



Dispositif d'analyse dynamique de reseaux photoinduits. Application a divers materiaux photosensibles .

Laurent Frey

► To cite this version:

Laurent Frey. Dispositif d'analyse dynamique de reseaux photoinduits. Application a divers materiaux photosensibles .. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2000. Français. NNT : . pastel-00714027

HAL Id: pastel-00714027

<https://pastel.hal.science/pastel-00714027>

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.

N° d'Ordre :

UNIVERSITE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR
EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Laurent FREY

Dispositif d'analyse dynamique de réseaux photoinduits Application à divers matériaux photosensibles

soutenue le 19 septembre 2000 devant la commission d'examen

MM. C.	BOCCARA	Rapporteur
E.	FREYSZ	Rapporteur
J.-M.	JONATHAN	
J.-M.	NUNZI	
O.	PARRIAUX	
G.	ROOSEN	

Table des matières

Remerciements

Introduction générale.....1

Première partie : Le dispositif de réseaux mobiles.....5

Chapitre 1. Description qualitative du dispositif de réseaux mobiles 7

Introduction : holographie et réseaux.....8

1. Réseaux sinusoïdaux et uniformes.....9

2. Lecture de réseaux par une onde unique, cas des réseaux purs 11

3. Mélange à deux ondes dans un réseau uniforme 13

4. Principe du décalage des franges et nombre de paramètres mesurés..... 14

5. Quelles informations qualitatives les oscillations de sortie donnent-elles ? 16

5.1. Réseaux "purs" 16

5.2. Réseaux de phase pure..... 17

5.3. Réseaux d'amplitude pure..... 18

5.4. Amplitude des oscillations pour un réseau pur..... 19

5.5. Réseaux mixtes 20

Chapitre 2. Analyse de la diffraction dans l'expérience des réseaux mobiles21

1. Interprétation quantitative des signaux pour des réseaux uniformes..... 22

1.1. Hypothèses sur les réseaux et régimes de diffraction 22

1.2. Diffraction en régime de Bragg 24

1.2.a. Ondes propres dans un milieu anisotrope..... 24

1.2.b. Equations du couplage d'ondes..... 25

1.2.c. Amplitudes diffractées en milieu anisotrope et isotrope..... 27

1.2.d. Efficacité de diffraction de réseaux particuliers en milieu isotrope 28

1.2.e. Mélange à deux ondes en régime de Bragg..... 30

1.3. Considérations sur le cas des réseaux minces..... 34

1.4. Considérations sur les réseaux de faible efficacité..... 39

2. Considérations sur les réseaux dynamiques (ou non uniformes) 40

2.1. Origine qualitative des différents types de non-uniformité..... 40

2.2. Description mathématique de la non-uniformité..... 42

2.2.a. Définition du gain de couplage complexe..... 43

2.2.b. Définition du gain de couplage pour le transfert d'énergie	43
2.3. Notre approche de la non-uniformité.....	44

Chapitre 3. Historique et étude comparative des techniques de réseaux mobiles47

1. La méthode rampe	48
2. La méthode sinusoïde	50
3. Les différentes technologies utilisées.....	52

Chapitre 4. La technologie du dispositif. Performances et limitations53

1. Caractéristiques techniques du dispositif.....	56
1.1. Le décalage de franges.....	56
1.2. La détection	57
2. Réglages optiques.....	58
3. Récapitulatif de la technique de réglage	59
4. Les sources d'erreur dans le dispositif	60
4.1. Sensibilité et facteur de calibration relatif	60
4.1.a. Introduction	60
4.1.b. Méthode de mesure du facteur de calibration.....	61
4.1.c. Erreur introduite par un facteur de calibration mal évalué.....	63
4.1.d. Illustration : réseaux induits dans des cristaux photoréfractifs.....	65
4.2. Sensibilité et minimum d'efficacité mesurable	68
4.2.a. Introduction : modulation résiduelle d'intensité.....	68
4.2.b. Erreur introduite par la modulation résiduelle d'intensité.....	69
4.3. Autres erreurs systématiques.....	72
5. Matériaux très lents et dérives thermiques	73
5.1. Instabilités des franges d'interférence	73
5.1.a. Origine des instabilités	73
5.1.b. Illustration : réseaux induits dans des polymères dopés	74
5.2. Influence du temps de réponse des matériaux.....	76
5.3. Dérives de fréquence du laser	77
6. Identification d'effets par leur cinétique (BGO : Cu).....	79
7. Justification et originalité de notre dispositif.....	82

Deuxième partie : Etude de matériaux par le dispositif de réseaux mobiles85

Introduction.....87

Etude de matériaux rapides

Chapitre 5. Les matériaux photoréfractifs organiques89

Introduction.....90

1. Présentation des matériaux.....92

2. Nature des réseaux photoinduits93

3. Analyse du réseau d'indice94

3.1. Influence de la polarisation d'écriture.....94

3.1.a. Variations d'indice à l'état stationnaire.....94

3.1.b. Cinétique du réseau d'indice dans un matériau soumis à l'"orientational enhancement effect"95

3.2. Influence du champ électrique98

3.2.a. Evolution de la variation d'indice avec le champ.....99

3.2.b. Evolution de la cinétique avec le champ102

3.3. Evolution avec l'intensité.....104

4. Analyse du réseau d'absorption.....105

4.1. Preuves de l'existence du réseau d'absorption.....105

4.2. Tentatives d'interprétation du réseau d'absorption106

4.2.a. Electroabsorption locale.....107

4.2.b. Réseau de polarisabilité.....108

5. Autres matériaux photoréfractifs organiques111

Conclusion.....113

Etude de matériaux lents

Chapitre 6. Les solgels silice-PPV 115

Introduction.....116

1. Instabilités du dispositif.....117

1.1. Observations expérimentales.....117

1.2. Première solution : ligne à retard119

1.3. Deuxième solution : image d'un prisme biréfringent.....121

2. Non-uniformité des réseaux : lentille à gradient d'indice.....125

2.1. Résultats de mesure125

2.2. Effet du profil gaussien des faisceaux : lentille photoinduite.....126

2.3. Effet du profil gaussien des faisceaux : variation spatiale de l'efficacité129

2.4. Bilan	129
Conclusion	130

Chapitre 7. Les sol-gels DR1 / SiK / TEOS 133

Introduction.....	134
1. Conditions expérimentales d'écriture des réseaux de surface.....	135
2. Interprétations théoriques des réseaux de surface (travaux antérieurs)	136
3. Les matériaux sol-gels pour les réseaux de surface.....	138
4. Analyse des réseaux photoinduits dans le sol-gel.....	140
4.1. Réseaux de surface et de volume, réseaux d'amplitude et de phase.....	140
4.2. Analyse du réseau de volume	142
4.3. Expériences à un faisceau	145
4.4. Analyse du réseau de surface	148
4.5. Dissymétrie des réseaux de surface	150
4.6. Expériences d'accord d'indice	151
4.7. Expériences avec de l'huile d'indice 1,5.....	153
4.8. Les anneaux dans l'image de l'échantillon	155
5. Les sol-gels "photoréfractifs"	157
Conclusion : confrontation avec les travaux antérieurs	160

Chapitre 8 : Les cristaux liquides dopés 163

Introduction.....	164
1. Réorientation tout optique.....	165
1.1. Effets locaux	165
1.2. Effets non locaux	168
2. Recherches antérieures sur les nématiques dopés au "methyl red".....	169
3. Expériences à un faisceau : spectroscopie.....	170
4. Expériences à deux faisceaux : décalage des réseaux et diffraction	173
4.1. Réseaux inscrits sous illumination moyenne	173
4.1.a. Compétition entre deux réseaux.....	173
4.1.b. Origine physique des réseaux.....	175
4.1.c. Comparaison avec les résultats de Khoo.....	178
4.1.d. Expériences de diffraction.....	178
4.1.e. Inscriptions successives	180
4.2. Réseaux inscrits sous forte illumination	182
Conclusion.....	185

Troisième partie 187

Chapitre 9 : Effets électromécaniques et optiques dans les matériaux photoréfractifs : contributions théoriques..... 188

