapport aux parties réelle et imaginaire de  $\Delta\psi_{sp}$  (en écrivant:  $\Delta\psi_{sp} = \Delta\psi_{sp}^r - \Delta\psi_{sp}^i$ ), que :

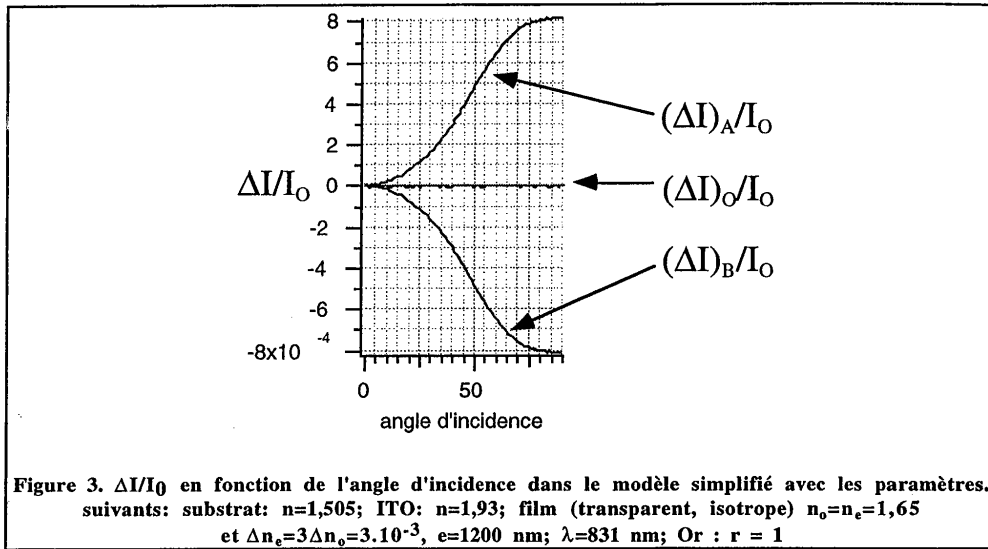
$$\left\{ \begin{array}{l} (\Delta I)_A / I_0 = (\Delta\psi_{sp}^r + \Delta\psi_{sp}^i) / 2 \\ (\Delta I)_B / I_0 = -(\Delta\psi_{sp}^r - \Delta\psi_{sp}^i) / 2. \\ (\Delta I)_O / I_0 = \Delta\psi_{sp}^i / 2 \end{array} \right. \quad [12]$$

auquel cas il est possible d'en déduire  $\Delta\psi_{sp}^r$  et  $\Delta\psi_{sp}^i$  par la somme et la différence des modulations relatives en A et B (ou de façon redondante pour  $\Delta\psi_{sp}^i$ , une mesure en O :

$$\left\{ \begin{array}{l} (\Delta I)_A / I_0 + (\Delta I)_B / I_0 = \Delta\psi_{sp}^i \\ (\Delta I)_B / I_0 - (\Delta I)_A / I_0 = \Delta\psi_{sp}^r \\ (\Delta I)_O / I_0 = \Delta\psi_{sp}^i / 2 \end{array} \right. \quad [13]$$

On voit ainsi l'intérêt de prendre les points A, B et O comme points de fonctionnement pour la mesure de  $\Delta I / I_0$ .

La figure 3 montre la représentation graphique de  $\Delta I / I_0$  aux points A, O et B en fonction de l'angle d'incidence, calculée à partir du modèle simplifié (équations [1] à [5]) pour un échantillon de MM52/SiK=1/5.



On constate que les mesures en A et B sont parfaitement symétriques et que la mesure en O est toujours nulle.

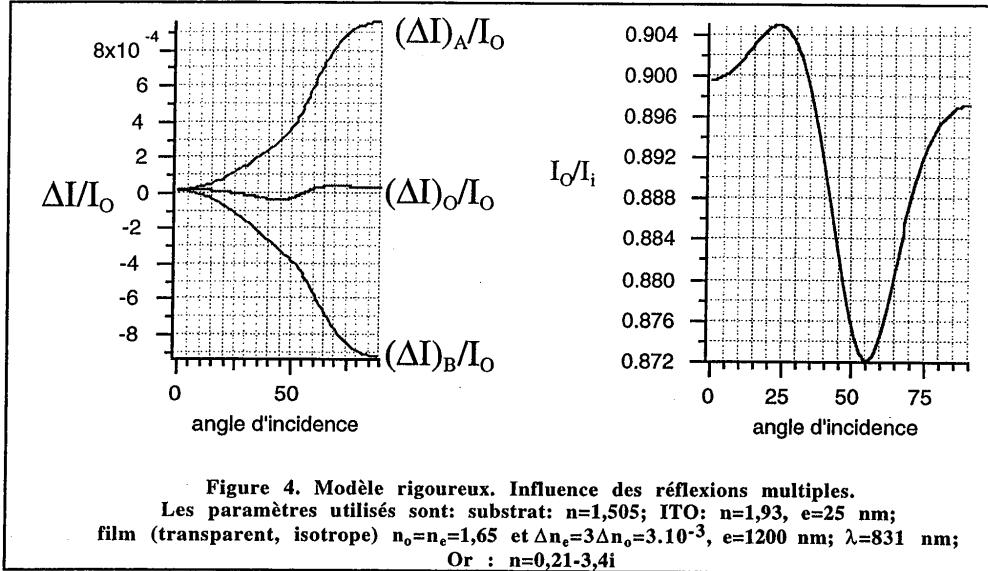
Pour commenter le modèle rigoureux, nous choisisons, comme pour le modèle simplifié, A, B et O comme points de mesure de  $\Delta I/I_0$ . Dans ce qui suit, nous analyserons séparément les effets sur  $\Delta I/I_0$  des 3 principaux phénomènes parasites que sont les réflexions multiples notamment dans le cas où l'on insère des couches tampons entre le polymère et les électrodes, l'absorption des différentes couches et enfin la biréfringence du film NL. Les paramètres de simulation sont ceux d'un film mince MM52/SiK=1/5.

### 1.2.1. Réflexions multiples

L'existence des ondes 1 et 2 naît du désaccord d'indice entre le substrat, la couche d'ITO et le polymère. L'indice de l'ITO étant proche de 2 et celui du polymère en général compris entre 1,5 et 1,7 (selon le chromophore dopant et la longueur d'onde de mesure), l'amplitude de l'onde réfléchie 3 est parasitée par les interférences avec les ondes 1 et 2. L'épaisseur de l'ITO étant souvent faible devant celle du polymère, c'est surtout l'interférence entre 3 et 2 qui est prédominante. Ce phénomène d'interférence dépend du désaccord d'indice ainsi que de l'épaisseur de l'ITO. Celui que nous utilisons (dépôt par évaporation sur le substrat de verre) a une épaisseur de l'ordre de 25 nm.

La figure 4 montre l'influence des réflexions parasites sur les modulations relatives ainsi que sur l'intensité maximale  $I_0$ . Cela se traduit par un effet d'interférence nettement visible sur  $I_0$  à l'incidence  $55^\circ$  (interférences destructives) qui se répercute aussi sur l'intensité modulée à cette même incidence. Les modulations en A et B restent symétriques mais l'erreur commise en appliquant le modèle simplifié peut atteindre 20 % notamment pour les incidences autour de  $55^\circ$ . On

a donc tout intérêt à faire les mesures aux faibles incidences ( $<30^\circ$ ) (étant donné aussi que la mesure aux fortes incidences est plus délicate) pour minimiser l'erreur due aux réflexions multiples.



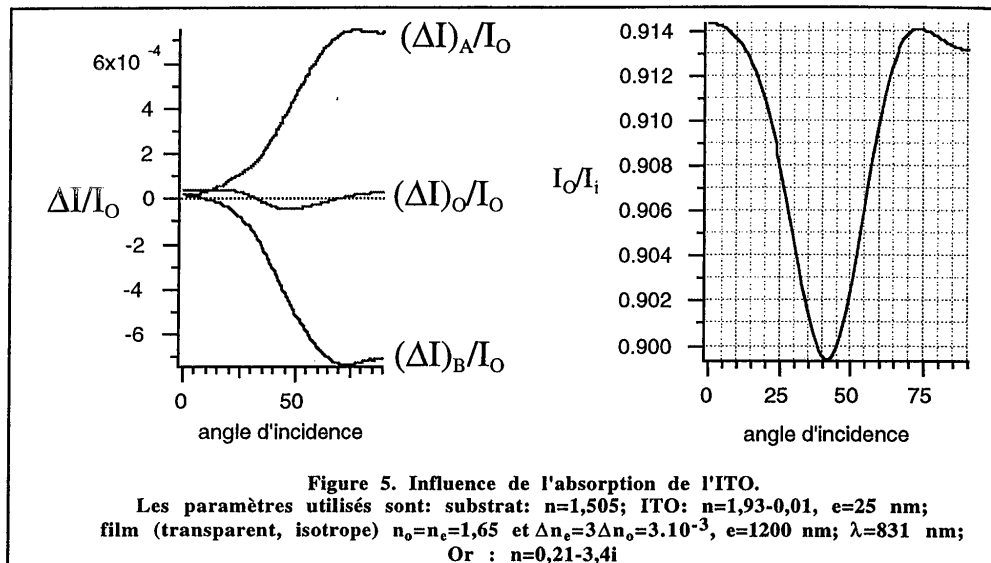
### 1.2.2. Absorption

L'influence de l'absorption des différentes couches, mais principalement celle du polymère et celle de l'électrode réfléchissante, sur la réflectivité de l'empilement est énorme. C'est d'ailleurs le problème majeur dans le traitement théorique des courbes expérimentales. En effet, le contraste des interférences entre les faisceaux 1, 2 et 3 dépend de l'amplitude relative des trois ondes. Dans le cas où l'absorption de l'empilement est faible, l'onde 3 a une amplitude beaucoup plus forte que les ondes 1 et 2, et le contraste interférentiel est très faible (environ 3 % sur la figure 4). Mais dans le cas où l'absorption du film permet de rééquilibrer les amplitudes des ondes 3 et 4, le contraste interférentiel peut devenir important et distordre beaucoup plus les courbes de l'intensité réfléchie et des intensités modulées. Nous allons maintenant analyser l'influence de l'absorption des différents milieux.

#### 1.2.2.1. Absorption de l'ITO

La figure 5 montre le cas d'une couche d'ITO fortement absorbante. On remarque que les variations de  $I_o$  restent faibles (environ 3 %) et modifient peu les courbes de modulation. Ceci s'explique par la faible épaisseur de l'ITO.



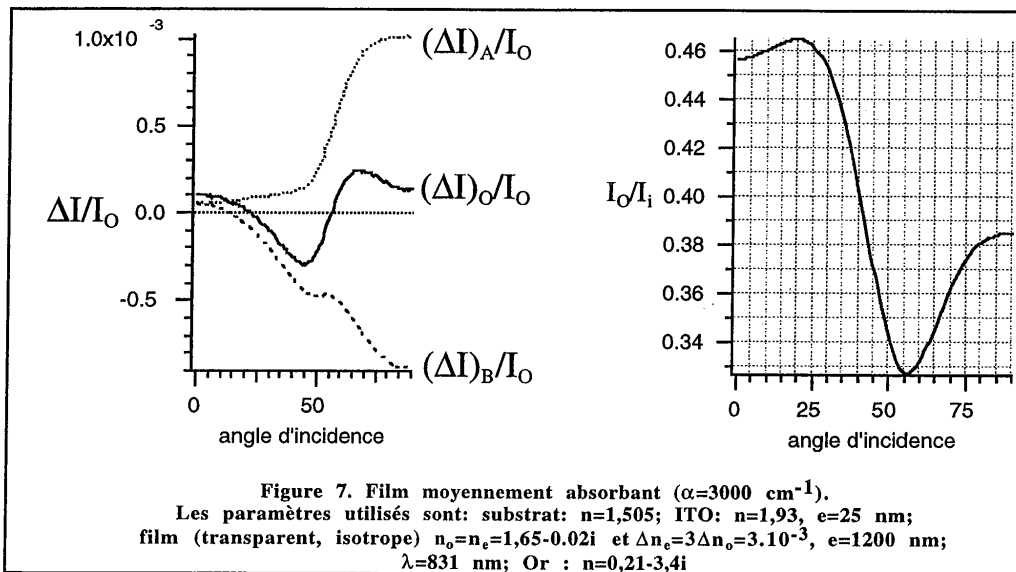
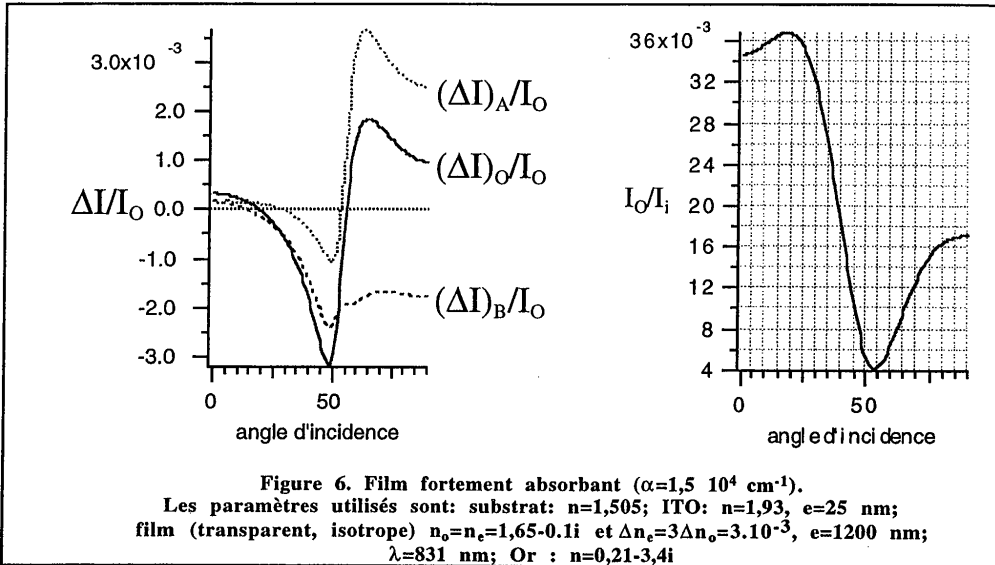


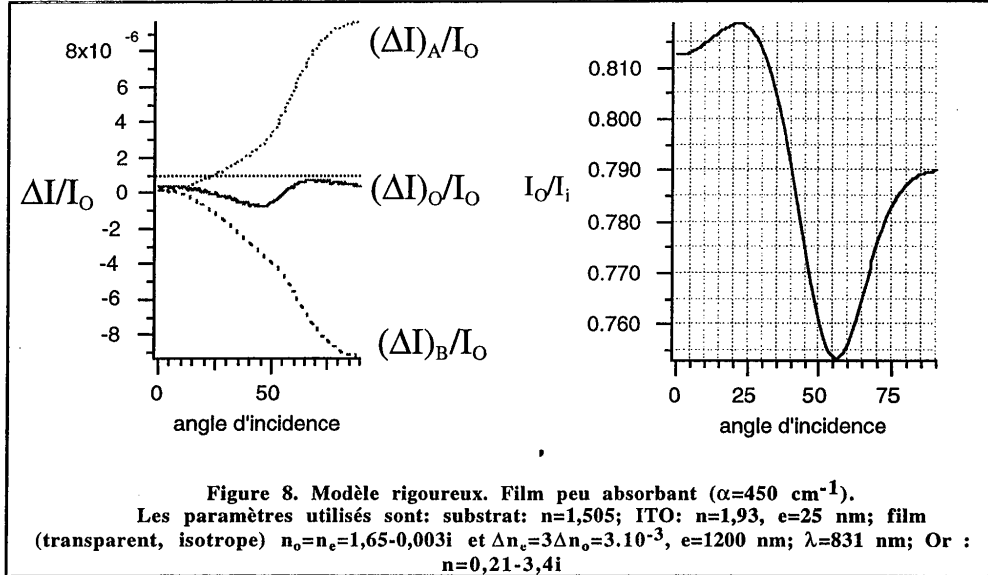
#### 1.2.2.2. Absorption du film NL

C'est le cas le plus critique. La figure 6 qui traite le cas d'un film fortement absorbant ( $\alpha=1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui, pour un film de 1200 nm correspond à une absorbance de 0,8, cas qui peut se rencontrer pour des mesures dans la bande d'absorption du chromophore) est à cet effet particulièrement spectaculaire. Le contraste interférentiel de 80 % explique la très forte distorsion (les courbes en A et B ne sont absolument plus symétriques) observée sur les courbes de modulation. Dans ce cas, la mesure à angle fixe peut être entachée d'erreurs énormes. La nécessité d'un balayage angulaire s'impose.

Dans le cas des mesures en "pied" de bande, pour lesquelles le coefficient d'absorption reste important ( $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) la distorsion des modulations est plus faible et les courbes retrouvent une certaine symétrie (cf. figure 7, contraste interférentiel de 30 %). Il n'en reste pas moins qu'un balayage angulaire est là encore recommandé.

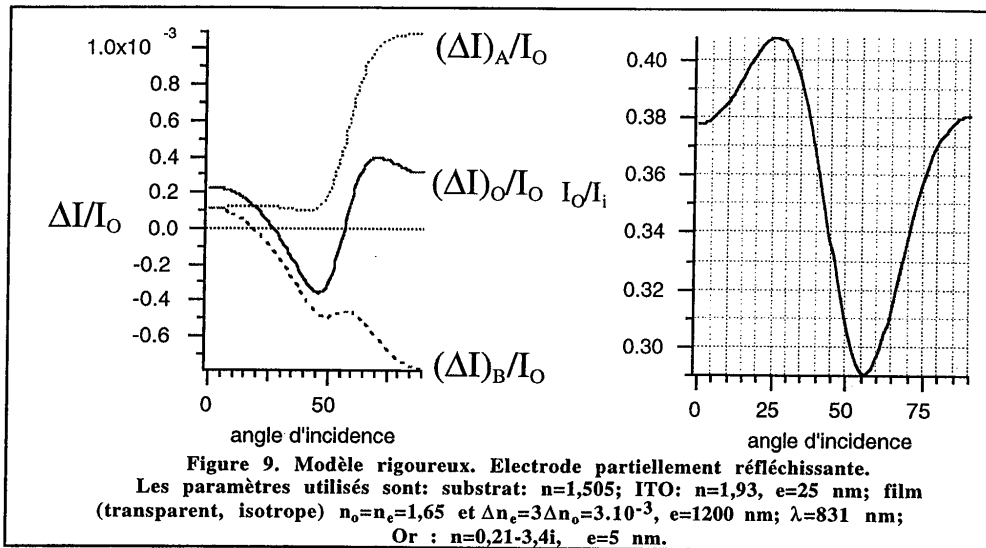
Enfin, le cas pour lequel l'absorption du film est faible ( $\alpha=450 \text{ cm}^{-1}$ ) montre qu'on peut rester à angle fixe pour effectuer la mesure (cf. figure 8, contraste interférentiel de 5 %), seule l'erreur due aux réflexions multiples est à prendre en compte.





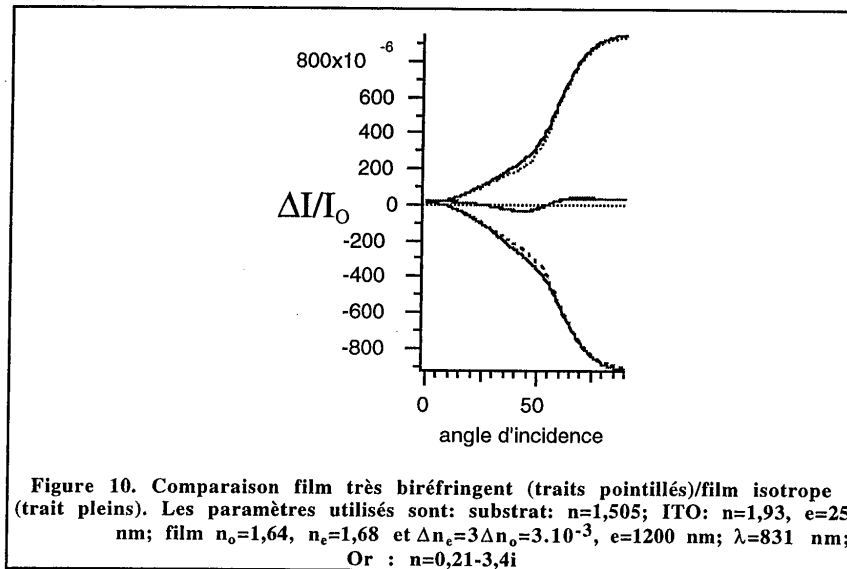
### 1.2.2.3. Absorption de l'électrode réfléchissante

La qualité, ainsi que l'épaisseur de l'électrode réfléchissante, peut influencer de manière analogue à l'absorption du polymère, sur le contraste interférentiel et distordre les courbes de modulation. La figure 9 montre les résultats obtenus dans le cas d'une électrode mince et partiellement réfléchissante alors que le polymère est transparent. L'intensité réfléchie a un contraste de 30 % (réflectivité moyenne=35 %, électrode d'or d'épaisseur 5 nm). Les modulations ne sont plus symétriques. Dans le cas d'une mesure hors bande d'absorption du chromophore, toute dissymétrie des point A et B est imputable à la qualité de l'électrode réfléchissante (pureté de l'or, épaisseur).



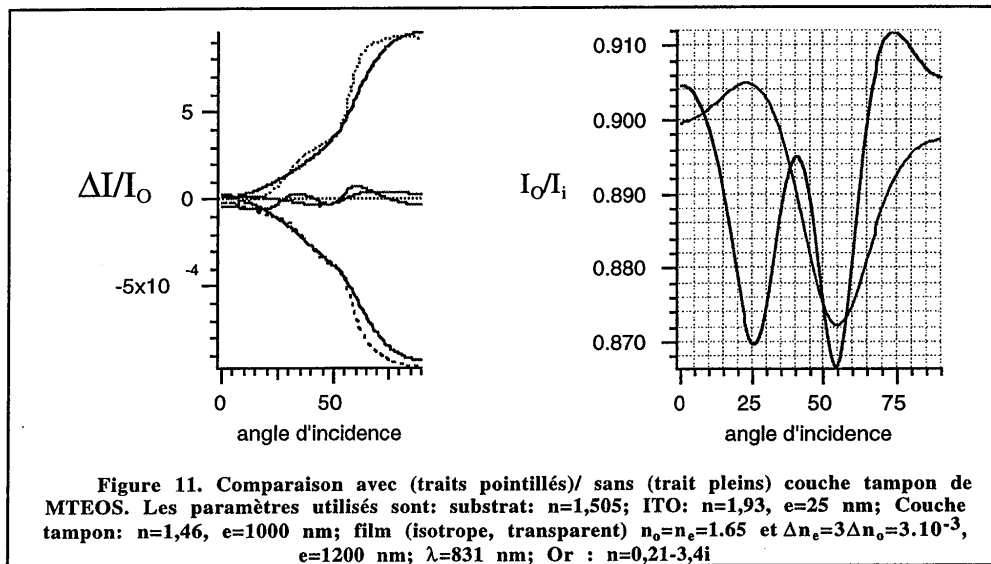
### 1.2.3. Biréfringence du film NL

L'orientation des molécules selon l'axe 3 peut induire des biréfringences allant jusqu'à  $5.10^{-2}$ , voire  $10^{-1}$ . La figure 10 montre la répercussion de cette biréfringence sur les intensités réfléchies et modulées. L'erreur commise pour des mesures à angle fixe reste très faible ( $< 10\%$ ). Cet effet est donc mineur.



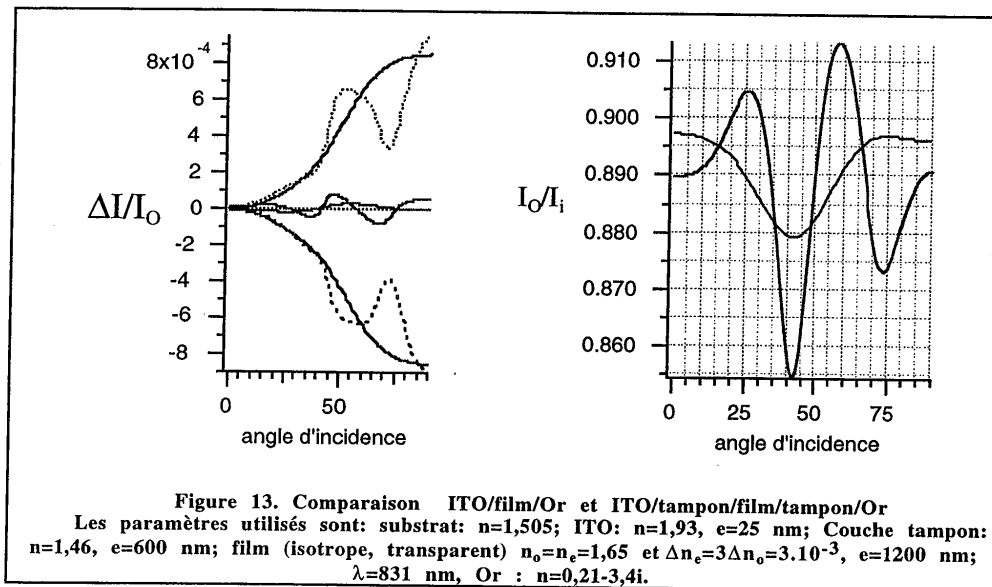
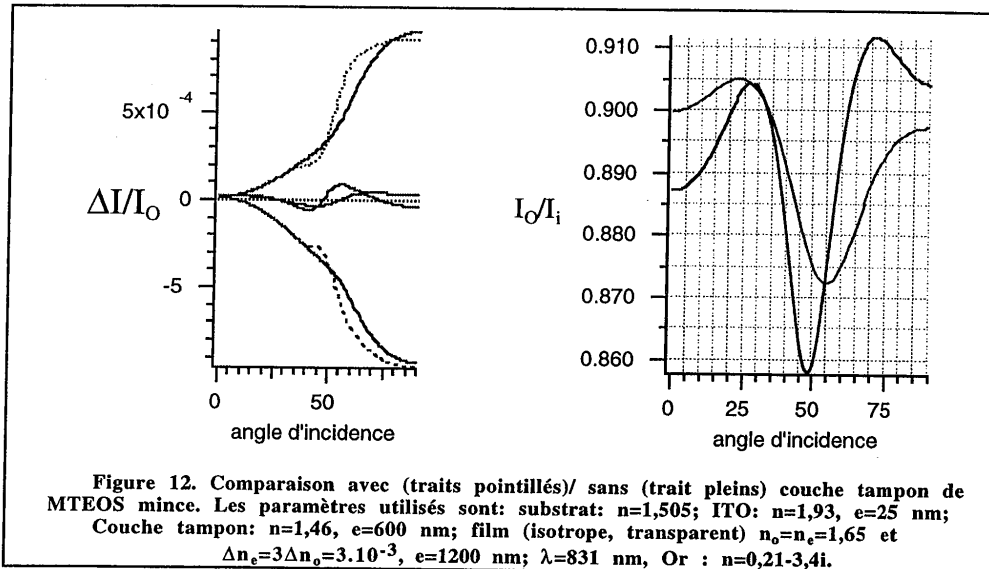
#### 1.2.4. Couches tampons

Pour éviter les court-circuits lors des procédures de polarisation, on insère des couches tampon entre les électrodes et le film. Le désaccord d'indice ainsi que l'absorption éventuelle de ces couches, risque d'entraîner une distorsion de l'intensité réfléchie et modulée, par exemple en introduisant des faisceaux parasites supplémentaires. La figure 11 montre les résultats obtenus dans le cas d'une couche tampon de MTEOS d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$ , insérée entre l'ITO et le polymère (cas le plus fréquent). On remarque sur la courbe de l'intensité réfléchie l'apparition d'un second angle provoquant des interférences destructives (25 °) en plus de celui induit par le film polymère (55 °). Celle-ci est due à une interférence entre le faisceau 3 et le faisceau réfléchi sur la couche de MTEOS. Les courbes de modulation sont largement distordues et la mesure peut s'avérer délicate.



Il est cependant possible de réduire de moitié l'épaisseur de la couche tampon sans altérer la tenue au champ électrique de l'échantillon. Dans ce cas, les courbes de la figure 12 montrent qu'en se plaçant à un angle de 35°, il est possible d'adapter le modèle simplifié pour le calcul des variations d'indice.

Le modèle simplifié reste encore valable pour les faibles angles d'incidences dans le cas d'un sandwich ITO/tampon/film NL/tampon/or comme le montre la figure 13.



En conclusion, dans le cas d'une mesure hors bande d'absorption du chromophore ( $\lambda=831$  nm est en général suffisant pour la plupart des chromophores étudiés) la mesure aux faibles incidences, bien qu'elle produise un signal de modulation plus faible, permet de s'affranchir dans la plupart des cas des problèmes liés aux réflexions parasites dues aux désaccords d'indice des différentes couches de l'échantillon, y compris avec des couches tampon. Le principal problème, se

traduisant par une distorsion et perte de symétrie des courbes de modulation provient de la qualité de l'électrode réfléchissante. Il est préférable de déposer au moins 50 nm d'or, d'argent ou d'aluminium pur pour s'affranchir de tout erreur de mesure et pouvoir appliquer le modèle simplifié.

### 1.3. Application au calcul des coefficients électro-optiques

La mesure des coefficients électro-optiques d'un film préalablement polarisé se déduit des variations d'indice données par :

$$\begin{cases} \Delta n_1 \approx (1/2)n^3 r_{13} E_{app} = (1/2)n^3 r_{13} (V/e) \\ \Delta n_3 \approx (1/2)n^3 r_{33} E_{app} = (1/2)n^3 r_{33} (V/e) \end{cases} \quad [14]$$

où  $E_{app}$  et  $V$  sont respectivement le champ électrique et la tension appliqués à l'échantillon. L'expression [4] devient alors:

$$\Delta \psi_{sp} = \frac{2\pi n^2}{\lambda(n^2 - \sin^2(\theta_0))^{1/2}} (r_{33} - r_{13}) V. \quad [15]$$

Dans le cas où les variations d'indices sont dues à un effet électro-optique purement électronique, en supposant que les symétries de Kleinmann sont valables ( $\lambda$  en dehors de la bande d'absorption), et si de plus la concentration en chromophores est faible (on néglige les interactions intermoléculaires), on a  $r_{33} = 3r_{13}$ , et [15] devient :

$$\Delta \psi_{sp} = \frac{4\pi n^2}{3\lambda(n^2 - \sin^2(\theta_0))^{1/2}} r_{33} V. \quad [16]$$

En considérant le modèle simplifié, et en se plaçant expérimentalement au point A ou B de la courbe  $I=f(\psi_B)$  on peut en tirer le coefficient électro-optique  $r_{33}$ :

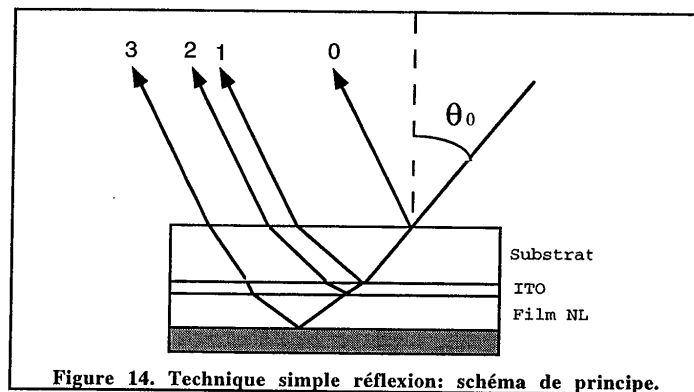
$$|r_{33}| = \frac{3\lambda (n^2 - \sin^2(\theta_0))^{1/2} n^2 (\Delta I)_A}{2 n^2 V I_0}. \quad [17]$$

## 2. Méthode de la simple réflexion

### 2.1. Principe

Aussi simple soit-elle, la méthode TENG nécessite l'utilisation d'un compensateur de Babinet dont le coût n'est pas négligeable. Dans un but de réduction de coût autant que de simplification des méthodes de mesure, une autre technique a été mise au point au laboratoire lors de la thèse de Didier

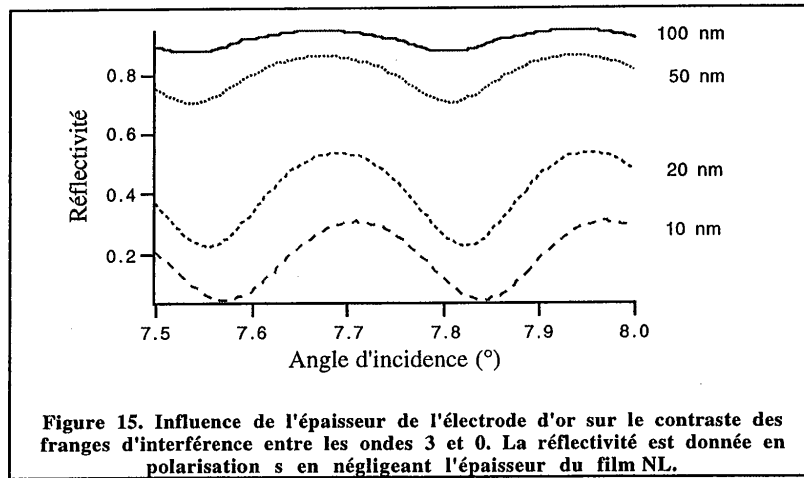
Riehl. Cette technique tire profit de ce qui nuit à l'expérience TENG, à savoir l'existence des faisceaux parasites et notamment du faisceau 0 (figure 14). Au lieu de supprimer les interférences parasites, on va les utiliser pour la mesure des variations d'indice (et éventuellement d'absorption) électro-induites. Comme on l'a vu dans la méthode de TENG, l'épaisseur de la contre électrode réfléchissante est choisie épaisse ( $> 50$  nm) pour diminuer le contraste interférentiel entre 3, 2 et 1. Lors d'un balayage angulaire ( $0 \rightarrow 90^\circ$ ), les variations du déphasage entre les faisceaux 3, 2 et 1 sont cependant faibles et ne peuvent qu'engendrer au plus une à deux franges d'interférence (cf. figures du paragraphe 1.2.). Par contre, les interférences entre les faisceaux 3 et 0 engendrent des franges de pas très faible à cause de la forte épaisseur du substrat (1 mm). La simplicité de la méthode tient dans la possibilité de considérer que pour de si faibles variations angulaires, les coefficients de réflexion ( $r_s$  et  $r_p$ ) de l'empilement sont constants. Il nous suffira donc de relever la réflectivité de l'échantillon sur un faible balayage angulaire dans chacune des polarisations (s et p) pour en déduire les variations d'indice (d'épaisseur ou d'absorption)  $\Delta n_1$  et  $\Delta n_3$ .



Mais comme pour TENG (interférences onde s/onde p), le contraste interférentiel conditionne l'amplitude du signal modulé. Pour avoir un contraste conséquent avec cette technique (en supposant le film non absorbant), il faut une électrode d'or suffisamment fine. La figure 15 montre les franges d'interférences obtenues pour des épaisseurs d'or décroissantes (100 nm  $\rightarrow$  10 nm).