Introduction.....188

1. Contraintes, déplacements et déformations190

2. Les effets électromécaniques191

2.1. Les conditions d'équilibre.....192

2.2. La polarisation statique193

3. Les effets optiques194

4. Le champ de charge d'espace.....196

5. Matériaux non centrosymétriques.....198

5.1. Détermination des déformations198

5.2. Détermination du champ de charge d'espace.....200

6. Matériaux centrosymétriques202

6.1. Détermination des déformations202

6.2. Détermination du champ de charge d'espace.....203

6.3. Considérations qualitatives sur les photoréfractifs organiques de bas

T_g 204

7. Effets de surface205

7.1. Déformations de surface.....206

7.2. Le champ électrique en surface209

Conclusion.....211

Conclusion générale.....213

Annexe : Effets orientationnels dans les matériaux photoréfractifs organiques218

Bibliographie223

Remerciements

J'aurais voulu remercier Christian Imbert pour m'avoir accueilli à l'Institut d'Optique alors qu'il en était le directeur. J'exprime ma reconnaissance à André Ducasse qui lui a succédé, et à Pierre Chavel, directeur du laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique. Je remercie Gérard Roosen, responsable du groupe Non Linéarités Photoréfractives, de m'avoir engagé en tant que doctorant, et de m'avoir accordé sa confiance. Les recherches menées dans le groupe, de l'analyse des propriétés de matériaux jusqu'à la démonstration de fonctions destinées à des applications industrielles, lui ont permis d'acquérir une expérience et une notoriété certaines dans le domaine de l'effet photoréfractif. C'est grâce à des chercheurs de très haut niveau que j'ai pu mener à bien ce travail, publier mes travaux dans des revues internationales et les exposer lors de conférences internationales.

Je tiens à remercier Jean-Michel Jonathan, mon directeur de thèse. C'est à lui que revient l'idée motrice de la thèse, d'utiliser un dispositif de franges mobiles pour mesurer la dynamique de l'évolution de réseaux photoinduits. Sa claivoyance a été démontrée par l'intérêt porté par les laboratoires de synthèse à notre dispositif.

Au début de la thèse, j'étais tout enthousiaste à l'idée de traiter un problème scientifique d'une grande complexité, et pressé d'obtenir des résultats le plus rapidement possible. Jean-Michel m'a aidé à prendre du recul. Il m'a laissé une grande liberté pour organiser mon travail, tout en guidant les orientations principales. Il a su se montrer suffisamment souple pour s'accommoder de mon esprit de contradiction, et de mon caractère parfois têtu. En effet, il n'a pas toujours été facile de m'adapter à sa façon de travailler, mais j'ai ainsi pu m'affranchir d'un état d'esprit relativement scolaire, et développer mon sens de l'autonomie, des initiatives, indispensables dans une activité de recherche. Ma vision du monde de la recherche a pu évoluer, et c'est avec une plus grande maturité que j'achève cette première expérience professionnelle que constitue la thèse.

La partie la plus ardue de la thèse était sans doute l'étude théorique des effets électromécaniques. A mon sens, c'est elle qui représente le mieux une démarche de recherche, de par la nécessité de procéder à une étude bibliographique conséquente, de par les tâtonnements, et les remises en cause successives. L'apport de Gilles Pauliat au niveau conceptuel a été déterminant pour élaborer une description complète de ces effets. J'ai réellement compris qu'il faut du temps pour faire évoluer les idées ; il peut être profitable de laisser s'écouler des semaines, voire des mois sans travailler sur un sujet, avant d'y revenir avec un esprit bien plus critique. Par ailleurs, j'ai apprécié les précieux conseils de Gilles sur le plan expérimental, issus d'une expérience très riche. J'ai été

frappé par l'étendue de sa culture, et par la promptitude avec laquelle il répondait à mes questions, même lorsqu'il était absorbé par d'autres réflexions.

J'adresse aussi mes remerciements à André Villing qui a conçu et réalisé tout le système de commande électrique du modulateur, et fabriqué les détecteurs, ainsi qu'à Alain Aide qui a mis au point le support d'échantillons chauffant pour l'étude des photoréfractifs organiques, et participé à la fabrication des détecteurs. Merci aussi à Anne-Claire Le Duff du groupe d'Optique Non Linéaire pour m'avoir prêté le spectromètre et expliqué son fonctionnement, à Chris Westbrook du groupe d'Optique Atomique pour m'avoir prêté les modulateurs de LiTaO_3 pendant plusieurs mois, et à Michel Dumont (dans notre groupe jusqu'en 1998 puis au LPQM, ENS Cachan) qui m'a prêté des prismes biréfringents et des filtres, et m'a éclairé à plusieurs reprises grâce à son expérience des matériaux organiques.

Je remercie vivement Nathalie Westbrook, tuteur de mon monitorat à Supoptique, et Lionel Jacubowicz, pour leurs conseils et leurs coups de main efficaces pendant les séances de travaux pratiques. Un grand merci à Thierry Avignon et Marie-Thérèse Plantagenest pour leur aide et le prêt de matériel. Merci également aux membres de l'atelier de mécanique et des services généraux de l'Institut.

Je remercie sincèrement les chercheurs des laboratoires qui nous ont fourni les différents échantillons dans le cadre de collaborations fructueuses : Loïc Mager (IPCMS, Strasbourg, verres organiques photoréfractifs), Paras Prasad (SUNY, Buffalo, sol-gels silice-PPV et polymères photoréfractifs), Bruno Darracq, Yves Lévy, et Michaël Canva (groupe d'Optique Non Linéaire de l'Institut d'Optique), Frédéric Chaput et Jean-Pierre Boilot (Laboratoire de la Matière Condensée, Ecole Polytechnique, sol-gels SiK-DR1-TEOS), Malgosia Kaczmarek (Université d'Exeter, Grande-Bretagne, cristaux liquides dopés).

Je remercie aussi très vivement Jean-Michel Nunzi et Olivier Parriaux d'avoir accepté de faire partie de mon jury et de s'être intéressés à ma thèse, de même que Claude Boccara et Eric Freysz qui se sont acquittés de la lourde tâche de rapporteur.

Je profite aussi de cette occasion pour saluer tous les membres du groupe, pour leur amitié, et les bons moments passés au laboratoire ou lors des conférences d'Elsinore, de Saint Martin Vésubie, et de Strasbourg. Par ordre d'apparition : Raphaël Brouard, Philippe Delaye, Ahmad El Osman, Yann Frauel, Nicolas Huot, Sylvie Bernhardt, Sébastien De Rossi, Nicolas Dubreuil, Laurent Meilhac, Lionel Vasserot, Florence Grappin, Yann Rouchausse.

Je tiens enfin à remercier Pierre Del Castillo, Natalia Mendes Rodriguez, et mes parents sur un plan personnel.

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des années 1990, de nouveaux matériaux holographiques ont été développés en vue d'applications comme le stockage optique de données, le traitement d'images (corrélacion, reconnaissance de formes), la conjugaison de phase, les réseaux de neurones, l'interférométrie dynamique, ou plus récemment l'holographie dynamique intracavité. Le point commun est l'inscription d'un réseau dans le matériau, c'est-à-dire l'enregistrement, temporaire ou permanent, d'une variation spatiale périodique d'intensité lumineuse. L'écriture d'un réseau consiste en une modulation spatialement périodique de l'épaisseur optique (réseau de phase) ou de l'absorption intégrée sur l'épaisseur du matériau (réseau d'amplitude).

Suivant les applications cependant, on fait appel à différentes figures de mérite, par exemple une forte efficacité de diffraction, un temps de réponse court ou au contraire long, une sensibilité à une longueur d'onde donnée. Certaines applications nécessitent une sélectivité angulaire, donc des matériaux épais (mémoires holographiques), alors que d'autres peuvent fonctionner avec des matériaux minces (corrélateurs). De ce fait, des matériaux de natures différentes ont été mis au point, comme les polymères photoréfractifs [Moerner 97], les matériaux hybrides de type sol-gel [Rochon 95], les cristaux liquides dopés [Khoo 98], les structures de semi-conducteurs à multi-puits quantiques [Partovi 92], les photopolymères [Martin 94]. Les réseaux sont inscrits à partir de mécanismes physiques différents suivant les matériaux : effet photoréfractif, photochromisme, photoisomérisation, photomigration, orientation moléculaire, électro-absorption, effets thermiques.