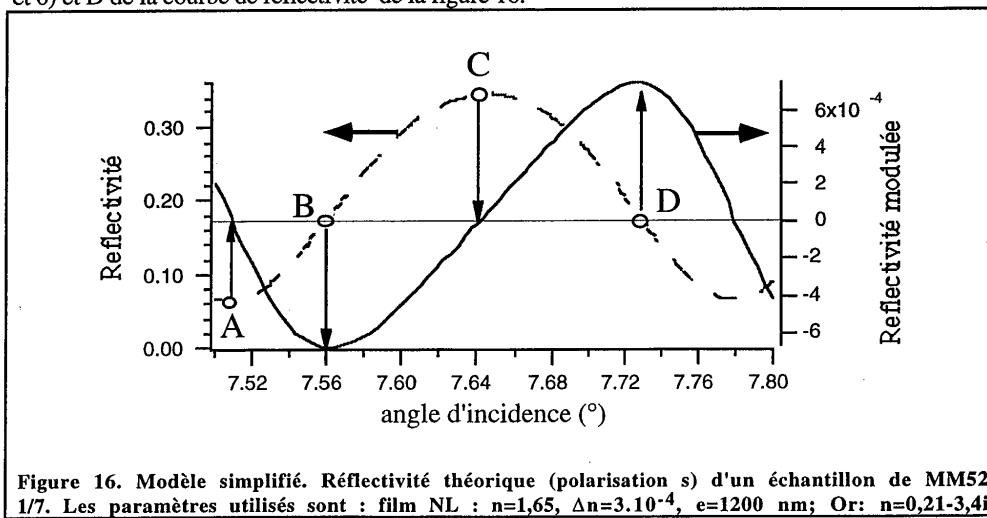
Pour avoir des contrastes significatifs, il faut donc réduire l'épaisseur de l'électrode d'or. Nous avons choisi de travailler avec des épaisseurs d'or allant de 10 à 25 nm.





## 2.2. Modèle simplifié

Nous en détaillerons le principe sans rentrer dans les calculs qui sont détaillés dans la thèse de Didier Riehl. Comme pour la méthode TENG, on néglige les réflexions parasites sur les interfaces substrat/ITO et ITO/film NL, ce qui revient à analyser les interférences entre les ondes 0 et 3. On néglige aussi l'absorption du film (donc aussi l'électro-absorption) ainsi que d'éventuels effets piézo-électriques. On se place en polarisation s et on cherche la modulation de réflectivité aux points de fonctionnement A (interférence destructive entre 3 et 0), B, C (interférences constructives entre 3 et 0) et D de la courbe de réflectivité de la figure 16.



La figure 16 montre aussi la modulation de réflectivité dans le cas d'une variation d'indice ordinaire de  $3.10^{-4}$ . On constate que les modulations en A et C sont nulles alors qu'elles sont maximales aux points B et D, ce qui correspond au fait que l'intensité modulée est au premier ordre en  $\Delta n_0$ , proportionnelle à la dérivée de la réflectivité.

Dans le formalisme simplifié, le déphasage entre les ondes 3 et 0 s'écrit, en polarisation s:

$$\Delta\varphi_s = [(\Delta I)_B - (\Delta I)_D] / (I_C - I_A). \quad [18]$$

Dans le cas de faibles variations d'indice, on a aussi:

$$\Delta\varphi_s = \frac{4\pi\epsilon}{\lambda} \frac{n\Delta n_0}{(n^2 - \sin^2(\theta_i))^{1/2}}. \quad [19]$$

On peut donc en déduire la variation de l'indice ordinaire:

$$\Delta n_0 = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon} \frac{(n^2 - \sin^2(\theta_i))^{1/2}}{n} \frac{(\Delta I)_B - (\Delta I)_D}{I_C - I_A}. \quad [20]$$

Dans le cas d'un film faiblement absorbant, on déduit les parties réelle et imaginaire de la variation d'indice ordinaire par les relations suivantes:

$$\begin{cases} \Delta n_0^r = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon} \frac{(n^2 - \sin^2(\theta_i))^{1/2}}{n} \frac{(\Delta I)_B - (\Delta I)_D}{I_C - I_A} \\ \Delta n_0^i = \frac{\lambda}{4\pi\epsilon} \frac{(n^2 - \sin^2(\theta_i))^{1/2}}{n} \frac{(\Delta I)_A - (\Delta I)_C}{I_C - I_A} \end{cases} \quad [21]$$

### 2.3. Modèle rigoureux

Le modèle rigoureux s'établit de la même façon que pour la méthode de TENG à partir des équations [8]. Il s'agit de calculer le coefficient de réflectivité global de l'empilement pour la polarisation s en tenant compte de chacune des couches (substrat/ITO/film NL/or). Le calcul des intensités non modulée et modulée utilise les relations [22]:

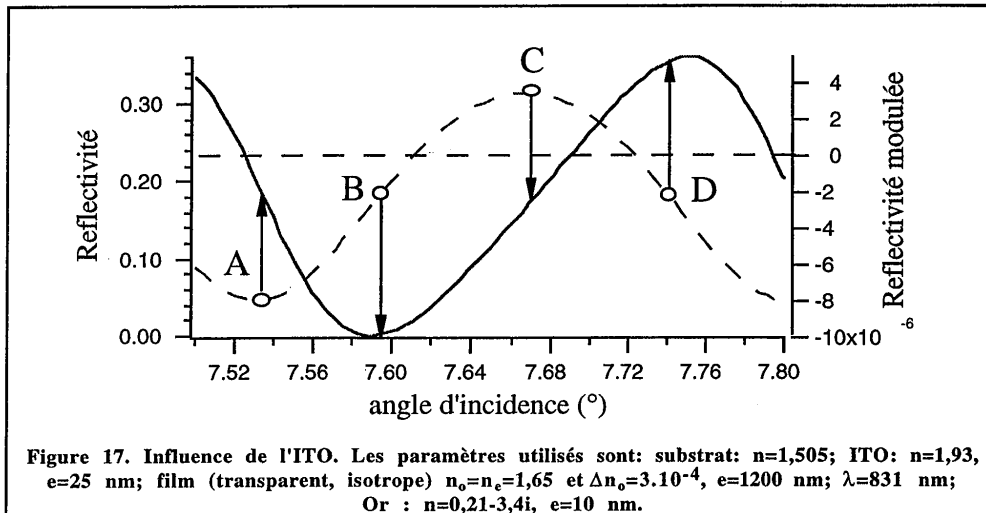
$$\begin{cases} I_r / I_i = |r^s|^2 \\ \Delta I_r / I_i = (|r^s|^2 - |r'^s|^2) \end{cases} \quad [22]$$

$I_i$  et  $I_r$  étant respectivement les intensités incidente et réfléchie à mesurer.

Comme pour la méthode de TENG, nous analyserons sommairement l'influence des effets parasites (réflexions multiples, absorption) sur les courbes de réflectivité. L'observation de la figure 16 montre que dans le cas idéal, la courbe de réflectivité modulée est de valeur moyenne nulle. Expérimentalement, des effets parasites, vont perturber cette symétrie, rendant la plupart du temps caduque l'utilisation des relations [20] et [21]. On négligera l'erreur introduite par la biréfringence car celle-ci, de l'ordre de 1 %, est noyée dans l'erreur de mesure expérimentale.

### 2.3.1. Réflexions multiples

La figure 17 montre les courbes obtenues à partir du modèle rigoureux en tenant compte de la couche d'ITO. On constate que la réflectivité modulée a une valeur moyenne non nulle. L'application du modèle simplifié conduirait alors à une erreur de 10 % (surestimation) sur le calcul de la modulation d'indice.

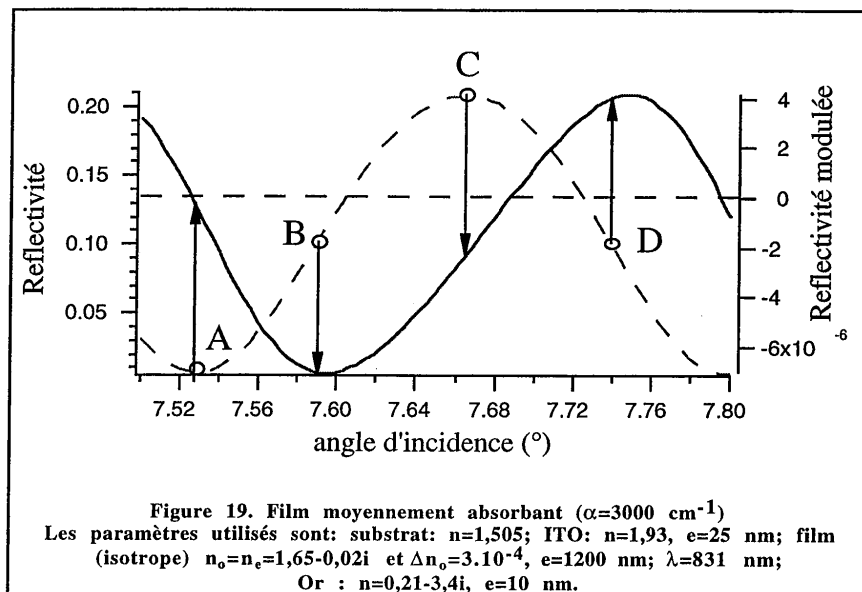
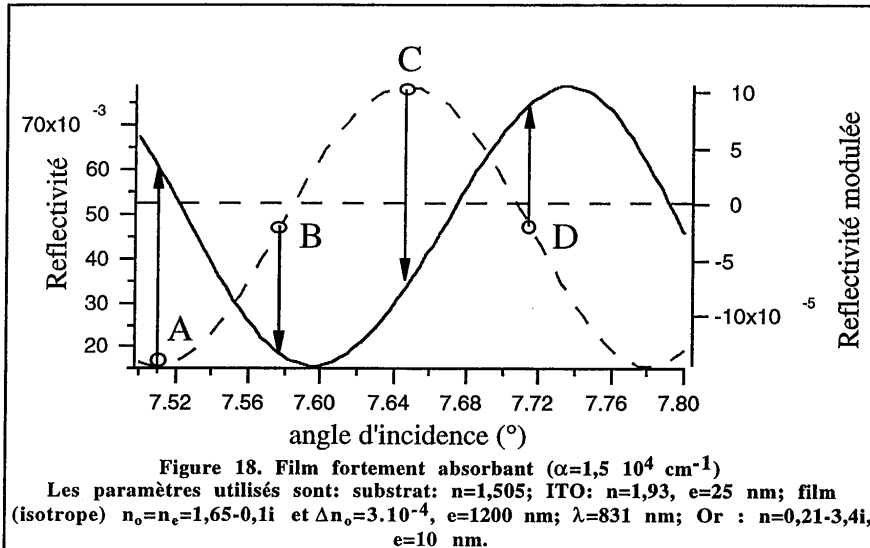


### 2.3.2. Absorption

C'est principalement l'absorption du film qui va influencer sur les spectres de réflectivité. L'erreur commise par le modèle simplifié, due à l'absorption de l'ITO, est insignifiante.

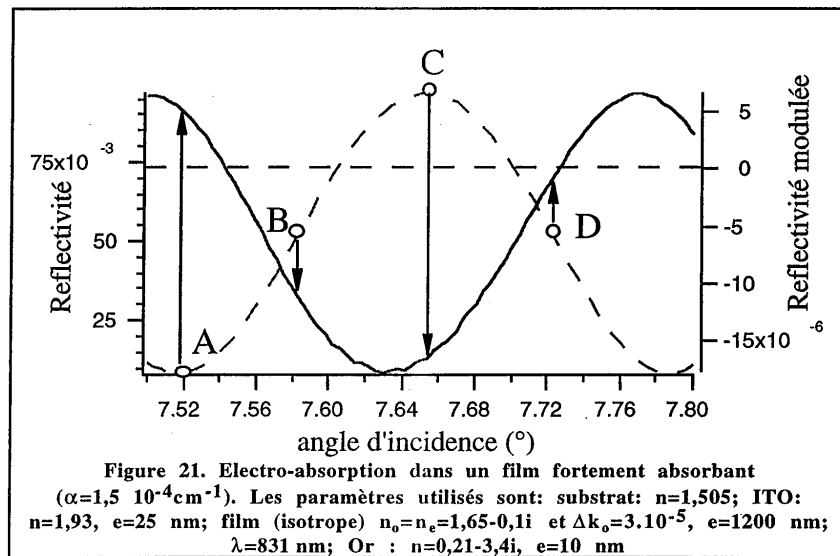
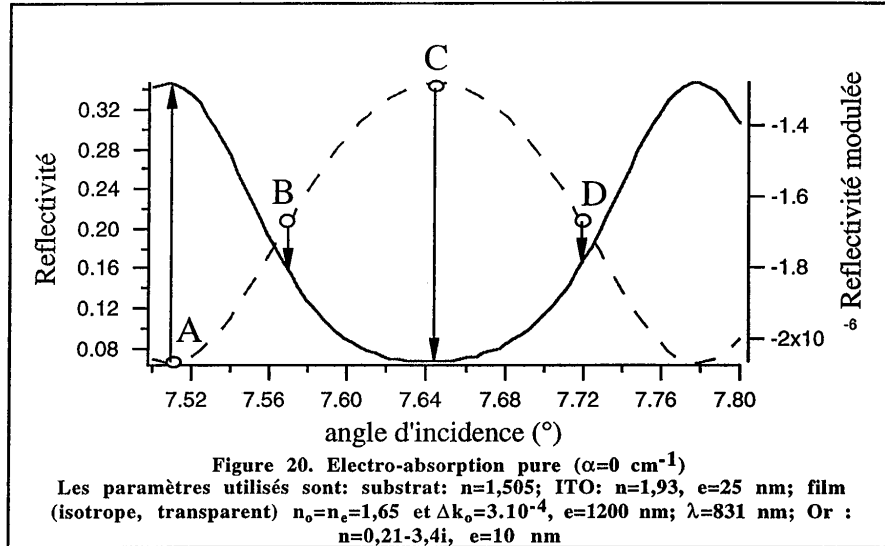
La figure 18 montre le cas d'un film très absorbant. L'absorption a tendance à rendre les courbes de réflectivité (modulée et non modulée) plus "sinusoïdales". Comme pour le cas précédent, elle introduit un déphasage supplémentaire entre les courbes modulée et non modulée, ce qui explique aussi que le signal soit non nul aux points A et C. L'application du modèle simplifié conduit à une sous-estimation de la variation d'indice de 10 % (en négligeant l'électro-absorption). Comme la prise en compte de l'ITO induit une surestimation de 10 %, l'absorption introduit une

sous-estimation de 20 % (les deux erreurs se compensent). Si l'absorption est plus faible (cas d'un pied de bande), l'erreur vis-à-vis du modèle simplifiée diminue.



Dans le cas examiné sur la figure 19, la sous-estimation n'est plus que de 5 %. Il est à remarquer qu'il existe une valeur de l'absorption qui permet de compenser exactement la surestimation due à la couche d'ITO.

La méthode de simple réflexion est aussi très sensible à l'électro-absorption. Comme on peut le voir sur les figures 20 et 21, l'électro-absorption a, comme l'absorption, pour effet de déphaser les spectres modulés et non modulés.

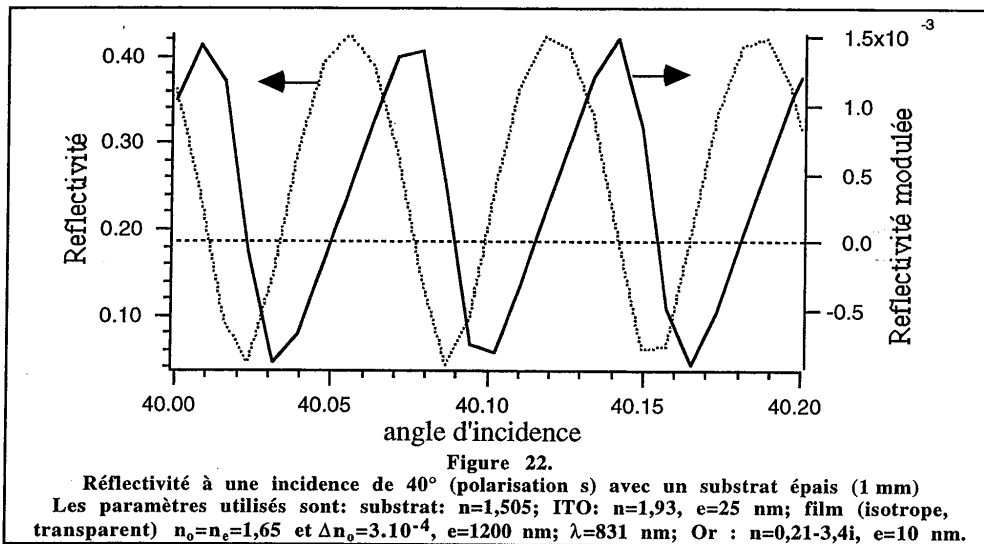


Pour un effet d'électro-absorption pur (film non absorbant !, ITO négligé), les spectres sont en opposition de phase (cf. figure 20), et le calcul du  $\Delta k_o (= \Delta n'_o)$  s'effectue par la formule [21]. L'absorption du film et la prise en compte de l'ITO apportant des déphasages supplémentaires, on

commettra une erreur de 10 % si l'on applique le modèle simplifié (cf. figure 21) pour le calcul de l'électro-absorption.

### 2.3.3. Mesure des coefficients électro-optiques

La mesure en polarisation s nous permet d'extraire  $\Delta n_1$  et celle en polarisation p doit permettre d'en déduire  $\Delta n_3$ . Seulement, l'influence de  $\Delta n_3$  ne commence à se faire sentir que pour des incidences éloignées de l'incidence normale (c'est la projection de l'axe de la polarisation sur l'axe 3 qui intervient). Le problème est que le pas des franges diminue lorsqu'on s'éloigne de l'incidence normale. Au delà de 30-40°, ce pas devient inférieur au dixième de degré comme le montre la figure 22. La mesure devient délicate car le pas minimal de déplacement des moteurs est de 1/100.

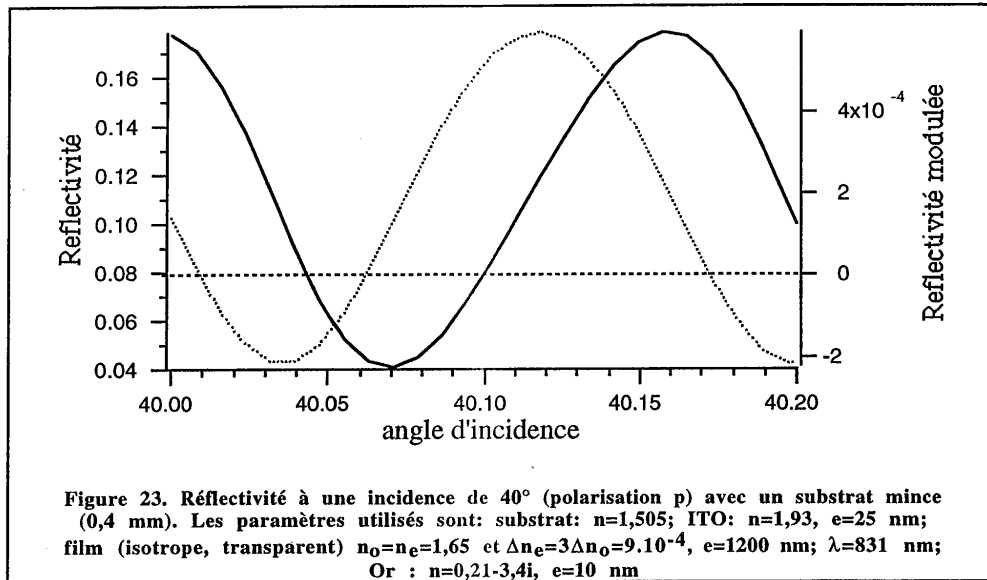


La solution consiste alors, soit à utiliser un moteur ayant une résolution angulaire plus faible (moteur 1/1000 de degré) soit à diminuer l'épaisseur du substrat.

Nous avons opté pour la deuxième solution et déposé les films NL sur des substrats d'ITO minces (lames de microscopie d'épaisseur 0,4 mm sur laquelle on a déposé par évaporation une couche de 25 nm d'ITO). Dans ce cas, le pas des spectres est plus de deux fois plus grand et permet à une incidence de 40° de mesurer 18 points par période angulaire, contre 7 avec un substrat épais (comparer figure 22 et 23).

On peut alors extraire  $\Delta n_3$  (connaissant  $\Delta n_1$  par une mesure préalable en polarisation s) par une mesure en polarisation p. La figure 23 montre le spectre théorique en polarisation p à une incidence de 40° dans le cas où  $\Delta n_3=3\Delta n_1$ . Il est à noter que la réflectivité est plus faible, ce qui

explique une plus faible amplitude de la réflectivité modulée par rapport à celle du spectre de la figure 22.

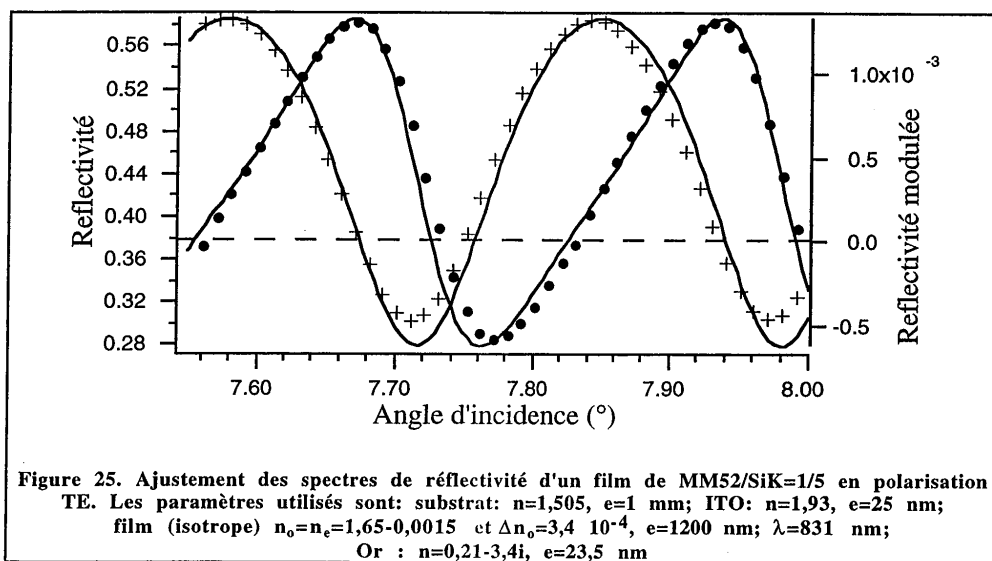
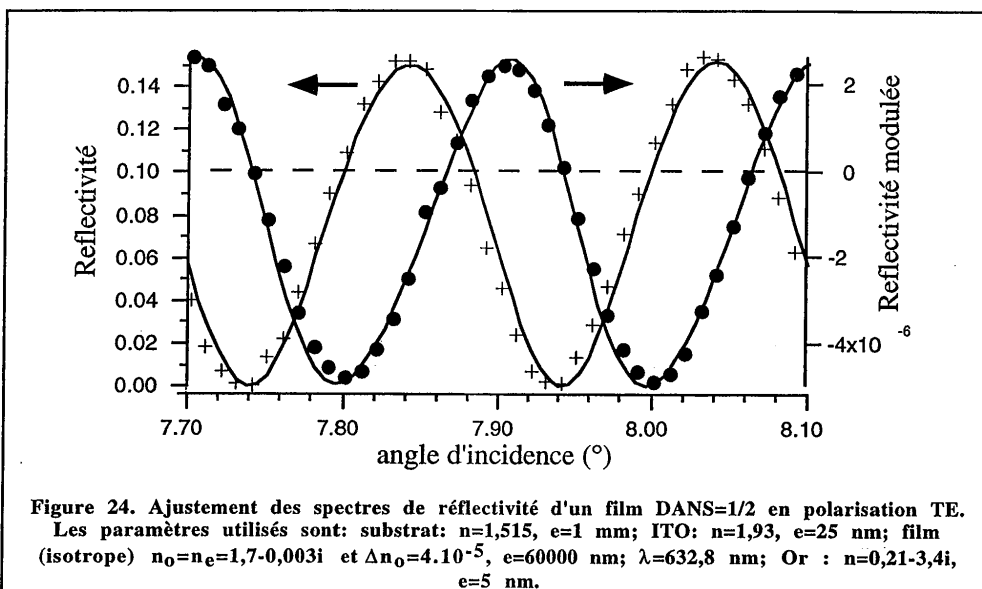


En conclusion, la méthode de la simple réflexion a l'avantage de sa simplicité de mise en oeuvre et permet, lorsque le film NL est déposé sur un substrat d'ITO mince, de mesurer rapidement  $\Delta n_1$  et  $\Delta n_3$ , malheureusement elle est très sensible à toute modification de la nature du substrat (indice, épaisseur), ce qui complique sérieusement son emploi pour des mesures in situ pendant la procédure de polarisation car la dilatation thermique du substrat se répercute directement sur le pas des spectres et peut brouiller la mesure. C'est une des raisons pour laquelle nous avons choisi la technique TENG pour les mesure in situ. Nous réservons l'emploi de la technique simple réflexion pour des mesures statiques après polarisation de l'échantillon (par Corona le plus souvent car avec TENG, on utilise des électrodes épaisses !).

#### 2.4. Exemples d'ajustement

Les figures 24 et 25 montrent l'ajustement au modèle théorique de deux spectres expérimentaux réalisés sur des échantillons polarisés contenant des chromophores différents et des épaisseurs différentes (film NL et or). L'épaisseur des électrodes d'or ainsi que celles du film NL ont été mesurées indépendamment au profilomètre. L'échantillon contenant le DANS est épais (6 microns) et son absorbance est importante (0,1) alors que celui contenant le MM52 est mince (1,2 micron) et son absorbance est faible ( $5.10^{-3}$ ). Pour obtenir un fort contraste de réflectivité, dans le cas d'échantillon absorbant, l'épaisseur d'or est choisie mince alors que pour l'échantillon transparent,

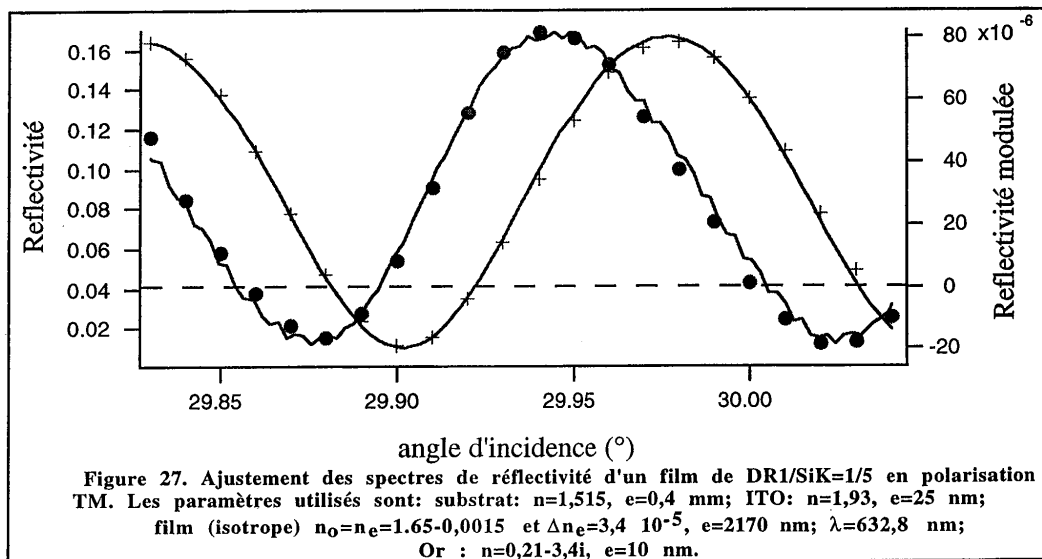
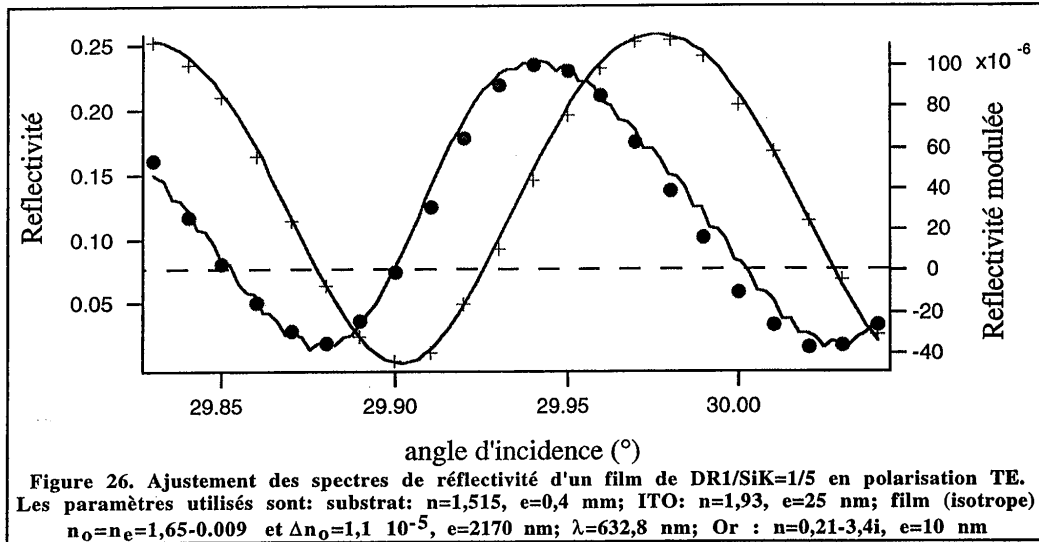
elle est choisie quasiment 5 fois plus épaisse. Les ajustements des spectres en polarisation s permettent d'en déduire la valeur du  $\Delta n_0$  et par la suite du  $r_{13}$  via la formule [14]. Pour le DANS, on obtient:  $r_{33}=8$  pm/V à 633 nm et pour le MM52,  $r_{33}=21$  pm/V à 831 nm.



Les figures 26 et 27 montrent des spectres ainsi que leur ajustement au modèle théorique de films polarisés de DR1/SiK=1/5 déposés sur un substrat mince ( $\approx 0,4$  mm). L'ajustement permet de

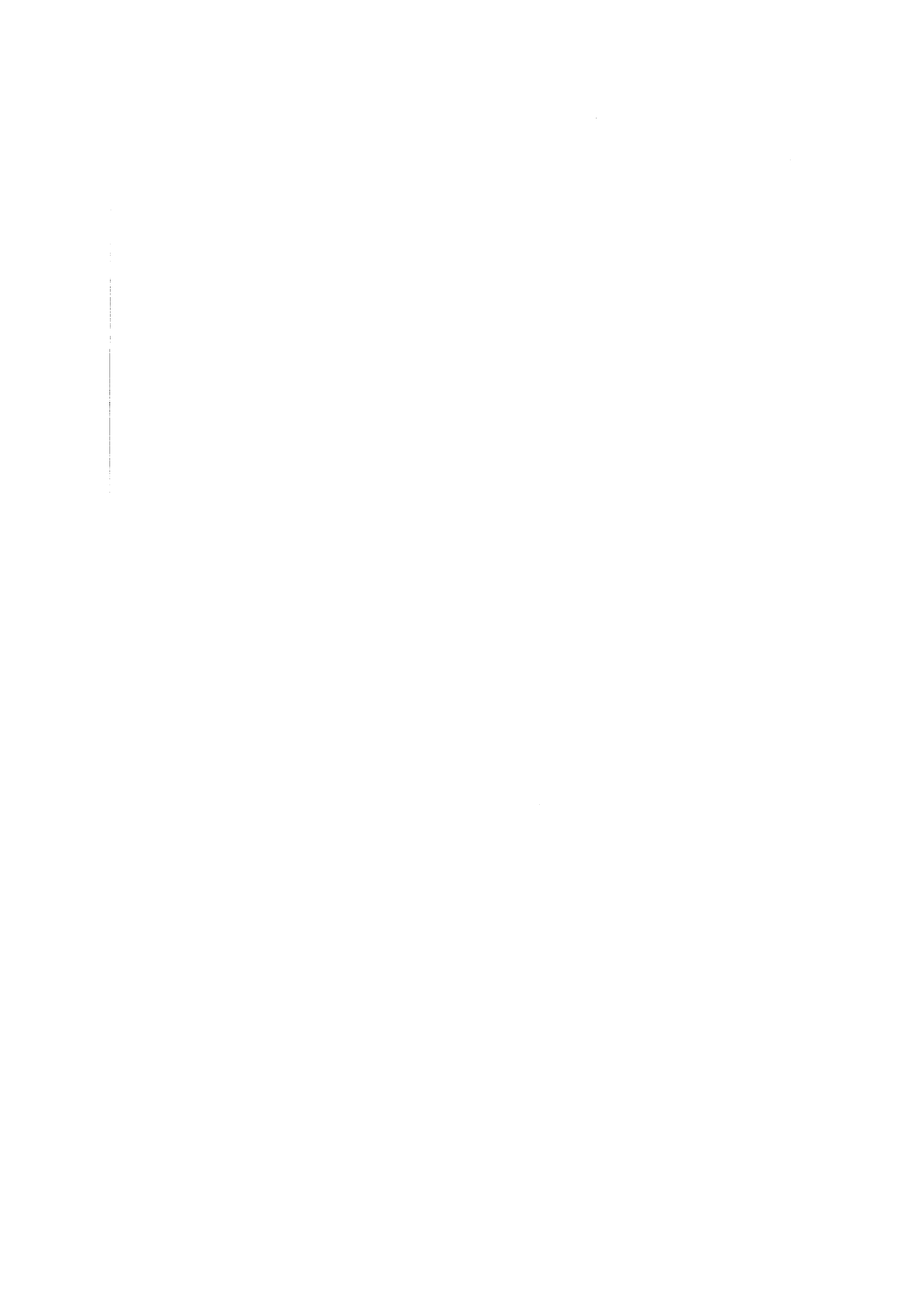


calculer les coefficients E.O.  $r_{13}$  et  $r_{33}$ . On remarque que la relation  $\Delta n_e = 3\Delta n_o$  est quasi vérifiée dans le cas de cet échantillon. Les coefficients E.O. déduits des formules [14] sont:  $r_{13} = 12$  pm/V et  $r_{33} = 3,7$  pm/V.



# **Annexe III**

## **Couplage d'ondes en régime de Raman-Nath**



Dans cette annexe, on analyse le couplage entre deux ondes diffractées sur des réseaux minces de phase et/ou d'amplitude, en régime de Raman-Nath\* et en négligeant les ordres diffractés d'ordre supérieur à 1 (régime des faibles efficacités de diffraction).

Les réseaux de phase et d'amplitude présents dans le film sont modélisés par les variations de l'indice  $n(x)$  et du coefficient d'absorption  $\alpha(x)$  (en intensité) du film qu'on écrit :

$$\begin{cases} n(x) = n_0 + \Delta n \cos(k_g x + \varphi_p) \\ \alpha(x) = \alpha_0 + \Delta \alpha \cos(k_g x + \varphi_a) \end{cases} \quad [1]$$

où  $n_0$  et  $\alpha_0$  sont respectivement les indice et coefficient d'absorption moyens du film,  $k_g$  la constante de réseau ( $k_g = 2\pi/\Lambda$  où  $\Lambda$  est le pas du réseau),  $\varphi_a$  et  $\varphi_p$  les déphasages respectifs des réseaux d'absorption et d'indice vis-à-vis du réseau d'illumination.

Dans le régime de Raman-Nath, le film mince est associé à un coefficient de transmission en amplitude pour chacun des faisceaux d'interférence (d'amplitudes  $A_1$  et  $A_2$ , cf figure 1) du type :

$$t_{1,2}(x) = e^{-\alpha(x)L_{1,2}/2} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}n(x)L_{1,2}} \quad [2]$$

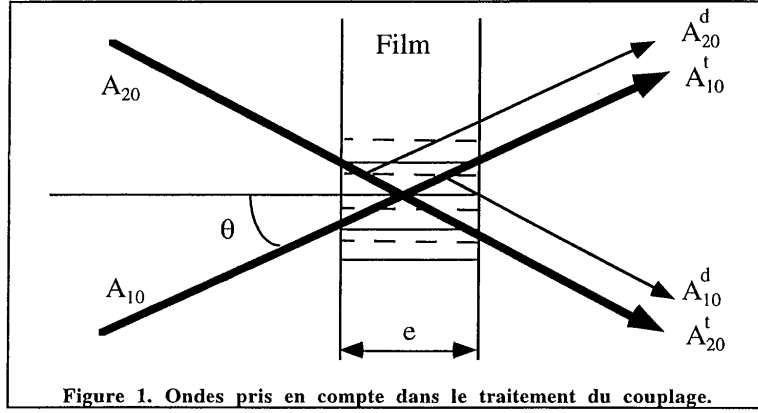
où  $L_{1,2}$  sont respectivement les longueurs parcourues par chaque faisceau dans le film (cf. figure 1) et  $\lambda$  la longueur d'onde des faisceaux d'interférence.