Il est indispensable de bien identifier la nature du réseau (phase ou amplitude), et de mesurer quantitativement ces modulations photo-induites. Ce sont des informations objectives qu'une technique de caractérisation peut fournir. Pour déterminer les mécanismes physiques à l'origine de ces modulations, il faut ensuite interpréter des observations expérimentales comme l'évolution des caractéristiques des réseaux avec l'intensité ou la polarisation d'écriture, le champ électrique appliqué. La figure d'illumination périodique utilisée pour inscrire un réseau résulte en général des interférences entre deux faisceaux cohérents. Quelles techniques utilise-t-on pour caractériser les réseaux ?

Les effets induits par ces deux faisceaux se produisent souvent aussi sous éclairage uniforme. Des techniques de caractérisation utilisant un seul faisceau fournissent alors des informations très utiles pour comprendre la formation des réseaux. On peut aussi utiliser un faisceau pompe pour l'écriture, et un faisceau sonde pour la lecture. Ce faisceau sonde est soit d'intensité très faible, soit de longueur d'onde différente pour ne pas affecter l'écriture. On citera entre autres la spectrométrie pour mesurer l'absorption et le dichroïsme en fonction de la longueur d'onde, l'interférométrie Mach-Zehnder pour mesurer la biréfringence, les mesures de

coefficients électro-optiques, la réflexion totale atténuée dans les films minces, le z-scan, la génération de seconde harmonique.

D'autres effets, comme la photoréfractivité, ou la photomigration dans les sol-gels, ne se produisent qu'en présence d'un gradient d'intensité ou de polarisation. Il faut alors directement caractériser les effets photoinduits avec le dispositif d'écriture des réseaux. Ce sont des expériences de "couplage à deux ondes". Bien souvent, on suppose connue la nature du réseau, par exemple une modulation de phase.

Pour estimer l'amplitude de cette modulation, on peut mesurer l'efficacité de diffraction d'un faisceau d'écriture, ou d'un faisceau sonde de lecture. Cette dernière expérience est appelée "mélange à quatre ondes".

Cependant, ces techniques ne donnent pas accès au déphasage du réseau, c'est-à-dire à sa position par rapport aux franges d'interférences qui l'ont inscrit. Il peut être intéressant, voire primordial, de déterminer ce déphasage du réseau, si sa valeur est la signature d'un effet physique, comme l'effet photoréfractif. Ce déphasage s'accompagne d'un transfert d'énergie entre les faisceaux, c'est-à-dire d'une augmentation de l'intensité sur un faisceau et une diminution sur l'autre. La mesure de ce "gain de couplage" permet de mettre en évidence l'existence d'un réseau déphasé par rapport aux franges d'inscription, mais pas de le quantifier. On peut déduire une valeur du déphasage à partir de l'efficacité de diffraction et du gain de couplage, mais il s'agit d'une méthode indirecte.

La technique des réseaux mobiles est un dispositif de caractérisation plus complet des réseaux photoinduits dans des matériaux holographiques. Elle ne suppose pas connue la nature exacte du réseau, et caractérise justement les modulations de phase et d'amplitude, à savoir leurs amplitudes respectives et leurs déphasages (quatre paramètres). Le principe est simple : pour mesurer l'état du réseau, on translate pendant un temps très bref le réseau perpendiculairement aux franges, et on détecte les variations d'intensité des faisceaux qui les forment. Cette technique a été imaginée dans les années 1980, et a été progressivement sophistiquée de manière à mesurer simultanément les quatre paramètres cités ci-dessus. Cependant, elle n'a pratiquement jamais été utilisée pour mesurer l'évolution temporelle des réseaux pendant leur écriture. Dans certains matériaux, plusieurs mécanismes physiques sont impliqués dans la formation des réseaux. Pour peu que leurs temps de réponse soient différents, on pourra facilement les dénombrer en mesurant la cinétique des caractéristiques des réseaux.

L'objectif de la thèse est de mettre au point un tel dispositif capable d'analyser les réseaux photoinduits en temps réel, de le tester sur des matériaux connus, avant de l'utiliser sur

de nouveaux matériaux, afin de comprendre les mécanismes physiques impliqués et d'extraire les paramètres importants pour les applications envisagées.

Dans la première partie de ce manuscrit, nous rappelons le principe du dispositif des réseaux mobiles, avant d'aborder une description quantitative, fondée sur la diffraction d'ondes planes sur un réseau épais et uniforme. Nous discutons ensuite des réseaux minces et des réseaux non uniformes. Nous présentons aussi les solutions retenues dans d'autres laboratoires, au niveau du dispositif et de la méthode de traitement des signaux, puis nous décrivons notre propre montage, ses performances, ses limitations. Ce chapitre répond aux questions suivantes : que peut-on mesurer avec ce dispositif ? Qu'apporte-t-il par rapport aux montages déjà réalisés auparavant ? Comment l'avons-nous mis en oeuvre ? Que peut-on croire dans les résultats obtenus ?

La seconde partie est consacrée à l'analyse des réseaux photoinduits dans des matériaux nouveaux. Le dispositif s'est avéré bien adapté à l'étude de matériaux rapides comme les polymères ou les verres organiques photoréfractifs, dont le temps de réponse n'excède pas une minute. En revanche, il a fallu modifier le montage pour s'affranchir de l'instabilité des franges d'inscription, d'origine thermique, qui fausse les mesures si le matériau est plus lent. Nous avons ainsi étudié différents types de matériaux sol-gels. C'est sans doute pour l'analyse de cristaux liquides dopés que nous avons mis en oeuvre le dispositif présentant le moins de bruit. Nous avons aussi utilisé d'autres méthodes, la spectrométrie, la microscopie, des techniques de diffraction, pour confronter les résultats entre eux ou obtenir des informations complémentaires.

La troisième partie concerne plus particulièrement les matériaux photoréfractifs. Cette étude théorique vise à identifier les différents mécanismes physiques qui conduisent à la formation des réseaux de phase dans ces matériaux, et à évaluer l'importance de leurs contributions relatives. Ces effets électromécaniques ne peuvent pas être identifiés séparément par la technique des réseaux mobiles. Sur la base des travaux antérieurs dans les cristaux inorganiques, nous élargissons la description à tous les matériaux photoréfractifs pour inclure les nouveaux matériaux organiques.

Partie 1

Le dispositif de réseaux mobiles

- Chapitre 1. Description qualitative du dispositif de réseaux mobiles**
- Chapitre 2. Analyse de la diffraction dans l'expérience des réseaux mobiles**
- Chapitre 3. Historique et étude comparative des techniques de décalage des réseaux**
- Chapitre 4. La technologie du dispositif. Performances et limitations**

Chapitre 1 : Description qualitative du dispositif de réseaux mobiles

Chapitre 1 : Description qualitative du dispositif de réseaux mobiles

Introduction : holographie et réseaux

L'objectif de la thèse est d'étudier des réseaux photoinduits dans des matériaux holographiques. Nous allons préciser ces termes.

L'holographie est l'enregistrement de l'amplitude et de la phase d'une onde "objet", sous forme d'une figure d'interférences obtenue avec une onde cohérente "de référence" [Fraçon 87]. L'onde "objet" peut être restituée par diffraction d'une onde de lecture sur l'hologramme inscrit.

On dira d'un matériau qu'il est holographique s'il peut servir de support à cet enregistrement. Pour cela, il doit être sensible à une variation spatiale d'illumination (photosensibilité), ce qui conduit à une modification de certaines de ses propriétés. D'autre part, ces modifications doivent pouvoir se réaliser sur des distances suffisamment petites pour faire diffracter la lumière, donc de l'ordre du micromètre (résolution).

Il existe une grande variété de mécanismes physiques susceptibles de rendre un matériau photosensible, par exemple l'effet photoréfractif, la photoisomérisation, la photomigration, la réorientation de molécules anisotropes, ou des réactions photochimiques. Ces phénomènes conduisent à des variations d'indice, d'absorption, et dans certains cas à des variations de l'épaisseur du matériau.

Un réseau photoinduit est l'hologramme le plus simple, celui d'une onde plane. Avec un référence plane, la figure d'interférences qui inscrit l'hologramme est constituée de franges rectilignes, périodiques, dont le motif est sinusoïdal. Les franges sont équidistantes et parallèles à la bissectrice des deux faisceaux. L'hologramme est alors périodique, de même période que les franges d'illumination.