Le développement de [2], compte tenu de [1] s'écrit alors en ne considérant que les ordres 0 des faisceaux 1 et 2 et les ordres +1 du faisceau 1 et -1 du faisceau 2 (cf. figure 1), et en posant  $k_0 = (2\pi/\lambda)n_0$  et  $\Delta k = (2\pi/\lambda)\Delta n$  :

$$\begin{cases} t_1 \approx e^{-(\alpha_0/2 + ik_0)L_1} \left[ \mathfrak{S}_0(\Delta\alpha L_1/2) + J_0(\Delta k L_1) - (\mathfrak{S}_1(\Delta\alpha L_1/2)e^{-i\varphi_a} + iJ_1(\Delta k L_1)e^{-i\varphi_p})e^{ik_s x} \right] \\ t_2 \approx e^{-(\alpha_0/2 + ik_0)L_2} \left[ \mathfrak{S}_0(\Delta\alpha L_2/2) + J_0(\Delta k L_2) - (\mathfrak{S}_1(\Delta\alpha L_2/2)e^{i\varphi_a} - iJ_1(\Delta k L_2)e^{i\varphi_p})e^{-ik_s x} \right] \end{cases} \quad [3]$$

où  $J_{i=0,1}$  et  $\mathfrak{S}_{i=0,1}$  sont respectivement la fonction de Bessel de première espèce d'ordre  $i$  et la fonction de Bessel modifiée de première espèce d'ordre  $i$ .

\* D'après Gaylord et al [Gaylord 81], un faisceau incident faisant un angle  $\theta$  par rapport à la normale au film diffracte en régime de Raman-Nath sur un réseau d'indice de modulation  $\Delta n$  et de pas  $\Lambda$  inscrit sur le film d'épaisseur  $e$  et d'indice  $n$  (cf. figure 1), lorsque  $Q\gamma = 2\pi^2 e^2 \Delta n / (n\Lambda^2 \cos\theta) < 1$ .



L'amplitude  $A_1$  de l'onde 1 après le film est la somme de l'amplitude de l'ordre 0 du faisceau 1 ( $A_{10}^t$ ) avec celle de l'ordre +1 du faisceau 2 ( $A_{20}^d$ ). De façon similaire, l'amplitude  $A_2$  de l'onde 2 après le film est la somme de l'amplitude de l'ordre 0 du faisceau 2 ( $A_{20}^t$ ) avec celle de l'ordre -1 du faisceau 1 ( $A_{10}^d$ ) :

$$\begin{cases} A_1 = A_{10} e^{-(\alpha_0/2 + ik_0)L_1} [\mathfrak{S}_0(\Delta\alpha L_1/2) + J_0(\Delta k L_1)] - A_{20} e^{-(\alpha_0/2 + ik_0)L_2} [\mathfrak{S}_1(\Delta\alpha L_2/2) e^{i\varphi_a} - iJ_1(\Delta k L_2) e^{i\varphi_p}] \\ A_2 = A_{20} e^{-(\alpha_0/2 + ik_0)L_2} [\mathfrak{S}_0(\Delta\alpha L_2/2) + J_0(\Delta k L_2)] - A_{10} e^{-(\alpha_0/2 + ik_0)L_1} [\mathfrak{S}_1(\Delta\alpha L_1/2) e^{-i\varphi_a} + iJ_1(\Delta k L_1) e^{-i\varphi_p}] \end{cases} \quad [4]$$

Le calcul des intensités après le film se déduit de [4] par  $I_{1,2} = |A_{1,2}|^2$  et donne :

$$I_1 = \left. \begin{cases} I_{10} e^{-\alpha_0 L_1} [\mathfrak{S}_0(\Delta\alpha L_1/2) + J_0(\Delta k L_1)]^2 \\ -\sqrt{I_{10} I_{20}} e^{-\alpha_0(L_2 + L_1)/2} [2\mathfrak{S}_1(\Delta\alpha L_2/2) \cos \varphi_a - 2J_1(\Delta k L_2) \sin \varphi_p] \\ + I_{20} e^{-\alpha_0 L_2} [\mathfrak{S}_1^2(\Delta\alpha L_2/2) + J_1^2(\Delta k L_2) - 2\mathfrak{S}_1(\Delta\alpha L_2/2) J_1(\Delta k L_2) \sin(\varphi_a - \varphi_p)] \end{cases} \right\}$$

et :

$$I_2 = \left. \begin{cases} I_{20} e^{-\alpha_0 L_2} [\mathfrak{S}_0(\Delta\alpha L_2/2) + J_0(\Delta k L_2)]^2 \\ -\sqrt{I_{10} I_{20}} e^{-\alpha_0(L_2 + L_1)/2} [2\mathfrak{S}_1(\Delta\alpha L_1/2) \cos \varphi_a + 2J_1(\Delta k L_1) \sin \varphi_p] \\ + I_{10} e^{-\alpha_0 L_1} [\mathfrak{S}_1^2(\Delta\alpha L_1/2) + J_1^2(\Delta k L_1) + 2\mathfrak{S}_1(\Delta\alpha L_1/2) J_1(\Delta k L_1) \sin(\varphi_a - \varphi_p)] \end{cases} \right\}. \quad [5]$$

Examinons maintenant quelques cas particuliers intéressants.

**1. Cas du réseau d'indice déphasé de  $\pi$  et symétrique ( $\Delta\alpha=0$ ,  $\varphi_p=\pi$ ,  $L_1=L_2=L=e/\cos\theta$ )**

Ce cas est qualitativement équivalent à celui d'un réseau d'absorption déphasé de  $\pi$ .  
Compte tenu des hypothèses, et en posant  $L=L_1=L_2=e/\cos\theta$ , la formule [5] devient :

$$\begin{cases} I_1 = e^{-\alpha_0 L} [I_{10} J_0^2(\Delta k L) + I_{20} J_1^2(\Delta k L)] \\ I_2 = e^{-\alpha_0 L} [I_{20} J_0^2(\Delta k L) + I_{10} J_1^2(\Delta k L)] \end{cases} \quad [6]$$

Avec  $\beta=I_{20}/I_{10}$ , les coefficients d'amplification\* des faisceaux 1 et 2 s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \gamma_1 = J_0^2(\Delta k L) + \beta J_1^2(\Delta k L) \\ \gamma_2 = J_0^2(\Delta k L) + (1/\beta) J_1^2(\Delta k L) \end{cases} \quad [7]$$

Avec des réseaux d'indices locaux (i.e. non déphasés ou déphasés de  $\pi$  par rapport au réseau d'illumination), on peut faire de l'amplification de faisceau comme le montrent les figures 1a et 1b. C'est par exemple le principe des valves optiques. Avec des efficacités de diffraction ne dépassant pas 10 % ( $\Delta k.L < 0,7$ ), on peut amplifier jusqu'à 10 fois un faisceau faible en le couplant à un faisceau 100 fois plus puissant (cf. figure 1). Il faut cependant préciser que dans le cas de forts  $\beta$  et  $\Delta k.L > 0,7$ , on doit tenir compte de couplages avec des ordres supérieurs à 1 [Au 88 (1,2)] (par exemple entre les ordres 0 et 2 du faisceau fort), c'est pourquoi le traitement précédent suppose  $\Delta k.L < 0,7$ .

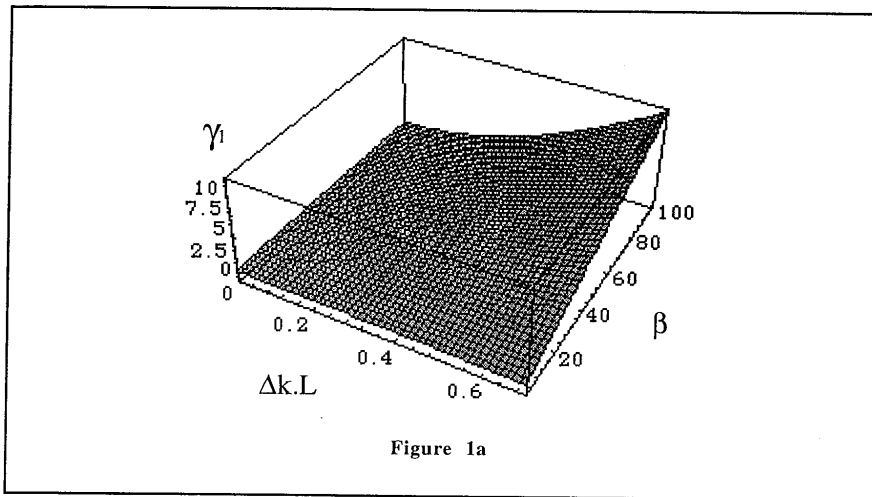
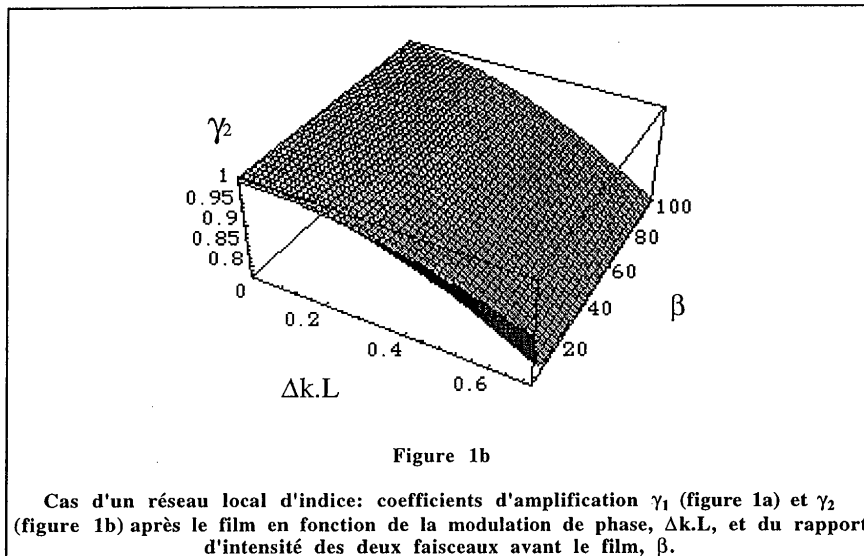
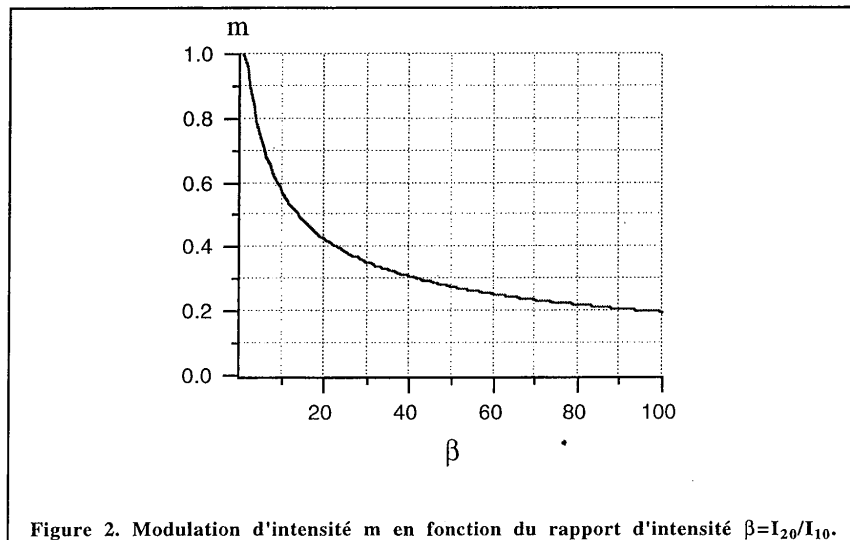


Figure 1a

\* le coefficient d'amplification est défini de la façon suivante :  $\gamma_i = \frac{I_i}{I_{i0} e^{-\alpha_0 L_i}}$  (cf § 3.1 du chapitre IV)



Dans le traitement précédent, on a supposé  $\Delta k.L$  indépendant de  $\beta$ . Malheureusement,  $\Delta k$  dépend en général de la modulation d'intensité  $m^*$  qui est liée à  $\beta$  par la relation  $m = 2\sqrt{\beta} / (1 + \beta)$  dont la représentation graphique est donnée par la figure 2. Pour de forts  $\beta$ , la modulation de phase peut diminuer d'un facteur 5 et l'efficacité de diffraction (en général proportionnelle à  $\Delta k^2$ , dans le cas des faibles efficacités) d'un facteur 25 !



\* par exemple pour l'effet PR,  $\Delta n$  est proportionnel à  $m$  pour des modulations faibles devant 1.

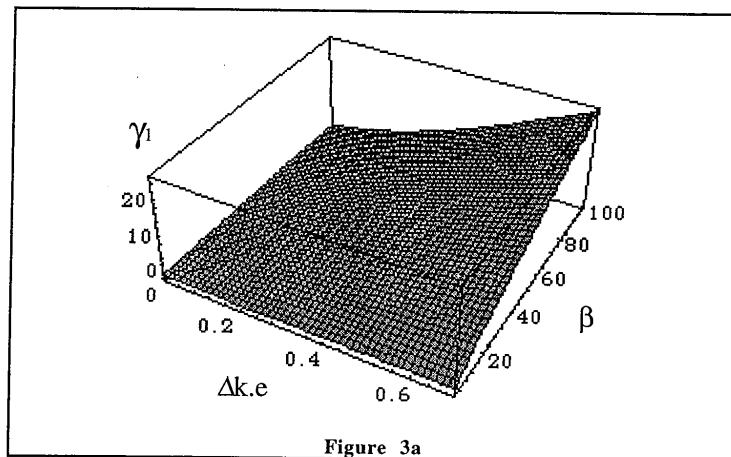
**2. Cas du réseau d'indice déphasé de  $\pi/2$  par rapport au réseau d'illumination (réseau non local).**

Dans ce cas, on obtient à partir de [5] :

$$\begin{cases} \gamma_1 = J_0^2(\Delta k L_1) + 2\sqrt{\beta} J_1(\Delta k L_2) e^{\alpha_0(L_2-L_1)/2} + \beta J_1^2(\Delta k L_2) e^{\alpha_0(L_1-L_2)} \\ \gamma_2 = J_0^2(\Delta k L_2) - 2\sqrt{1/\beta} J_1(\Delta k L_1) e^{-\alpha_0(L_2-L_1)/2} + (1/\beta) J_1^2(\Delta k L_1) e^{-\alpha_0(L_1-L_2)} \end{cases} \quad [8]$$

Lorsque  $\beta$  est proche de 1 et pour de faibles efficacités de diffraction ( $J_1(\Delta k L_{1,2}) \approx \Delta k L_{1,2} \ll 1$  et  $J_0(\Delta k L_{1,2}) \approx 1$ ), les troisièmes termes des  $\gamma_{1,2}$  sont négligeables. Un échange d'énergie se produit via les seconds termes des  $\gamma_{1,2}$  de signes opposés. [8] peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \gamma_1 = 1 + 2\Delta k L_2 e^{\alpha_0(L_2-L_1)/2} \\ \gamma_2 = 1 - 2\Delta k L_1 e^{-\alpha_0(L_2-L_1)/2} \end{cases} \quad [9]$$





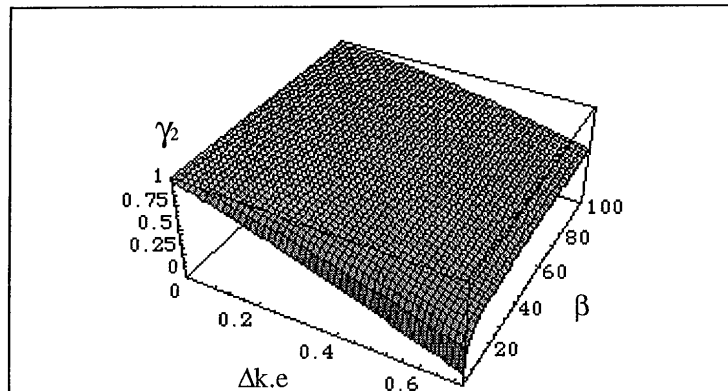


Figure 3b

Evolution des amplifications  $\gamma_1$  (figure 3a) et  $\gamma_2$  (figure 3b) obtenues pour différentes modulations de phase ( $\Delta k.e$ ) et rapport d'intensité ( $\beta$ ) dans le cas d'un réseau PR déphasé de  $\pi/2$  ( $\varphi_p = \pi/2$ ) et dans une configuration non symétrique : angle de tilte :  $\kappa = 17^\circ$  et  $\theta = 23^\circ$  (dans cette configuration  $L_1 \neq L_2$ )

Lorsque  $\beta$  est grand, on ne peut plus négliger les troisièmes termes. Si de plus l'efficacité de diffraction approche 10 %, il faut aussi tenir compte de la variation de  $J_0(\Delta kL)$ . Prenons le cas particulier de la configuration tiltée  $\kappa = 17^\circ$  et  $\theta = 23^\circ$ . Les figures 3a et 3b montrent que le couplage peut atteindre des valeurs supérieures à celles obtenues avec des réseaux locaux. Les figures 4a et 4b qui sont des coupes des figures 3a et 3b pour  $\beta = 7$  et  $\beta = 1$  montrent aussi que même pour des  $\beta$  relativement faibles, le transfert d'énergie peut être important notamment dans le cas de fortes modulations de phase. Les réseaux PR constituent donc un objet de choix pour l'amplification de faisceaux ou l'élaboration de miroirs à conjugaison de phase.