Quel que soit le mécanisme physique à l'origine du réseau, on peut le classer dans l'une ou l'autre des deux catégories suivantes :

- un réseau de phase est une modulation de l'épaisseur optique du matériau. L'inscription du réseau se traduit par une variation spatiale de la phase d'une onde plane de lecture en sortie du matériau.
- un réseau d'amplitude est une modulation de l'absorption intégrée sur l'épaisseur du matériau. L'inscription du réseau se traduit par une variation spatiale de l'amplitude de l'onde de lecture.

Une modulation d'indice donne un réseau de phase, une modulation d'absorption donne un réseau d'amplitude. Une modulation d'épaisseur donne un réseau mixte, de phase et d'amplitude, car le chemin optique et l'atténuation sont plus importants dans les zones épaisses que dans les zones minces.

1. Réseaux sinusoïdaux et uniformes

Pour fixer les idées, nous donnons dès à présent la procédure utilisée pour définir les réseaux sans ambiguïté.

1. On choisit une convention de signe pour la propagation des ondes, par exemple $e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}$, avec ω la fréquence des ondes optiques, t le temps, $\vec{k}$ le vecteur d'onde et $\vec{r}$ le vecteur position.
2. On considèrera toujours des réseaux par transmission. En notant $\vec{k}_R$ et $\vec{k}_S$ les vecteurs d'onde des deux faisceaux incidents R et S à l'intérieur du matériau, on définit le vecteur réseau par $\vec{K} = \vec{k}_R - \vec{k}_S$ (on aurait pu prendre le signe opposé).
3. On définit ensuite un système d'axes dont l'un est parallèle aux faces du matériau, et tel que la projection du vecteur réseau $\vec{K}$ sur cet axe soit positive (figure 1-1).

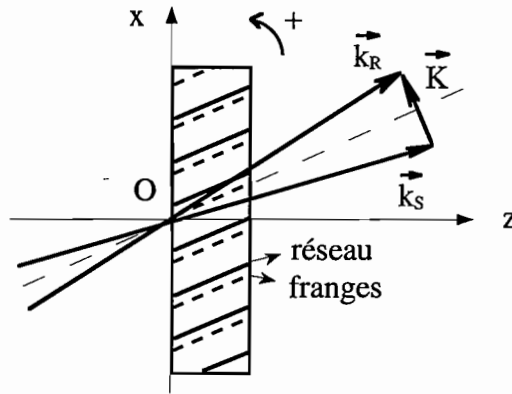


Figure 1-1 : Vecteurs d'onde des faisceaux à l'intérieur du matériau et vecteur réseau. La réfraction n'est pas prise en compte dans cette figure. Les franges d'interférence brillantes sont représentées en traits pleins.

4. En désignant par les indices 0 et 1 les grandeurs spatialement uniformes et modulées à la fréquence K , on choisit l'origine O de ce repère dans le plan d'entrée du matériau, sur une frange brillante, de sorte d'écrire l'intensité des franges d'interférence sous la forme :

$$I = I_0 + I_1 \cos(\vec{K}\vec{r}) \quad (1-1)$$

Nous nous proposons d'étudier des modulations du chemin optique δ et de l'absorption intégrée a sinusoïdales comme la figure d'illumination :

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 \cos(\vec{K}\vec{r} + \Phi_\delta) \quad (1-2)$$

$$a = a_0 + a_1 \cos(\vec{K}\vec{r} + \Phi_a) \quad (1-3)$$

Les paramètres des réseaux sont δ_1 , a_1 , Φ_δ et Φ_a .

Φ_δ et Φ_a définissent les déphasages des réseaux de phase et d'amplitude par rapport aux franges d'interférence, c'est-à-dire leur position par rapport aux franges. Par exemple, dans

les matériaux photoréfractifs inorganiques sans champ appliqué et ne présentant pas d'effet photovoltaïque, le réseau d'indice est en quadrature avec les franges (déphasage de $\pm\pi/2$) [Günter 88]. Tous les déphasages sont définis modulo 2π . Nous donnerons toutes les valeurs entre $-\pi$ et π .

Les amplitudes δ_1 et a_1 seront toujours considérées positives, ce sont les valeurs absolues des variations de phase et d'amplitude.

Si l'épaisseur du matériau n'est pas modulée spatialement, les réseaux de phase et d'amplitude sont des réseaux d'indice et d'absorption. On peut les décrire par des expressions similaires :

$$n = n_0 + n_1 \cos(\vec{K}\vec{r} + \Phi_n) \quad (1-4)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(\vec{K}\vec{r} + \Phi_\alpha) \quad (1-5)$$

en supposant que les réseaux sont uniformes. Cela signifie que les amplitudes n_1 et α_1 ne dépendent pas de $\vec{r}$. Cette dépendance peut avoir plusieurs origines. Dans les matériaux absorbants, les faisceaux d'écriture s'atténuent lors de la propagation, et les modulations photo-induites sont alors de plus en plus faibles de la face d'entrée vers la face de sortie. Par ailleurs, les faisceaux d'écriture se diffractent sur le réseau à l'intérieur du matériau. Les ondes diffractées peuvent se mélanger aux ondes d'écriture, et ainsi modifier le réseau dans l'épaisseur, par rapport à celui inscrit dans les premières couches du matériau. Nous reverrons ce point plus en détail dans le chapitre 2, §2.

5. On définit un sens positif pour les angles (figure 1-1).

Remarque : Le signe des déphasages Φ_n et Φ_α est fixé par les conventions 2, 3 et 4. A titre d'exemple, la figure 1-2 représente un réseau déphasé de $+\pi/2$ par rapport aux franges.

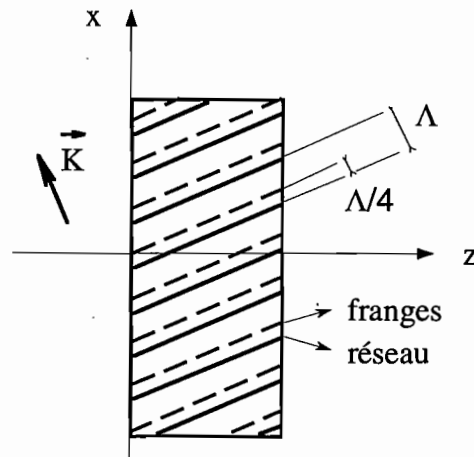


Figure 1-2 : Réseau déphasé de $+\pi/2$ (décalé de $\Lambda/4$) par rapport aux franges d'interférence. $\Lambda = 2\pi / K$ est le pas du réseau

2. Lecture de réseaux par une onde unique, cas des réseaux purs

Que devient une onde plane incidente unique en sortie du réseau ? Le spectre diffracté est constitué d'ordres, ondes planes se propageant dans des directions discrètes. Nous déterminons le signe du numéro des ordres diffractés de la façon suivante : les ordres croissants sont choisis dans le sens des angles positifs. Le nombre d'ordres diffractés dépend du régime de diffraction. Nous discuterons plus en détail de la définition des régimes des réseaux minces et épais, et des résultats propres à chacun de ces régimes dans le chapitre 2. Nous résumons ici certains de ces résultats.

En régime de Raman-Nath [Gaylord 81] dit régime des réseaux minces, le nombre d'ordres diffractés est déterminé par l'angle de réfraction limite, pour un réseau d'indice ou d'absorption, même sinusoïdal. Pour un réseau sinusoïdal et de faible efficacité, seuls subsistent les ordres 0, 1 et -1.

Au contraire, en régime de Bragg dit régime des réseaux épais, chaque faisceau incident vérifie la condition d'accord de Bragg, donc donne une onde transmise et une onde diffractée.

Nous allons maintenant discuter de l'amplitude et du déphasage des ondes diffractées (ordres $n \neq 0$) par rapport à l'onde transmise (ordre 0), dans le cas simple de réseaux purs. Un réseau pur correspond soit à une modulation de phase pure, soit à une modulation d'amplitude pure. Dans les matériaux où l'épaisseur reste constante, on parle de réseaux d'indice pur ou d'absorption pure.