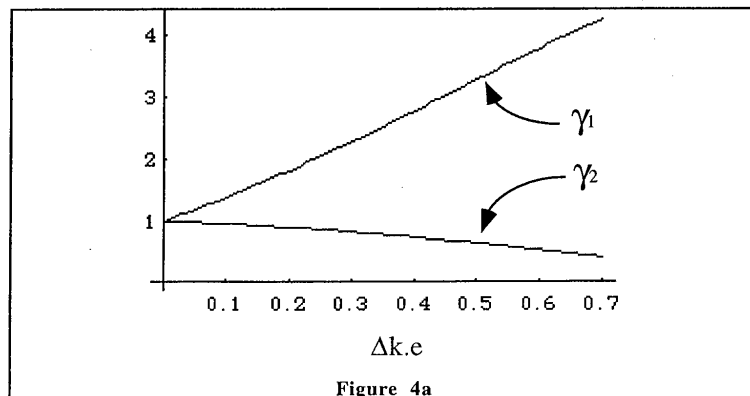
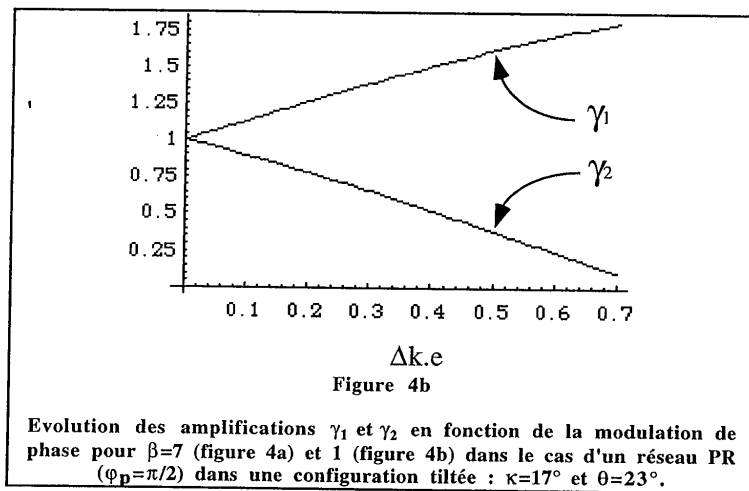


Figure 4a



### 3. Cas du réseau d'indice déphasé d'une phase différente de 0 ou $\pi$ par rapport au réseau d'illumination.

Ce cas met en évidence les problèmes qu'on peut rencontrer si par exemple la phase du faisceau d'inscription n'est pas stable pendant la durée de l'expérience (par exemple à cause d'une très légère dérive en fréquence du laser). Les figures 5a et 5b montrent le transfert d'énergie induit par une variation de la phase  $\phi_p$  lorsque  $\beta=1$ . Lorsque la modulation de phase  $\Delta k.e$  devient importante, la moindre variation de  $\phi_p$  entraîne un transfert d'énergie important. Cet phénomène est exploité notamment pour la mesure du déphasage  $\phi_p$  [Frey 99 (2)]. Il montre cependant l'attention à porter sur la stabilité (en fréquence surtout) de la source d'illumination pour les expériences de couplage à deux ondes. Dans le cas où  $\beta>1$ , le phénomène est amplifié par les couplages induits par le troisième terme de [8].

[Frey 99 (2)]

Kinetics of photoinduced gratings by a moving grating technique  
L. Frey, J.M. Jonathan, and G. Roosen, accepté à Opt. Comm., 1999

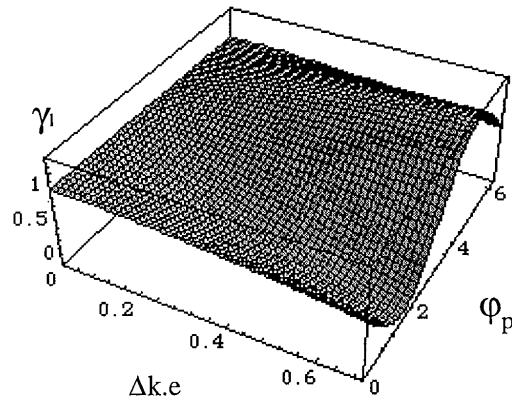


Figure 5a

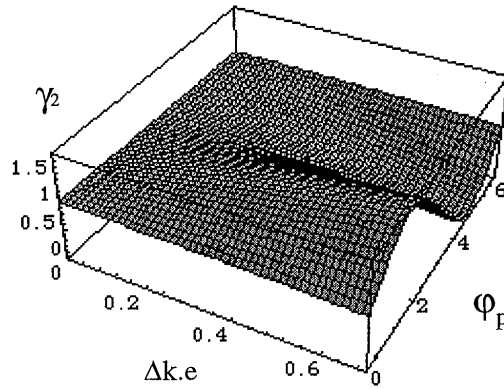


Figure 5b

Amplifications  $\gamma_1$  (figure 5a) et  $\gamma_2$  (figure 5b) en fonction de la modulation de phase,  $\Delta k.e$ , et du déphasage,  $\phi_p$ , du réseau d'indice vis-à-vis du réseau d'illumination, pour  $\beta=1$ ,  $\kappa=17^\circ$  et  $\theta=23^\circ$ .

# **Bibliographie**



- [**Aguilar 97**] An alternative design strategy for thin photorefractive polymer structures  
M. Aguilar, M. Carrascosa, and F. Agulló-López, *Adv. Mater.* 9 (5) 1997, 423
- [**Alain 98**] Ingénierie moléculaire de chromophores pour l'optique non-linéaire: vers des non-linéarités géantes  
V. Alain, thèse de doctorat, université Paris VI, 1998
- [**Anderson 97**] High gain for polymer dynamic holography  
D. Z. Anderson, *Science* 227 (1997), 530
- [**Anderson 71**] Wideband CO<sub>2</sub> Laser second-harmonic generation phase matched in GaAs thin-film waveguides  
D.B. Anderson and J.T. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* 19 (8) 1971, 266
- [**Aramaki 95**] Dynamic electro-optic effect induced by chromophore motion in poling process  
S. Aramaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1A) 1995, L47-L50
- [**Ashkin 86**] Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles  
A. Ashkin, J.M. Dziedzic, J.E. Bjorkholm, and S. Chu, *Opt. Lett.* 11 (5) 1986, 288
- [**Askin 66**]  
A. Asikin, G.D. Boyd, J.M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman, J.J. Levinstein, and K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.* 9 (1966), 72
- [**Assanto 91**] Grating coupling of light into third-order nonlinear waveguides  
G. Assanto, M. B. Marques, and G. Stegeman, *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991) 3, 553
- [**Au 88 (1)**] Amplification in photorefractive materials via higher order wave  
L.B. Au and L. Solymar, *Appl. Phys. B* 45 (1988), 125
- [**Au 88 (2)**] Higher diffraction orders in photorefractive materials  
L.B. Au and L. Solymar, *IEEE J. Quantum. Electron.* 24 (2) 1988, 162
- [**Avnir 84**]  
D. Avnir, D. Levy, and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.* 88 (1984), 5956
- [**Barret 96**] Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films  
C. J. Barret, A. Natansohn, and P. Rochon, *J. Phys. Chem.* 100, 8836 (1996)
- [**Barret 97**] Photoinscription of channel waveguides and grating couplers in azobenzene polymer thin films  
C. Barret, A. Natansohn, and P. Rochon, *SPIE* 30006, 441 (1997)
- [**Bässler 93**] Charge transport in disordered organic photoconductors  
H. Bässler, *Phys. stat. sol. (b)* 175 (15) 1993, 15
- [**Batt 68**]  
R.H. Batt, C.L. Braun, and J.F. Horning, *J. Chem. Phys.* 49 (1968), 1967
- [**Bentivegna 95**] L'effet Kerr optique dans des gels inorganiques dopés, source d'une effet mémoire tout-optique  
F. Bentivegna, thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1995
- [**Bian 98**] Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films  
S. Bian, L. Li, J. Kumar, D.Y. Kim, J. Williams, and S.K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* 73(13) 1998, 1

- [Blanchard-Desce 99]** Novel hybrid organic-inorganic sol-gel materials with enhanced electro-optic coefficients  
M. Blanchard-Desce, F. Chaput, B. Darracq, M. Mladenova, K. Lahlil, J. Reyes, J.P. Boilot, and Y. Levy, soumis à Adv. Mater., Juin 1999
- [Blum 98]** High-electric-field poling of nonlinear optical polymers  
R. Blum, M. Sprave, J. Sablotny, and M. Eich, J. Opt. Soc. Am. B 15 (1) 1998, 318
- [Bossard 96]** Electro-optic effects in molecular crystals and polymers  
C. Bossard and P. Günter, Chap. 6 of "Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers", edited by H.S. Nalwa and S. Miyata, CRC Press, 1996
- [Boulanger]** Non-Linear Optical Properties  
B. Boulanger and J. Zyss, Chap. I.8. of "International tables for crystallography", vol D, edited by A. Authier
- [Boyd 91]** Second-harmonic generation as a probe of rotational mobility in poled polymers  
G.T. Boyd, C.V. Francis, J.E. Trend, and D.A. Ender, J. Opt. Soc. Am. B 8 (4) 1991, 887
- [Boyd 92]** Nonlinear optics  
R.W. Boyd, Academic Press, 1992
- [Brasselet 96]** Relation between quantum and geometric dimensionalities in molecular nonlinear optics : beyond the two-level model for anisotropic systems  
S. Brasselet and J. Zyss, J. Nonlinear Opt. Phys. and Mater. 5, 4 (1996), 671
- [Brasselet 97]** Processus multipolaires en optique non-linéaire dans les milieux moléculaires  
S. Brasselet, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1997
- [Brasselet 98]** Control of the polarization dependence of optically poled nonlinear polymer films  
S. Brasselet and J. Zyss, Opt. Lett. 22, 19 (1998), 1464
- [Brown 95]** Azo Polymers for reversible optical storage. 5. Orientation and dipolar interactions of azobenzene side groups in copolymers and blends containing methyl methacrylate structural units  
D. Brown, A. Natansohn, and P. Rochon, Macromol. 28 (1995), 6116
- [Brunel 96]** Etude de matériaux solides sol-gel présentant la propriété de transmission saturable  
M. Brunel, thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1996
- [Campagne 99]** Non linéarités optiques dans les matériaux xerogels polymères dopés. Application à la protection passive de senseurs contre les impulsions laser.  
B. Campagne, thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1999
- [Canva 92]** Etude des propriétés optiques de molécules organiques encagées dans des matrices solides synthétisées par procédé sol-gel. Applications: lasers accordables, mémoire optique.  
M. Canva, thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1992
- [Cazenobe 99]** Elaboration et optimisation de nouveaux polymères electro-optiques : caractérisation, stabilisation, contrôle de l'anisotropie  
I. Cazenobe, thèse de doctorat, université Paris XI, 1999
- [Chaput 93 (1)]**  
F. Chaput, D. Riehl, Y. Lévy, and J.P. Boilot, Chem. Mat. 5, 589 (1993)
- [Chaput 93 (2)]**  
F. Chaput, J.P. Boilot, F. Devreux, M. Canva, A. Brun, et P. Georges, Pour la science, n°191, p46-53 (1993)

- [Chaput 99]** Photochromic sol-gel films containing dithienylethene and azobenzene derivatives : from the design of optical components to the optical data storage  
F. Chaput, J. Biteau, K. Lahlil, J.P. Boilot, D. Darracq, Y. Lévy, J. Peretti, V.I. Safarov, A. Fernandez-Acebes, and J.M. Lehn, actes du congrès ISOP99, Fukuoka (Japon), 1999
- [Chaput 96]** Photorefractivity in sol-gel materials  
F. Chaput, D. Riehl, J.P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Lévy, and A. Brun, Chem. Mater. 8 (1996), 312
- [Charra 93]** Light induced second harmonic generation in azo-dye polymers  
F. Charra, F. Kajzar, J.M. Nunzi, P. Raimond, and E. Idiart, Opt. Lett. 18, 12 (1993), 941
- [Cheng 97]** Thermal fixing of refractive index gratings in a photorefractive polymer  
N. Cheng, B. Swedek, and P.N. Prasad, Appl. Phys. Lett. 71 (13) 1997, 1828
- [Choi 98]** Improved temporal stability of the second-order nonlinear optical effect in a sol-gel matrix bearing an active chromophore  
D.H. Choi, J.H. Park, T.H. Rhee, N. Kim, and S.-D. Lee, Chem. Mater. 10 (1998), 705
- [Cipparrone 98]** Orientational gratings in dye-doped polymer-dispersed liquid crystals induced by the photorefractive effect  
G. Cipparrone, A. Mazzulla, and F. Simoni, Opt. Lett. 23 (19) 1998, 1505
- [Coelho 95]** Les diélectriques  
R. Coehlo et B. Aladanize, *Traité des nouvelles Technologies*, ed Hermes, 1993
- [Cole 42]** Dispersion and absorption in dielectrics II. Direct current characteristic  
K.S. Cole and R.H. Cole, J. Chem. Phys. 10 (1942), 98
- [Cox 96]** Crystallization-resistant photorefractive polymer composite with high diffraction efficiency and reproductibility  
A.M. Cox, R.D. Blackburn, D.P. West, and T.A. King, Appl. Phys. Lett. 68 (20) 1996, 2801
- [Dalgoute 75]** Thin grating couplers for integrated optics: an experimental and theoretical study  
D.G. Dalgoute and C.D.W. Wilkinson, Appl. Opt. 14 (1975) 12, 2983
- [Dalton 97]** Charge transfer interactions in polymers and the fabrication of high frequency electro-optic modulators  
L.R. Dalton, A.W. Harper, S. Sun, W.H. Steier, R.V. Mustacich, and A. K-Y. Jen, Macromol. Symp. 116, 135-142 (1997)
- [Dalton 99]** Can drive voltage of less than one volt be systematically achieved for polyméric electro-optic devices ?  
L. R. Dalton, "Organic Thin Film for Photonics Applications", Sept 1999, Santa Clara, FB1-1
- [Dantas 99]**  
T. Dantas de Moraes, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Adv. Mater. 11(2), 1999, 107
- [Dantas 00]**  
T. Dantas, thèse de doctorat, Université Paris VI, soutenance prévue pour février 2000.
- [Darracq 97]** Stable photorefractive memory effect in sol-gel materials  
B. Darracq, F. Chaput, M. Canva, D. Riehl, J.P. Boilot, Y. Lévy and A. Brun, Appl. Phys. Lett 70 (3) 1997, 292.
- [Darracq 98 (1)]** Photoinscription of surface relief gratings on azo-hybrid gels  
B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, Y. Lévy, and J.P. Boilot, Adv. Mater. 10 (14) 1998, 1133



- [Darracq 98 (2)]** Novel photorefractive sol-gel materials  
B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J.P. Boilot, Y. Lévy, V. Alain, L. Ventelon, and M. Blanchard-Desce *Opt. Mater.* 9 (1998), 265.
- [Debye 29]** Polar molecules  
P. Debye, Dover Pub., 1929
- [Debye 35]** Molecular rotation in liquids  
P. Debye, *Phys. Z.* 36 (1935), 100
- [Delaire 96]** Photoassisted poling and photoswitching of second-order NLO properties of photochromes in polymers  
J.A. Delaire, Y. Atassi, I. Maltey, and K. Nakatani, *Pure Appl. Opt.* 5 (1996), 529
- [DeMaggio 97]** Interface and surface effects on the glass transition in thin polystyrene films  
G.B. DeMaggio, W.E. Frieze, and D.W. Gidley, *Phys. Rev. Lett.* 78 (8) 1997, 1524
- [Dhinojwala 93]** Rotational reorientation dynamics of nonlinear optical chromophore in rubbery and glassy polymers:  $\alpha$ -relaxation dynamics probed by second harmonic generation and dielectric relaxation  
A. Dhinojwala, G.K. Wong, and J. M. Torkelson, *Macromol.* 26 (1993), 5943
- [Dieckmann 93]** An assessment of the role of dipoles on the density-of-states function of disordered molecular solids  
A. Dieckmann, H. Bässler and P.M. Borsenberger, *J. Chem. Phys.* 99 (10) 1993, 8136
- [Donckers 93]** Net two-beam coupling gain in a polymeric photorefractive material  
M. C. J. M. Donckers, S.M. Silence, C.A. Walsh, F. Hache, D. M. Burland, W.E. Moerner, and R.J. Twieg, *Opt. Lett.* 18 (13) 1993, 1044
- [Donval 99]** Conception et réalisation de composants électro-optiques polymères insensibles à la polarisation  
A. Donval, thèse de doctorat, université Paris XI, 1999
- [Ducharme 91]**  
S. Ducharme, J.C. Scott, R.J. Twieg, and W.E. Moerner, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), 1846
- [Dureiko 98]** Modeling relaxation processes in poled electro-optic polymer films  
R.D. Dureiko, D.E. Schuele, and K.D. Singer, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1) 1998, 338
- [El Osman 98]**  
A.E. Osman, thèse de doctorat, université Paris XI, 1998
- [Etile 99]** Etude des potentialités de divers mécanismes d'orientation tout optique en milieu polymère.  
A.C. Etile, thèse de doctorat, université Paris XI, 1999
- [Feinberg 80]** Photorefractive effects and light-induced charge migration in barium titanate  
J. Feinberg, D. Heiman, A.R. Tanguay Jr, and R.W. Hellwarth, *J. Appl. Phys.* 51 (3) 1980, 1297
- [Fiorini 95]** Propriétés optiques non-linéaires du second ordre induites par voie optique dans les milieux moléculaires.  
Celine Fiorini, thèse de doctorat, université Paris XI, 1995
- [Forrest 96]** Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films  
J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Stevens, and J.R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* 77 (10) 1996, 2002

- [Frey 99 (1)]** Surface and volume gratings investigated by the moving grating technique in sol-gel materials  
L. Frey, B. Darracq, F. Chaput, L. Lahlil, J.M. Jonathan, G. Roosen, J.P. Boilot, and Y. Lévy  
accepté à Opt. Comm., 1999
- [Frey 99 (2)]** Kinetics of photoinduced gratings by a moving grating technique  
L. Frey, J.M. Jonathan, and G. Roosen, accepté à Opt. Comm., 1999
- [Fridkin 92]** The photovoltaic and photorefractive effects in noncentrosymmetric materials  
V.M. Fridkin and B.I. Sturman, *Ferroelectricity and Related Phenomena*, ed G.W. Taylor, Gordon and Breach Science Publishers, 1992
- [Froc 97]** Etudes des propriétés optiques linéaires, non-linéaire et de photoconduction dans les films minces de polymères et de sol-gels dopés  
G. Froc, thèse de doctorat, université Paris XI, 1997
- [Fröhlich 49]** Theory of Dielectrics  
H. Fröhlich, Oxford University Press, 1949 ou 2nde édition, Clarendon Press Oxford, 1958
- [Galvan-Gonzales 99]** The effect of temperature and atmospheric environment on the photodegradation of somme Disperse Red 1 type polymers  
A. Galvan-Gonzales, M. Canva, G. Stegeman, R. Twieg, T. Kowalczyk, and H. Lackritz, accepté à Opt. Lett., Aout 1999.
- [Gao 98]** Polymer p-i-n junction photovoltaic cells  
J. Gao, G. Yu, and A.J. Heeger, *Adv. Mat.* 10 (9) 1998, 692
- [Gaylord 81]** Thin and thick gratings: terminology clarification  
T.K. Gaylord and M.G. Moharam, *Appl. Opt.* 20 (19) 1981, 3271
- [Gerschel 95]** Liaisons intermoléculaires  
A. Gerschel, *Savoirs actuels*, CNRS édition, 1995
- [Gill 72]**  
J. *Appl. Phys.* 43 (1972), 5033
- [Glass 78]** The photorefractive effect  
A.M. Glass, *Opt. Eng.* 17 (5) 1978, 470
- [Goldie 93]** Carrier mobility studies of carbazole modified polysiloxanes  
D.M. Goldie, A.R. Hepburn, J.M. Maud, and J.M. Marshall, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 236 (1993), 237
- [Golemme 97]** Photorefractive polymer-dispersed liquid cristals  
A. Golemme, B.L. Volodin, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Opt. Lett.* 22 (16) 1997, 1227
- [Grunnet-Jepsen 98 (1)]** Gain enhancement by moving gratings in a photorefractive polymer  
A. Grunnet-Jepsen, C.L. Thomson, W.E. Moerner, *Opt. Comm.* 145 (1998), 145-149
- [Grunnet-Jepsen 98 (2)]** Amplified scattering in a high gain photorefractive polymer  
A. Grunnet-Jepsen, C.L. Thomson, R.J. Twieg, and W.E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am.* 15 (2) 1998, 901
- [Guan 93]** Dipolar interaction assisted effects on second harmonic generation  
H.W. Guan and C.H. Wang, *J. Chem. Phys.* 98 (4) 1993, 3463
- [Guggenheim 49]**  
E.A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.* 45 (1949), 714

- [Harper 98]** Translating microscopic optical nonlinearity into macroscopic optical nonlinearity: the role of the chromophore-chromophore electrostatic interactions  
A.W. Harper, S. Sun, L.R. Dalton, S.M. Garner, a. Chen, S. Kalluri, W.H. Steier, and B.H. Robinson, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1) 1998
- [Hartley 37]**  
G.S. Hartley, *Nature*, 140 (1937), 281
- [Havrilak 66]** A complex plane analysis of dispersion in some polymeric systems  
S. Havrilak and S. Negami, *J. Polymer Sci. part C*, 14 (1966), 99
- [Hendricks 97]** Phase stability of guest/host photorefractive polymers studied by light scattering experiments  
E. Hendrickx, B.L. Volodin, D.D. Steele, J.L. Maldonado, J.F. Wang, B. Kippelen and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 71 (9) 1997, 1159
- [Hendricks 98]** Thermally stable high-gain photorefractive polymer composites based on a trifunctional chromophore  
E. Hendrickx, J. Herlocker, J.L. Maldonado, S.R. Marder, B. Kippelen, A. Persoons and N. Peyghambarian, *Appl. Phys. Lett.* 72 (14) 1998, 1679
- [Herman 95]** Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent and absorbing materials  
W.N. Herman and L.M. Hayden, *J. Opt. Soc. Am. B* 12 (3) 1995, 416
- [Herman 98]** Chielectric relaxation chromophore dynamics in an azo-dye-doped polymer  
W.N. Herman and J.A. Cline, *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1) 1998, 351
- [Hill 94]** Corona poling of nonlinear thin films for electro-optic modulators  
R.A. Hill, A. Knoesen, and M.A. Mortazavi, *Appl. Phys. Lett.* 65 (14) 1994, 1733
- [Holme 97]** An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester  
N.C.R. Holme, L. Nikolova, P.S. Ramanujam, and S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.* 70 (12) 1997, 1518
- [Hosotte 96]** Effets orientationnels induits par photo-isomérisation Spiropyrane-Mérocyanine dans un film de polymère soumis à un champ électrique  
S. Hosotte, thèse de doctorat, université Paris XI, 1996
- [Hsiue 97]** A new class of organic-inorganic sol-gel materials for second-order nonlinear optics  
G.-H. Hsiue, R.-H. Lee, and R.-J. Jeng, *Chem. Mater.* 9 (1997), 883
- [Huang 96]** Diffraction analysis of photoanisotropic holography: an anisotropic saturation model  
T. Huang and K.H. Wagner, *J. Opt. Soc. Am. B* 13 (2) 1996, 282
- [Huignard 81]** Coherent signal beam amplification in two-wave mixing experiments with photorefractive Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> crystals  
J.P. Huignard and A. Marrakchi, *Opt. Comm.* 38 (4) 1981, 249
- [Hvilsted 95]** Novel side-chain liquid crystalline polyester architecture for reversible optical storage  
S. Hvilsted, F. Andruzzi, C. Kulinna, H.W. Siesler, and P.S. Ramanujam, *Macromol.* 28 (1995), 2712
- [Ivanov 96]** Intramolecular pair interactions in dipole polarization in solution  
N.I. Ivanov, O.V. Prezhdo, G.V. Tarasova, T.N. Kurskaya, V.V. Prezhdo, and S.A. Tyurin, *Zh. Fiz. Khim.* 66 (5) 1996, 741

- [Jeng 91]** Photoconducting nonlinear optical polymers  
L. Li, R.J. Jeng, J.Y. Lee, J. Kumar, and S.K. Tripathy, SPIE 1560 (1991), 243
- [Jerphagnon 70]** Maker fringes: a detailed comparison of the theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals  
J. Jerphagnon and S.K. Kurtz, J. Appl. Opt. 41 (4) 1970, 1667
- [Jones 94]** Photoconductivity and grating response time of photorefractive polymer  
B.E. Jones, S. Ducharme, M. Liphardt, A. Goonesekera, J.M. Takacs, L. Zhang, and R. Athalye, J. Opt. Soc. Am. B 11 (6) 1994, 1064
- [Joshua 74]**  
C.P. Joshua and V.N. Rajasetcharan Pillai, Tetrahedron 30 (1974), 3333
- [Kaatz 96]** Relaxation processes in nonlinear optical polyimide side-chain polymers  
P. Kaatz, P. Prêtre, U. Meier, C. Bosshard, P. Günter, B. Zysset, M. Stähelin, M. Ahlheim, and F. Lehr, Macromol. 29 (5) 1996, 1666
- [Kajzar 91]** Organic thin films for quadratic optics  
F. Kajzar, P.A. Chollet, I. Ledoux, J. Le Moigne, A. Lorin, and G. Gadret, Kluwer Academic Publishers, ed. Messier (1991), 403
- [Kajzar 96]** Organic thin films for waveguiding nonlinear optics  
Edited by F. Kajzar and J.D. Swalen, Advances in Nonlinear Optics vol 3, Gordon and Breach Publishers, 1996
- [Kanemitsu 92 (1)]** Microscopic nature of charge transport in molecularly doped polymers: effect of the charge distribution in dopant molecules on the hole drift mobility  
Y. Kanemitsu and Y. Sugimoto, Phys. Rev. B 46 (21) 1992, 14182
- [Kanemitsu 92 (2)]** Hopping charge transport in molecularly doped polymers: polymer matrix dependence of the hole drift mobility  
Y. Kanemitsu, J. Appl. Phys. 71 (6) 1992, 3003
- [Kao 73]** Xerographic discharge characteristics of photoreceptors with bulk generation. I. Flash exposure  
C.C. Kao and I. Chen, J. Appl. Phys. 44 (6) 1973, 2708
- [Kasha 63]** Energy transfer mechanisms and the molecular exciton model for molecular aggregates  
Kasha, Radiation Research 20, (1963), 55
- [Keddie 94]** Size dependent depression of the glass transition temperature in polyester films  
J.L. Keddie, R.A.L. Jones, and R.A. Cory, Europhys. Lett. 27 (1) 1994, 59
- [Khanarian 96]** Electro-Optic characterization of nonlinear-optical guest-host films and polymers  
G. Khanarian, J.S. Sounik, D. Allen, S.F. Shu, C. Walton, H. Goldberg and J.B. Stamatoff, J. Opt. Soc. Am. B 13 (9) 1996, 1927
- [Khoo 94]** Observation of orientational photorefractive effects in nematic liquid crystals  
I.C. Khoo, H. Li, and Y. Liang, Opt. Lett. 19 (21) 1994, 1723
- [Khoo 97]** Coherent beam amplification with a photorefractive liquid crystal  
I.C. Khoo, B.D. Guenther, M.V. Wood, P. Chen, and Min-Yi Shih  
Opt. Lett. 22 (16) 1997, 1229

- [Kim 93]** Utility potential of non-linear optical polymers for optical telecommunication and switching applications  
J.-J. Kim and E.-H. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 227 (1993), 71
- [Kim 97 (1)]** Photofabrication of surface relief gratings on azobenzene polymer films  
D.Y. Kim, T.S. Lee, X. Wang, X.L. Jiang, L. Li, J. Kumar, and S.K. Tripathy, *SPIE* 2998, 195, (1997)
- [Kim 97 (2)]** Photo-fabrication of surface relief gratings on polymer films  
D.Y. Kim, T.S. Lee, S.K. Tripathy, *Macroml. Symp.* 116, 127 (1997)
- [Kippelen 93]** Photorefractivity in a functional side-chain polymer  
B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A.B. Padias, H.K. Hall, Jr, *Phys. Rev. B* 48 (15) 1993, 10710
- [Kippelen 95]** De nouveaux polymères photorefractifs  
B. Kippelen, *La Recherche* Avril-Mai 1995, 17
- [Kippelen 96]** Organic Photorefractive Polymers: A Novel Class of Nonlinear Optical Polymers for Photonics Technologies  
B. Kippelen and N. Peyghambarian, *Photonics Science News*, 2 (2) 1996, 18
- [Kirkwood 33]** Statistical theory of low frequency intermolecular forces  
J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 1 (1933), 597
- [Kleinman 62]** Nonlinear dielectric polarization in optical media  
D.A. Kleinman, *Phys. Rev.* 126 (6) 1962, 1977
- [Kogelnik 69]** Coupled wave theory for thick hologram gratings  
H. Kogelnik, *Bell Syst. Tech. J.* 48 (9) 1969, 2909
- [Kohlraush 47]**  
M. Kohlraush *Ann. Phys. (Leipzig)* 12, 393, 1847
- [Kukhtarev 79 (1)]** Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady state  
N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin, and V.L. Vinetskii, *Ferroelectrics* 22 (1979), 949
- [Kukhtarev 79 (2)]** Holographic storage in electrooptic crystals. II. Beam coupling-light amplification  
N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin, and V.L. Vinetskii, *Ferroelectrics* 22 (1979), 949
- [Kumar 98]** Gradient force: the mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers  
J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D.-Y. Kim, T.S. Lee, and S.K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* 72 (17) 1998, 2096
- [Kuzyk 90]** Second-harmonic-generation measurements of the elastic constant of a molecule in a polymer matrix  
M.G. Kuzyk, R.C. Moore, and L.A. King, *J. Opt. Soc. Am. B* 7 (1) 1990, 64
- [Kuzyk 89]** Second-order nonlinear-optical tensor properties of poled films under stress  
M.G. Kuzyk, K.D. Singer, H.E. Zahn, and L.A. King, *J. Opt. Soc. Am. B* 6 (4) 1989, 742
- [Lalama 79]**  
S.J. Lalama and A.F. Garito, *Phys. Rev. A* 20(3), 1179 (1979)

- [Lavi 96]** Charge injection effects in dye containing copolymers for second harmonic generation  
B. Lavi and G. Berkovic, *Nonlinear Optics* 16 (1996), 261
- [Law 93]** Organic photoconductive materials: recent trends and developments  
K.-Y. Law, *Chem. Rev.* 93 (1993), 449
- [Ledoux 95]** Matériaux organiques pour les réseaux de communication optique  
I. Ledoux, R. Pinsard-Levenson, et J. Zyss, *L'écho des Recherches* n°162 (4ième trimestre), 1995
- [Ledoux 97]** Molecular nonlinear optics : fundamentals and applications  
I. Ledoux and J. Zyss, *Novel Optical Material and Applications*, ed. by I.C. Khoo, F. Simoni and C. Umeton, John Wiley and Sons, Inc, 1997
- [Lefin 98]** Anisotropie of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes  
P. Lefin, C. Fiorini, and J.M. Nunzi, *Pure Appl. Opt.* 7 (1998), 71
- [Lei 87]** Dielectric properties of azo-dye-poly(methyl methacrylate) mixture  
D. Lei, J. Runt, A. Safari, and R.E. Newnham, *Macromol.* 20 (1987), 1797
- [Levi 98]** Holographic storage in conjugated-polymer composites  
O. Levi, G. Perepelitsa, D. Davidov, A.J. Agranat, I. Benjamin, S. Shalom, R. Neumann, and Y. Avny, *Phys. Rev. B* 57 (20) 1998, 57
- [Levine 75]** Phase-matched second-harmonic generation in a liquid-filled waveguide  
B.F. Levine, C.G. Bethea, and R.A. Logan, *Appl. Phys. Lett.* 26 (7) 1975, 375
- [Levy 93]** Reflection method for electro-optical coefficient determination in stratified thin film structures  
Y. Lévy, M. Dumont, E. Chastaing, P. Robin, P.A. Chollet, G. Gadret, and F. Kajzar, *Mol. Cryst. Sci. Technol.-Sec B: Nonlinear Optics*, 4 (1993), 1
- [Levy 96]** Organic doped sol-gel glasses for electro-optics and display applications  
D. Levy, *Pure Appl. Opt.* 5 (1996), 621
- [Lewis 60]**  
G.E. Lewis, *J. Org. Chem.* 25 (1960), 2193
- [Liphardt 94]** High-performance photorefractive polymers  
M.Liphardt, A. Goonesekera, B.E. Jones, S. Ducharme, J.M. Takacs, L. Zhang, *Science* 263 (1994), 367
- [Liu 96]** Infrared quarter-wave reflection retarders designed with high-spatial-frequency dielectric surface-relief gratings on a gold substrate at oblique incidence  
J. Liu and R.M.A. Azzam, *Appl. Opt.* 35 (28) 1996, 5557
- [Loewen 96]** Diffraction gratings and applications  
E. G. Loewen and E. Popov, *Optical Engineering* n°58, ed. Marcel Dekker, 1996
- [London 37]** The general theory of molecular forces  
F. London, *Trans. Faraday Soc.* 33 (1937), 8-26
- [Loucif-Saïbi 93]** Photoisomérisation and second harmonic generation in dispersed red one-doped and -functionalized poly(methylmethacrylate) films  
R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J. Delaire, M. Dumont, and Z. Sekkat, *Chem. Mater.* 5 (1993), 229

- [Lundquist 96]** Holographic digital data storage in a photorefractive polymer  
P.M. Lunquist, C. Poga, R.G. DeVoe, Y. Jia, W.E. Moerner, M.-P. Bernal, H. Coufal, R.K. Grygier, J.A. Hoffnagle, C.M. Jefferson, R.M. Macfarlane, R.M. Shelby, and G.T. Sincerbox, *Opt. Lett.* 21 (12) 1996, 890
- [Mager 97]** High net gain at 514 nm in a photorefractive polymer doped with a chalcon derivative  
L.Mager, C. Melzer, M. Barzoukas, A. Fort, S. Méry, and J.-F. Nicoud, *Appl. Phys. Lett.* 71 (16) 1997, 2248
- [Mahgerefteh 90]** Explanation of the apparent sublinear photoconductivity of the photorefractive barium titanate  
D. Mahgerefteh and J. Feinberg, *Phys. Rev. Lett.* 64 (18) 1990, 2195
- [Maker 62]**  
P.D. Maker, R.W. Terhune, N. Nisenoff, and C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8, 21 (1962)
- [Mallarias 95]** Photorefractivity in polymers  
G.G. Mallarias, PhD Thesis, university of Groningen (Netherlands), Nov 1995
- [Mallarias 95]** Control of charge trapping in a photorefractive polymer  
G.G. Mallarias, V.V. Krasnikov, H.J. Bolink, and G. Hadziioannou, *Appl. Phys. Lett.* 66 (9) 1995, 1038
- [Many 62]** Theory of transient space-charged limited current in solids in the presence of trapping  
A. Many and G. Rakavy, *Phys. Rev.* 6 (126) 1962, 1980
- [Marc 96]** Determination of the charge mobility in organic photoconductors by a new method-theoretical study and experimental results  
N. Marc, J.Y. Moisan, N. Wolffer, B. Andre, and R. Lever, *Phil. Mag. B* 74 (1) 1996, 81
- [Meerholz 97]** Amorphous plastics pave : the way to widespread holographic applications  
K. Meerholz, *Angew. Cham. Int. Ed. Engl.* 36 (9) 1997, 945
- [Meerholz 94]** A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%  
K. Meerhomz, B.L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, *Nature* 371 (1994), 497
- [Meltz 72]** Photogeneration in Trinitrofluorenone-Poly(N-Vinylcarbazole)  
P.J. Meltz, *J. Chem. Phys.* 4 (57) 1972, 1694
- [Minami 83]** Improvement of the performance of particulate phtalocyanine photovoltaic cells by the use of the polymer binders  
N. Minami, K. Sasaki, and K. Tsuda, *J. Appl. Phys.* 54 (11) 1983, 6764
- [Moerner 94]** Polymeric photorefractive materials  
W.E. Moerner and S.M. Silence, *Chem. Rev.* 94 (1994), 127
- [Moerner 94]** Orientationally enhanced photorefractive effect in polymers  
W. E. Moerner, S.M.Silence, F. Hache, and G.C. Bjorklund, *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (2) 1994, 320
- [Mortazavi 89]** Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling et elevated temperature  
M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kowel, B.G. Higgins, and A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am.* 6 (4) 1989, 733