Considérons d'abord un réseau de phase pure en régime de Raman-Nath, avec des traits perpendiculaires aux surfaces. Pour une onde plane de lecture en incidence normale, l'amplitude en sortie est proportionnelle à $e^{-2i\pi\delta(x)/\lambda_0}$ avec $\delta(x) = \delta_0 + \delta_1 \cos(Kx + \Phi_\delta)$; λ_0 est la longueur d'onde dans le vide. Si la modulation du chemin optique est faible, l'amplitude de sortie est peu différente de son développement au premier ordre en δ_1 :

$$e^{-2i\pi\delta(x)/\lambda_0} \approx e^{-2i\pi\delta_0/\lambda_0} \left(1 - \frac{i\pi\delta_1 e^{i\Phi_\delta}}{\lambda_0} e^{iKx} - \frac{i\pi\delta_1 e^{-i\Phi_\delta}}{\lambda_0} e^{-iKx} \right)$$

qui donne facilement la décomposition en ondes planes. Si l'amplitude dans l'ordre 0 vaut 1, l'amplitude diffractée dans l'ordre 1 vaut $-i\pi\delta_1 e^{i\Phi_\delta} / \lambda_0$, et l'amplitude diffractée dans l'ordre -1 vaut $-i\pi\delta_1 e^{-i\Phi_\delta} / \lambda_0$.

La nature du réseau (phase) induit un déphasage de $-\pi/2$ sur les ordres +1 et -1, et plus généralement $-|n|\pi/2$ sur l'ordre n ; ce signe provient de la proposition 1 (§1). De plus, les ordres +1 et -1 subissent un déphasage supplémentaire de Φ_δ et de $-\Phi_\delta$ du fait du déphasage Φ_δ du réseau. Ce déphasage supplémentaire vaut plus généralement $n\Phi_\delta$ sur l'ordre n . Le

signe est fixé par les propositions 1, 2 et 3. Le déphasage total de l'ordre n est donc $-|n|\pi/2 + n\Phi_\delta$ (figure 1-3a).

Toujours en régime de Raman-Nath, pour un réseau d'amplitude pure faiblement modulé, l'amplitude en sortie est proportionnelle à :

$$e^{-a(x)} \approx e^{-a_0} \left(1 - \frac{a_1 e^{i\Phi_a}}{2} e^{iKx} - \frac{a_1 e^{-i\Phi_a}}{2} e^{-iKx} \right)$$

La nature du réseau (amplitude) induit un déphasage de π sur les ordres $+1$ et -1 , et $-|n|\pi$ sur l'ordre n . Ici, le signe n'a pas d'importance. Le déphasage Φ_a du réseau est à l'origine d'un déphasage supplémentaire de Φ_a sur l'ordre $+1$, $-\Phi_a$ sur l'ordre -1 , et $n\Phi_a$ sur l'ordre n . Le signe est à nouveau fixé par les propositions 1, 2 et 3. Le déphasage total de l'ordre n est donc $-|n|\pi + n\Phi_a$.

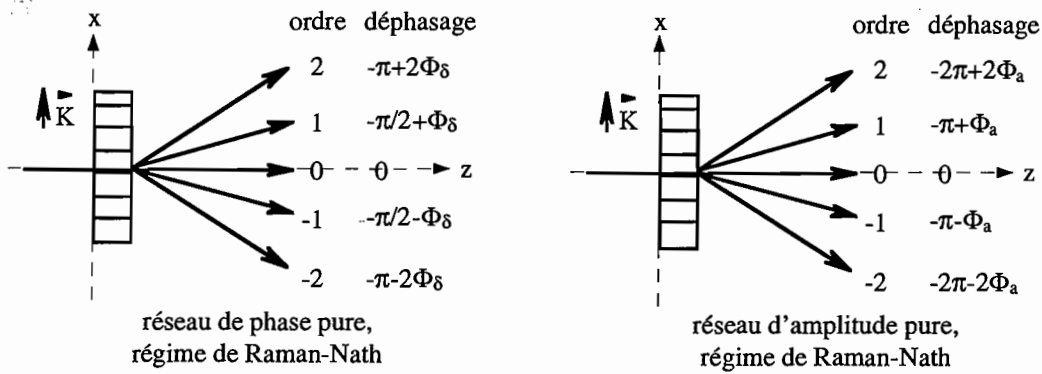


Figure 1-3 : Déphasage des ordres diffractés selon le type de réseau en régime de Raman-Nath

En régime de Bragg, le faisceau de lecture doit avoir l'incidence de l'un des faisceaux d'écriture pour lire le réseau le plus efficacement possible ; c'est l'accord de Bragg. Cela donne deux possibilités correspondant aux faisceaux R et S (figure 1-4). Pour chacun de ces faisceaux de lecture, on obtient les mêmes déphasages sur les deux seuls ordres qui apparaissent à la sortie. Le faisceau R se diffracte dans l'ordre 0 non déphasé, et dans l'ordre $+1$ déphasé de $-\pi/2 + \Phi_\delta$ (réseau de phase) ou $-\pi + \Phi_a$ (réseau d'amplitude). Le faisceau S se diffracte dans l'ordre 0 non déphasé et dans l'ordre -1 déphasé de $-\pi/2 - \Phi_\delta$ (réseau de phase) ou $-\pi - \Phi_a$ (réseau d'amplitude).

On montrera dans le chapitre 2, §1.4 que si les réseaux sont faiblement modulés, les amplitudes diffractées dans les deux ordres ont la même expression qu'en régime de Raman-Nath.

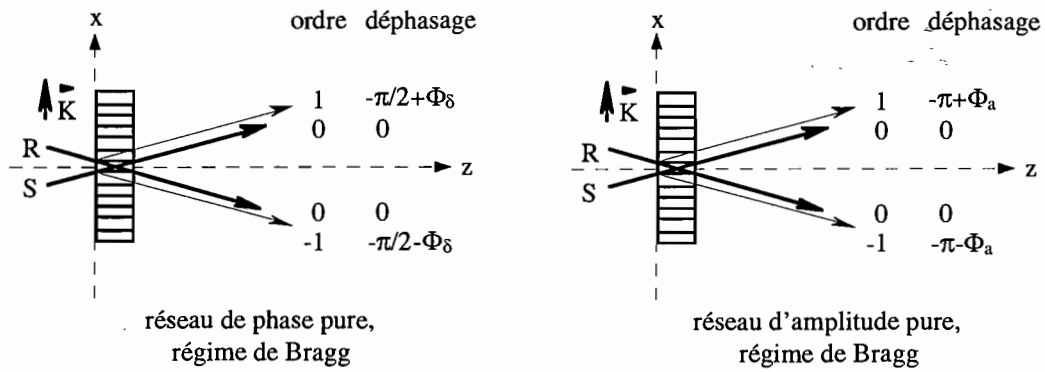


Figure 1-4 : Déphasage des ordres diffractés selon le type de réseau en régime de Bragg

Le cas général d'un réseau mixte contenant des contributions de phase et d'amplitude est traité dans le chapitre 2, §1.2 en régime de Bragg, dans le §1.3 en régime de Raman-Nath.

3. Mélange à deux ondes dans un réseau uniforme

Nous allons à présent traiter de la lecture simultanée d'un réseau par deux ondes incidentes R et S, confondues avec les faisceaux qui ont écrit le réseau auparavant.

Quel que soit le régime de diffraction, l'ordre 1 diffracté issu du faisceau incident R émerge du matériau dans la direction de l'ordre 0 transmis issu du faisceau incident S (figure 1-4). En effet, l'onde R relit l'hologramme inscrit et restitue l'objet, c'est-à-dire l'onde S. De même, l'ordre -1 issu du faisceau S est dans la même direction que l'ordre 0 issu du faisceau R. On peut représenter cela par un diagramme de vecteurs d'onde (figure 1-5).

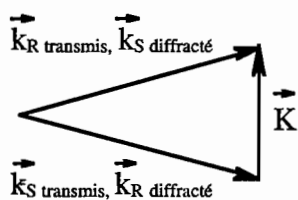


Figure 1-5 : Les vecteurs d'onde diffractés R et S sur le réseau ont la même direction que les vecteurs d'onde de lecture S et R.

Par conséquent, deux directions angulaires se distinguent, celles des faisceaux incidents. En sortie de l'échantillon, on observe dans ces deux directions des interférences à deux ondes en teinte plate, entre une partie transmise et une partie diffractée.

On note I'_R l'intensité transmise issue du faisceau incident R, I_R^d l'intensité diffractée, Φ_R^d le déphasage de cette onde diffractée par rapport à l'onde transmise S, et on définit de façon similaire I'_S , I_S^d , Φ_S^d . Les intensités de sortie sont alors décrites par les formules classiques des interférences à deux ondes :

$$\begin{aligned} I_R &= I'_R + I'_S + 2\sqrt{I'_R I'_S} \cos \Phi_S^d \\ I_S &= I'_S + I'_R + 2\sqrt{I'_S I'_R} \cos \Phi_R^d \end{aligned} \quad (1-6)$$

Pour des réseaux purs, les déphasages Φ_R^d et Φ_S^d sont ceux que nous avons donnés dans le paragraphe précédent. Dans le cas d'un réseau de phase pure déphasé de $\pm\pi/2$ par rapport aux franges, les interférences sont constructives sur une voie et destructives sur l'autre. Par conséquent, l'un des faisceaux est amplifié et l'autre est atténué. Ce transfert d'énergie (figure 1-6) lié à un déphasage de $\pm\pi/2$ a lieu notamment dans certains matériaux photoréfractifs.

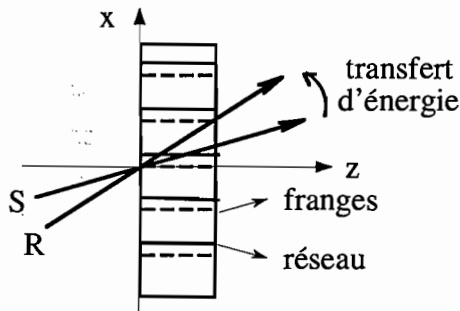


Figure 1-6 : Transfert d'énergie entre les deux faisceaux se diffractant sur un réseau d'indice pur, de déphasage $\varphi_n = +\pi/2$. Remarquons que le transfert d'énergie a lieu "vers le côté" où le réseau se situe par rapport aux franges.

Nous allons à présent aborder le principe du dispositif expérimental, fondé sur les variations des intensités de sortie I_R et I_S en fonction des déphasages Φ_R^d et Φ_S^d .

4. Principe du décalage des franges et nombre de paramètres mesurés

L'objectif du dispositif est de mesurer les paramètres des réseaux photoinduits. Un réseau est caractérisé par 4 paramètres : l'amplitude et le déphasage de ses modulations de phase et d'amplitude. Caractériser le réseau revient à déterminer l'amplitude et la phase des deux ondes diffractées (4 paramètres). Connaissant les amplitudes des faisceaux incidents, il suffit de déterminer l'état des interférences entre les faisceaux transmis et diffractés. Pour cela, on analyse l'évolution de cet état interférentiel en faisant varier la phase entre les faisceaux transmis et diffractés. Etant donné que ces ondes ont la même fréquence, il s'agit d'une détection homodyne des ondes diffractées. Bien entendu, cette mesure doit être réalisée de façon à ne pas modifier le point de fonctionnement initial.

Imaginons que l'on décale le réseau inscrit et la figure des franges d'interférence l'un par rapport à l'autre, d'une distance (algébrique) v . v est mesurée dans la direction perpendiculaire aux franges. D'après le paragraphe 2, les faisceaux transmis ne sont pas affectés par ce décalage, en revanche le faisceau diffracté d'ordre +1 (resp. -1) est déphasé d'une quantité supplémentaire φ (resp. $-\varphi$), où $\varphi = 2\pi v / \Lambda$ correspond à la fraction de l'interfrange décalée (Λ est l'interfrange). La figure 1-7 représente les effets de ce décalage sur l'exemple d'un réseau de phase.

continus sont couplés, comme les oscillations, aux 6 paramètres inconnus à savoir les amplitudes des faisceaux incidents, l'amplitude et le déphasage des réseaux de phase et d'amplitude. Au total, on mesure 6 paramètres (signaux continus, amplitudes et phases des oscillations) ce qui donne accès aux 6 paramètres inconnus. Cette méthode a l'intérêt de mesurer les intensités incidentes lors de chaque décalage, et sans modifier le dispositif.

L'un des intérêts majeurs de notre dispositif est que l'on peut déterminer l'état du réseau à un instant donné quelconque, au cours de l'inscription, de l'éventuel état stationnaire, de la décroissance, ou de l'effacement. Nous caractérisons les réseaux en temps réel.

5. Quelles informations qualitatives les oscillations de sortie donnent-elles ?

D'un point de vue qualitatif, l'allure de ces oscillations renseigne de façon immédiate sur la nature des réseaux. Il s'agit véritablement d'une signature du réseau.

5.1. Réseaux "purs"

Considérons un réseau pur, soit de phase, soit d'amplitude. Les expressions (1-6) prennent alors une forme particulière. On définit l'efficacité de diffraction en intensité $\eta_R = I_R^d / I_R^{tot}$ pour le faisceau R et $\eta_S = I_S^d / I_S^{tot}$ pour le faisceau S, où I_R^{tot} (resp. I_S^{tot}) est la somme des intensités de tous les ordres issus du faisceau R (resp. S) après l'échantillon. Cette définition permet de s'affranchir des pertes par absorption et par réflexion. On peut définir une quantité équivalente pour les ordres 0, $\alpha_R = I_R^t / I_R^{tot}$ pour le faisceau R et $\alpha_S = I_S^t / I_S^{tot}$ pour le faisceau S.

Dans la suite de cette présentation qualitative, nous considérons des faisceaux de lecture d'incidences symétriques se diffractant sur un réseau de traits perpendiculaires aux interfaces. Par conséquent, $\alpha_R = \alpha_S$ et $\eta_R = \eta_S$. Remarquons que l'on a $\alpha = 1 - \eta$ en régime de Bragg, et $\alpha \approx 1 - 2\eta$ en régime de Raman-Nath avec faible efficacité de diffraction, où seuls les ordres 0, +1 et -1 subsistent. Pour un réseau sinusoïdal et pur, non incliné, en incidences symétriques :

$$\begin{aligned} I_R(t) &= \alpha I_R^{tot} + \eta I_S^{tot} + 2\sqrt{\alpha\eta I_R^{tot} I_S^{tot}} \cos \Phi_S^d(t) \\ I_S(t) &= \alpha I_S^{tot} + \eta I_R^{tot} + 2\sqrt{\alpha\eta I_R^{tot} I_S^{tot}} \cos \Phi_R^d(t) \end{aligned} \quad (1-7)$$

Avec un réseau pur, on voit immédiatement que l'amplitude de la partie modulée du signal (noté AC) est identique sur les deux voies, quelles que soient les intensités incidentes. D'autre part, la phase initiale des oscillations est directement reliée au déphasage initial du réseau par rapport aux franges.

5.2. Réseaux de phase pure

Prenons le cas d'un réseau de phase pure. La somme des intensités des faisceaux de sortie R et S reste constante pendant le décalage, puisque l'absorption n'est pas modulée spatialement. Par conséquent, les modulations d'intensité observées sont en opposition de phase. On peut voir cela en utilisant $\Phi_R^d(t) = -\pi/2 + \Phi_\delta(t)$ et $\Phi_S^d(t) = -\pi/2 - \Phi_\delta(t)$ (§2) dans la relation (1-7) :

$$\begin{aligned} I_R(t) &= \alpha I_R^{tot} + \eta I_S^{tot} - 2\sqrt{\alpha\eta I_R^{tot} I_S^{tot}} \sin \Phi_\delta(t) \\ I_S(t) &= \alpha I_S^{tot} + \eta I_R^{tot} + 2\sqrt{\alpha\eta I_R^{tot} I_S^{tot}} \sin \Phi_\delta(t) \end{aligned} \quad (1-8)$$

Si $\varphi_\delta = \pi/2$, les interférences sont destructives sur la voie R et constructives sur la voie S. Lorsqu'on décale le réseau, les oscillations débutent donc à partir d'un extremum, comme la fonction cosinus (figure 1-8a avec $I_R^{tot} = I_S^{tot}$). On a les mêmes conclusions en inversant le rôle des faisceaux si $\varphi_\delta = -\pi/2$.