**[Naito 93]**

T. Naito, K. Horie, I. Mita, *Polymer* 34 (1993), 4140

**[Narasimharaghavan 91]** Structural dependence of the photovoltaic and the photoconduction behaviour of some p-dimethylamino styryl dyes derived from different heterocyclic nuclei

P.K. Narasimharaghavan, H.O. Yadav, and T.S. Varadarajan, *Synth. Met.* 41-43 (1991), 293

**[Natansohn 95]**

A. Natansohn, P. Rochon, M-S. Ho, and C. Barret, *Macromol.* 28, 4179 (1995)

**[Nishida 98]** Faster grating buildup characteristics in low silanol-containing polysiloxane-based photorefractive polymer

F. Nishida, N. Kushibiki, and Y. Tomita, *Appl. Phys. Lett.* 73 (18) 1998, 2555

**[Nishizawa 97]** Writing a grating in the photorefractive polymers with no applied field

H. Nishizawa and A. Hirao, *SPIE proc.*, vol 3144 (1997), 207

**[Novikov 93]** Field dependence of charge mobility in polymer matrices. Monte Carlo simulation of the escape of a charge carrier from dipole trap

S.V. Novikov and A.V. Vannikov, *Chem. Phys.* 169 (1993), 21

**[Novikov 94 (1)]** Concentration dependence of charge mobility in disordered organic matrices. Comparison of a small polaron hopping model with a dipole trap model

S.V. Novikov and A.V. Vannikov, *Chem. Phys. Lett.* 224 (1994), 501

**[Novikov 94 (2)]** Dipole trap model and concentration dependence of charge carrier mobility in disordered organic matrices

S.V. Novikov and A.V. Vannikov, *Chem. Phys.* 187 (1994), 289

**[Ono 97]** Orientational photorefractive effects observed in polymer-dispersed liquid crystals

H. Ono, N. Kawatsuki, *Opt. Lett.* 22 (15) 1997, 1144

**[Onsager 36]**

L. Onsager, *J. A. Chem. Soc.* 58 (1936), 1486

**[Onsager 38]** Initial recombination of ions

L. Onsager, *Phys. Rev.* 54 (1938), 554

**[Oudar 77]** Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivative and highly polar aromatic compounds

J.L. Oudar, *J. Chem. Phys.* 67 (2) 1977, 446

**[Page 90]** Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films

R.H. Page, M.C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R.J. Twieg, J.D. Swalen, G.C. Bjorklund, and C.G. Willson, *J. Opt. Soc. Am.* 7 (7) 1990, 1239

**[Pai 84]** Trap-controlled hopping transport

D.M. Pai, J.F. Yanus, and M. Stolka, *J. Phys. Chem.* 88 (1984), 4714

**[Partanen 90]** Direct determination of electron mobility in photorefractive Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> by a holographic time-of-flight technique

J.P. Partanen, J.M.C. Jonathan, and R.W. Hellwarth, *Appl. Phys. Lett.* 57 (23) 1990, 2404

**[Paterson 96]** Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene-containing polymer for coupling light into slab waveguide

J. Paterson, A. Natansohn, P. Rochon, C.L. Callender, and L. Robitaille, *Appl. Phys. Lett.* 69 (22) 1996, 3318



- [Pautmeier 89]**  
L. Pautmeier, R. Richert, and H. Bässler, *Philos. Mat. Lett.* 59 (1989), 325
- [Pearson 77]** Photoconductive polymers  
J. M. Pearson, *Pure & Appl. Chem.*, 49 (1977), 463
- [Peng 89]** Rigorous formulation of scattering and guidance by dielectric grating waveguides: general case of oblique incidence  
S.T. Peng, *J. Opt. Soc. Am.* 6 (12) 1989, 1869
- [Peng 96]** Hybridized approach to new polymers exhibiting large photorefractivity  
Z. Peng, A.R. Gharavi, and L. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 69 (26) 1996, 4002
- [Pershan 65]**  
P.S. Pershan, *Progress in Optics*, vol V, chap II, Nonlinear optics, ed. Wolf, 1965
- [Petit 80]** Electromagnetic theory of gratings  
R. Petit, Springer, Berlin, Heidelberg, New-York, (1980)
- [Pfister 76]** Trap-controlled dispersive hopping transport  
G. Pfister, S; Grammatica, and J. Mort, *Phys. Rev. Lett.* 37 (20) 1976, 1360
- [Piekara 39]** A theory of the electric polarization, electro-optical Kerr effect and electric saturation in liquids and solutions  
A.P. Piekara, *Proc. Roy. Soc. A* 172 (1939), 360
- [Pope 89]**  
E.J.A. Pope, M. Asami and J.D. Mac Kenzie, *Mat. Res. Bul.* 4, 1018 (1989)
- [Raman 35]** The diffraction of light by high frequency sound waves : part I.  
C.V. Raman and N.S.N. Nath, *Proc. Indian Acad.Sci.* 2 (1935) 406, 413
- [Rau 90]** Photochemistry and Photophysics  
H. Rau, edited J.F. Rabek, *Chemical Rubber*, Boca Raton, FL., vol II, pp119-142, (1990)
- [Riehl 96]** Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel  
D. Riehl, thèse de doctorat, université Paris XI, 1996
- [Robinson 99]** The molecular and supramolecular engineering of polymeric electro-optic materials  
B.H. Robinson, L.R. Dalton, A.W. Harper, A. Ren, F. Wang, C. Zhang, G. Todorova, M. Lee, R. Anisfeld, S. Garner, A. Chen, W.H. Steier, S. Houbrecht, A. Persoons, I. Ledoux, J. Zyss, and A.K.Y. Jen, *Chem. Phys.* 245, 1-3 (1999) special issue
- [Rochon 95]** Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films  
P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* 66 (2) 1995, 136
- [Rochon 97]** Optically inscribed surface gratings in azopolymers used in resonant structures  
P. Rochon and A. Natansohn, *SPIE* 2998, 214 (1997)
- [Rose 66]** Photoconduction et problèmes annexes  
A. Rose, *Monographie Dunod*, ed. Dunod, 1966
- [Sanchez 96]** Hybrid organic-inorganic materials with second-order optical nonlinearities synthesized via sol-gel chemistry  
C. Sanchez and B. Lebeau, *Pure Appl. Opt.* 5 (1996), 689

- [Schildkraut 92 (1)]** Zero-th order and first-order theory of the formation of the space-charge gratings in photoconductive polymers  
J.S. Schildkraut and Y. Cui, *J. Appl. Phys.* 72 (11) 1992, 5055
- [Schildkraut 92 (2)]** Theory and simulation of the formation and erasure of space-charge gratings in photoconductive polymers  
J.S. Schildkraut and A.V. Buettner, *J. Appl. Phys.* 72 (5) 1992, 1888
- [Scholter 98]** Permanently poled fully functionalized photorefractive polyesters  
S. Scholter, U. Hofmann, K. Hoechstetter, G. Baüml, D. Haarer, K. Ewert, and C.-D. Eisenbach, *J. Opt. Soc. Am.* 15 (10) 1998, 2560
- [Schwartz 65]** Photocurrents generated by intense flash illumination  
L.M. Schwartz and J.F. Horning, *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965), 1821
- [Schwartz 81]** Les tenseurs  
L. Schwartz, ed. Hermann, Paris (1981)
- [Scott 92]** Mean mobilities of charge carriers in disordered media  
J.C. Scott, L. Th. Pautmeier, and L.B. Schein, *Phys. Rev. B* 46 (13) 1992, 8603
- [Scott 92]** Photoconductivity studies of photorefractive polymers  
J.C. Scott, L.T. Pautmeier, and W.E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B* 9 (11) 1992, 2059
- [Sekkat 95]** Création d'anisotropie et d'effets non-linéaires du second ordre par photoisomérisation de dérivées de l'azobenzène dans des films de polymères  
Z. Sekkat, thèse de doctorat, université Paris XI, 1995
- [Sher 75]** Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids  
H. Scher and E.W. Montroll, *Phys. Rev. B* 12 (1975), 2455
- [Shi 91]** Large stable photoinduced index change in a nonlinear-optical polyester polymer with disperse red side groups  
Y. Shi, W.H. Steier, L. Yu, M. Chen, and L.R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.* 58 (11) 1991, 1131
- [Shuto 91]** Electro-optical light modulation in novel azo-dye substituted poled polymers  
Y. Shuto, M. Amano, and T. Kaino, *SPIE* 1560, 184 (1991)
- [Silence 93]** Poly(silane)-based high-mobility photorefractive polymers  
S.M. Silence, J.C. Scott, F. Hache, E.J. Ginsburg, P.K. Jenkner, R.D. Miller, R.J. Twieg, and W.E. Moerner, *J. Opt. Soc. Am. B* 10 (12) 1993, 2306
- [Silence 94]** Optical trap activation in a photorefractive polymer  
S.M. Silence, G.C. Bjorklund, and W.E. Moerner, *Opt. Lett.* 19 (22) 1994, 1822
- [Silence 95]** Photorefractive polymers based on dual-function dopants  
S.M. Silence, J.C. Scott, J.J. Stankus, W.E. Moerner, C.R. Moylan, G.C. Bjorklund, and R.J. Twieg, *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 4096
- [Singer 91]** Relaxation phenomena in polymer nonlinear optical materials  
K.D. Singer and L.A. King, *J. Appl. Phys.* 70 (6) 1991, 3251
- [Sprave 96]** High electric field conduction mechanism in electrode poling of electro-optic polymers  
M. Sprave, R. Blum, and M. Eich, *Appl. Phys. Lett.* 69 (20) 1996, 2962

- [**Stäelin 92**] Re-evaluation of the thermal stability of optically nonlinear polymeric guest-host systems  
M. Stäelin, D.M. Burland, M. Ebert, R.D. Ebert, R.D. Miller, B.A. Smith, R.J. Twieg, W. Volksen, and C.A. Walsh, *Appl. Phys. Lett.* 61 (14) 1992, 1626
- [**Stell 77**] Pair correlation in simple polar liquids  
G. Stell and J.J. Weis, *Phys. Rev. A* 17 (2) 1977, 757
- [**Sung 98**] Novel thermally stable cross-linked nonlinear optical silica films prepared by a sol-gel process  
P.-H. Sung, T.-F. Hsu, Y.-H. Ding, and A.Y. Wu, *Chem. Mater.* 10 (1998), 1642
- [**Sutter 90**] Photorefractive gratings in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane  
K. Sutter and P. Günter, *J. Opt. Soc. Am.* 7 (12) 1990, 2274
- [**Tahmasbi 80**] Transit pulse dispersion in PVK  
A.R. Tahmasbi and J. Hirsch, *Sol. Stat. Comm.* 34 (1980), 75
- [**Tang 97**] Enhanced electro-optic coefficient of nonlinear optical polymer using liquid contact poling  
H. Tang, J.M. Taboada, G. Cao, L. Li, and R.T. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 70 (5) 1997, 538
- [**Teng 90**] Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers  
C.C. Teng and H.T. Man, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1734 (1990)
- [**Toussaere 91**] Second harmonic generation from poled organic molecules incorporated into sol-gel matrices  
E. Toussaere, J. Zyss, P. Griesmar, and C. Sanchez, *Nonlinear Optics* 1 (1991), 349
- [**Todorov 84**] Polarisation holography. 1 : A new high efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence.  
T. Todorov, L. Nikolova, and N. Tomova, *Appl. Opt.* 23 (1984), 4309
- [**Twarowski 89**] Geminate recombination in photorefractive crystal  
A. Twarowski, *J. Appl. Phys.* 65 (7) 1989, 2833
- [**Ulrich 73**] Efficiency of optical-grating couplers  
R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.* 63 (1973) 11, 1419
- [**Valley 83**] Optimal properties of photorefractive materials for optical data processing  
G.C. Valley and M.B. Klein, *Opt. Eng.* 22 (6) 1983, 70
- [**Van der Auweraer 94**] Disorder in charge transport in doped polymers  
M. Van der Auweraer, F.C. De Schryver, P.M. Borsenberger, and H. Bässler, *Adv. Mater.* 6 (3) 1994, 199
- [**Wang 93 (1)**] Polar order and relaxation of second order nonlinear optical susceptibility in an electric field polarized amorphous polymer  
C.H. Wang, S.H. Gu, and H.W. Guan, *J. Chem. Phys.* 99 (7) 1993, 5597
- [**Wang 93 (2)**] Effects of the orientational pair correlation on the second order nonlinear optical coefficients  
C.H. Wang, *J. Chem. Phys.* 98 (4) 1993, 3457

- [Wang 98] Effect of local electric field on photogeneration efficiency in a photorefractive polymer  
L. Wang, Q.W. Wang, and L. Yu, *Appl. Phys. Lett.* 73 (18) 1998, 2546
- [Wedel 92] Absorption studies of optically nonlinear side-chain polymer and polymer-dye films oriented by corona poling  
A. Wedel, R. Danz, W. Künstler, and K. Tauer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 222 (1992), 79
- [Wiederrecht 95] High photorefractive gain in nematic liquid crystals doped with electron donor and acceptor molecules  
G.P. Wiederrecht, B.A. Yoon, M.R. Wasielewski, *Science* 270 (1995), 1794
- [Wu 91] Poled polyimides as thermally stable electro-optic polymers  
J.W. Wu, J.F. Valley, M. Stiller, S. Ermer, E.S. Binkley, J.T. Kenney, G.F. Lipscomb, and R. Lytel, *SPIE* 1560 (1991), 196
- [Yang 94] Anchoring Both Ends of Chromophores into Sol-Gel Networks for Large and Stable Second-Order Optical Nonlinearities  
Z. Yang, C. Xu, B. Wu, L. Dalton, S. Kalluri, W.H. Steier, Y. Shi, and J.H. Bechtel, *Chem. Mater.* 6 (1994), 1899
- [Yeh 87] Fundamental limit of the speed of photorefractive effect and its impact on device applications and material research  
P. Yeh, *Appl. Opt.* 26 (4) 1987, 602
- [Yeh 89] Two-wave mixing in nonlinear media  
P. Yeh, *IEEE J. Quantum Electron* 25 (3) 1989, 484
- [Yitzchaik 91] Charge injection asymmetry: A new route to strong optical nonlinearity in poled polymers  
S. Yitzchaik, G. Berkovic, and V. Krongauz, *J. Appl. Phys.* 70 (7) 1991, 3949
- [Yoshino 97] Novel photovoltaic devices based on donor-acceptor molecular and conducting polymer systems  
K. Yoshino, K. Tada, A. Fujii, E.M. Conwell, and A.A. Zakhidov, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 44 (8) 1997, 1315
- [Yu 95] Detailed studies on a new conjugated photorefractive polymer  
L.P. Yu, Y.M. Chen, and W.K. Chan, *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 2797
- [Yu 96] Multifunctional polymers exhibiting photorefractive effects  
L. Yu, W.K. Chan, Z. Peng, and A. Gharavi, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996), 13
- [Yuh 87] Single-trap-controlled transient hopping process in molecularly doped polymers  
H.-J. Yuh, D. Abramsohn, and M. Stolka, *Phil. Mag. Lett.* 55 (6) 1987, 277
- [Zarzycki 82] *Les verres et l'état vitreux*  
J. Zarzycki, Masson, 1982
- [Zhang 95] Bifunctional chromophore for photorefractive applications  
Y. Zhang, S. Ghosal, M.K. Casstevens, and R. Burzynski, *Appl. Phys. Lett.* 66 (3) 1995, 256
- [Zyss 94] *Molecular non-linear Optics. Materials, physics, and devices.*  
Academic Press, ed. J. Zyss, 1994



**Nom : Darracq**

**Prénom : Bruno**

**Sujet : Étude de mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel : déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques.**

### **Résumé**

Cette thèse a pour cadre l'optimisation de films minces (1-10 microns) polymères hybrides pour l'optique intégrée active et passive. Nous avons plus précisément étudié la mobilité de molécules d'azobenzène soumises à des excitations électriques et photoniques dans deux types de matrices sol-gel:

- dans une matrice faiblement réticulée les processus d'isomérisation photoinduites conduisent à des phénomènes de migration moléculaire pouvant provoquer des déformations de surface spectaculaires (> 1 micron). Notre étude a porté plus particulièrement sur la réponse du matériau vis-à-vis de l'intensité, de la polarisation et des fréquences spatiales de la figure d'illumination (franges d'interférences). On décrira aussi la réalisation d'un coupleur à réseau, qui constitue une des applications potentielles de ce phénomène à l'optique intégrée.

- dans une matrice fortement réticulée, l'orientation thermo-assistée des molécules d'azobenzène par un champ électrostatique appliqué au film, permet de briser la centrosymétrie du matériau et de lui conférer ainsi des propriétés non-linéaires quadratiques. Les mécanismes d'orientation ont été plus finement étudiés à travers l'influence de la concentration moléculaire sur l'efficacité du doublage de fréquence par le matériau. Cette étude a permis d'élaborer une stratégie supramoléculaire résultant de la prise en compte des caractéristiques microscopiques de la molécule dans le choix de la concentration moléculaire de façon à minimiser les interactions électrostatiques entre les molécules : on a montré qu'un moyen d'écranter ces interactions et ainsi d'augmenter notablement la mobilité des molécules actives est d'incorporer dans le matériau des groupements stériques passifs. Appliquée à des molécules optimisées par l'ingénierie moléculaire, cette stratégie a permis d'obtenir de forts coefficients électro-optiques stables à température ambiante et dépassant ceux des meilleurs matériaux inorganiques (> 50 pm/V à 832 nm). Si de plus, les groupements stériques possèdent des propriétés de photoconduction, on réalise un matériau photoréfractif. Nous avons analysé les propriétés originales d'un système multifonctionnel (photoconducteur et électro-optique) présentant un effet photoréfractif sans champ appliqué.