Si le réseau de phase est initialement déphasé de 0 ou π (réseau dit local, la variation d'indice est réelle positive ou réelle négative), les oscillations débutent comme la fonction sinus (figure 1-8b). En principe, on peut faire la différence entre les deux situations $\varphi_n = 0$ et $\varphi_n = \pi$. L'oscillation sur la voie R débute en +sinus dans le premier cas, et en -sinus dans le second cas. En pratique, il faut connaître le sens du décalage pour distinguer ces deux cas.

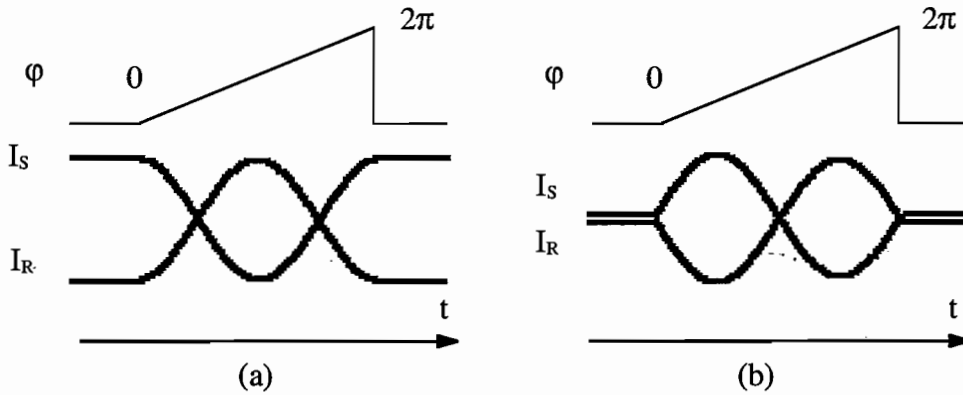


Figure 1-8 : Oscillations des intensités de sortie, pour un réseau de phase initialement déphasé de $+\pi/2$ (a) et de π (b)

Remarque : un réseau local peut être engendré par un processus physique local, mais aussi par un processus non local, où l'état du matériau en un point donné dépend de l'état des points environnants. Pour cela, il faut que le centre des franges brillantes (ou sombres) soit un plan de symétrie (voir chapitre 7 pour un exemple).

Si le décalage couvre un interfrange, quel que soit le déphasage du réseau d'indice pur, il existe deux instants au cours du décalage pour lesquels le couplage d'ondes est maximum. Il s'agit des instants où le déphasage du réseau vaut $\Phi_\delta = \pm\pi/2$, pour lesquels les ondes

diffractées sont en exactement en phase ou en opposition de phase par rapport aux ondes transmises.

5.3. Réseaux d'amplitude pure

Considérons le réseau d'amplitude constitué d'une grille binaire, alternativement opaque et transparente. S'il s'agit d'un réseau de noircissement local (augmentation de l'absorption au niveau des franges brillantes), la lumière est complètement absorbée dans l'échantillon et les intensités de sortie sont nulles. Si l'on décale cette grille, les deux faisceaux sont progressivement transmis. Ils le sont totalement lorsque le décalage est d'une demi-période. On voit que les oscillations de sortie sont en phase dans le cas d'un réseau d'amplitude.

Comme $\Phi_R^d = -\pi + \Phi_\alpha$ et $\Phi_S^d = -\pi - \Phi_\alpha$ (§2) pour un réseau sinusoïdal d'amplitude pure, on retrouve ce fait à l'aide de (1-7) :

$$\begin{aligned} I_R &= \alpha I_R^{tot} + \eta I_S^{tot} - 2\sqrt{\alpha\eta I_R^{tot} I_S^{tot}} \cos \Phi_\alpha \\ I_S &= \alpha I_S^{tot} + \eta I_R^{tot} - 2\sqrt{\alpha\eta I_R^{tot} I_S^{tot}} \cos \Phi_\alpha \end{aligned} \quad (1-9)$$

Pour un réseau d'amplitude, le déphasage φ_α est de 0 ou π si les oscillations commencent comme la fonction cosinus, car l'état initial correspond là aussi à un extremum (figure 1-9a). Pour un réseau de noircissement local ($\varphi_\alpha = \pi$) par exemple, l'intensité est minimale sur les deux faisceaux. Elle est maximale pour un réseau de blanchiment local ($\varphi_\alpha = 0$). Le déphasage est de $\pm\pi/2$ si les oscillations débutent comme la fonction sinus (figure 1-9b).

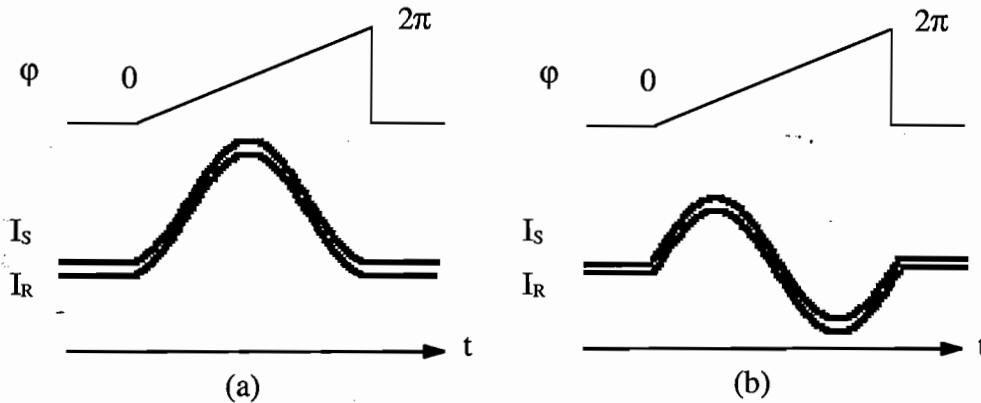


Figure 1-9 : Oscillations des intensités de sortie, pour un réseau de phase initialement déphasé de 0 (a) et de $-\pi/2$ (b)

Remarque : Un réseau d'amplitude ne donne jamais de transfert d'énergie. Un transfert d'énergie est possible uniquement avec un réseau de phase non local (attention, cela n'est vrai qu'en incidences symétriques).

5.4. Amplitude des oscillations pour un réseau pur

L'amplitude des oscillations renseigne directement sur l'efficacité de diffraction d'un réseau pur.

En effet, prenons le cas d'un réseau de phase pure écrit en régime de Bragg par des faisceaux d'incidences symétriques et de mêmes puissances, de sorte que $I_R^{tot} = I_S^{tot}$. Imaginons une expérience où le réseau est inexistant avant l'instant t_1 . Les deux faisceaux traversent simplement le matériau, on note DC_{off} l'intensité transmise ($DC_{off} = I_R^{tot}$). Supposons que le réseau se forme instantanément à t_1 . L'intensité de la voie R subit une variation :

$$-2\sqrt{\eta(1-\eta)} \sin \Phi_\delta DC_{off} \quad (1-10)$$

(voir figure 1-10 sur l'exemple d'un réseau de phase déphasé de $\Phi_\delta = -\pi/2$). Entre t_2 et t_3 , on décale les franges d'une période par rapport au réseau. L'amplitude des oscillations, notée AC , est $2\sqrt{\eta(1-\eta)}DC_{off}$.

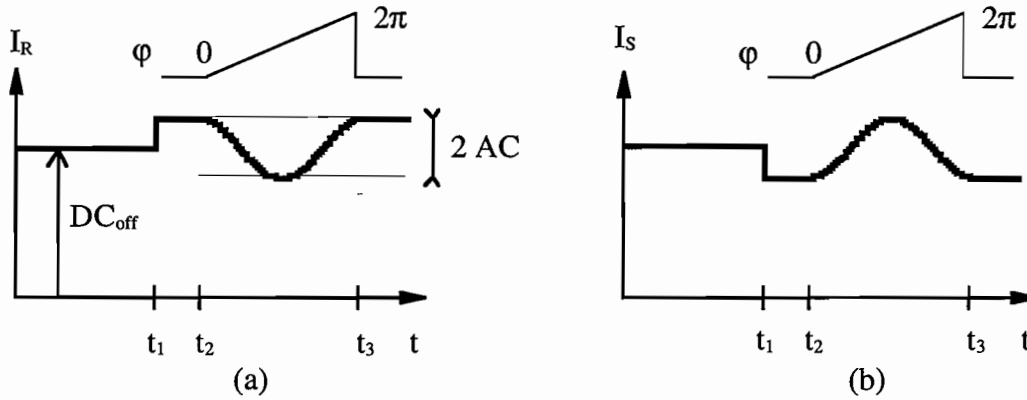


Figure 1-10 : Allure des signaux observés dans une expérience de décalage des franges, pour un réseau d'indice pur de déphasage $-\pi/2$

D'après les relations (1-7), le rapport entre AC et DC_{off} est toujours décrit par l'expression suivante, pour un réseau de phase ou d'amplitude de déphasage quelconque, en régime de Bragg, avec des faisceaux d'incidences symétriques et d'intensités égales :

$$\frac{AC}{DC_{off}} = 2\sqrt{\eta(1-\eta)} \quad (1-11)$$

On remarque que l'amplitude des oscillations est maximale lorsque $\eta = 50\%$. Il existe alors un instant, au cours du décalage, où l'intensité s'annule.

Une fois l'efficacité de diffraction déterminée, on peut en déduire l'amplitude de la modulation de phase ou d'amplitude. Pour les faibles efficacités, on peut utiliser les expressions suivantes issues du chapitre 2, §1.2.d :

$$\eta = \left(\frac{\pi \delta_1}{\lambda_0} \right)^2 \text{ pour un réseau de phase,} \quad (1-12)$$

$$\eta = \left(\frac{a_1}{2}\right)^2 \text{ pour un réseau d'amplitude.} \quad (1-13)$$

Nous traiterons le cas des réseaux plus efficaces dans le chapitre 2, §1.2.d.

5.5. Réseaux mixtes

Pour un réseau comportant à la fois des modulations de phase et d'amplitude (réseau dit mixte), on ne peut accéder à l'amplitude et au déphasage des deux réseaux par des considérations séparées sur l'amplitude et la phase des oscillations. On verra que les oscillations associées à chacun des réseaux (phase et amplitude) s'ajoutent simplement, si les efficacités sont faibles.

Prenons un cas limite : on peut imaginer un réseau de phase et un réseau d'amplitude dont les efficacités sont égales, qui coexistent dans le même matériau. Si le déphasage entre ces deux réseaux vaut $\pm\pi/2$, les interférences entre les ordres +1 (ou -1) sur l'une des deux voies sont toujours destructives. Dans ce cas, il n'y a pas du tout de modulation d'intensité sur cette voie, alors que des réseaux sont bel et bien présents. En revanche, sur l'autre voie, les ondes diffractées interfèrent constructivement, ce qui fait osciller l'intensité.

Cette situation se produit par exemple avec un réseau de phase déphasé de $-\pi/2$ qui existe en même temps qu'un réseau d'amplitude déphasé de 0 (figure 1-11).

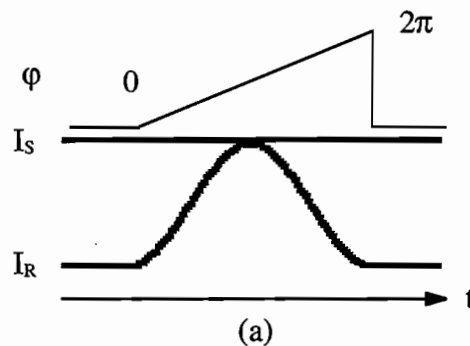


Figure 1-11 : Oscillations des intensités de sortie dans le cas d'un réseau mixte, avec une modulation de phase déphasée de $-\pi/2$ et une modulation d'amplitude non déphasée, de même efficacité, et des faisceaux de lecture d'intensités égales.

Cet exemple illustre le fait qu'en général, il est essentiel de détecter simultanément les deux voies en sortie du matériau, et non une seule comme pour un réseau pur. En réalité, c'est toujours une nécessité, car on ne peut jamais être sûr d'être en présence d'un réseau pur. Une interprétation quantitative des oscillations est présentée dans le chapitre 2, dans le cas général d'un réseau mixte.

Chapitre 2 : Analyse de la diffraction dans l'expérience des réseaux mobiles

Chapitre 2 : Analyse de la diffraction dans l'expérience des réseaux mobiles

1. Interprétation quantitative des signaux pour des réseaux uniformes

1.1. Hypothèses sur les réseaux et régimes de diffraction

Nous allons maintenant étudier en détail la diffraction sur un réseau par transmission, contenant des modulations d'indice et d'absorption. On suppose pour simplifier que l'épaisseur du matériau ne change pas sous l'action de la lumière. Cette analyse nous conduira à décrire quantitativement les oscillations de sortie dans l'expérience de décalage des franges, pour en déduire les paramètres du réseau. La géométrie de l'expérience est rappelée sur la figure 2-1.

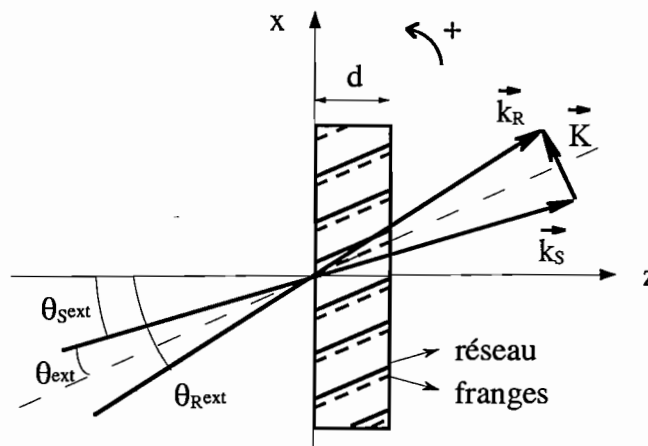


Figure 2-1 : Faisceaux incidents R et S, d'angles d'incidence θ_R^{ext} et θ_S^{ext} , de vecteurs d'onde $\vec{k}_R$ et $\vec{k}_S$ sur le matériau d'épaisseur d . $\vec{K}$ est le vecteur réseau. Les franges d'interférences brillantes sont représentées en traits hachurés, le réseau en traits pleins.

Nous formulons deux hypothèses sur les réseaux. Premièrement, on considérera uniquement des réseaux uniformes. Ce qualificatif signifie que les lignes d'égale variation d'indice ou d'absorption sont des droites, de même que la figure d'interférence est constituée de franges dont les caractéristiques sont constantes dans tout l'interférogramme. Nous discuterons l'origine et la validité de cette supposition dans le paragraphe 2. Avec cette approximation, le rôle des faisceaux est réduit à la lecture du réseau.

Par ailleurs, on supposera les variations d'indice et d'absorption spatialement sinusoïdales. Si le réseau n'est pas sinusoïdal, on peut le considérer comme une superposition de plusieurs réseaux, de fréquences K , $2K$, $3K$, etc. On distingue alors deux cas. En régime de diffraction Raman-Nath (voir la définition ci-dessous), les fréquences spatiales du réseau autre que K diffractent dans des ordres supérieurs qui ont des directions différentes de celles des ordres 0 et ± 1 issus du réseau à la fréquence K . En régime de Bragg, ces ordres

supérieurs ne satisfont pas la condition de Bragg, donc ne diffractent pas. Dans les deux cas, seule la composante fondamentale du réseau (à la fréquence du système d'interférence) intervient dans les intensités des faisceaux de sortie qui sont dans les directions des faisceaux incidents. Par conséquent, le dispositif mesure uniquement la composante fondamentale du réseau (à la fréquence spatiale du système d'interférence).

Considérons un réseau inscrit dans le matériau à un instant t_i . Soient $A_R(0)$ et $A_S(0)$ les amplitudes des deux ondes incidentes, $n(\vec{r}, t_i)$ et $\alpha(\vec{r}, t_i)$ l'indice et l'absorption en amplitude en un point de coordonnées r , $I(\vec{r}, 0)$ l'intensité au point $\vec{r}$ de la figure d'illumination initiale (à $t = 0$) :

$$\begin{aligned} I(\vec{r}, 0) &= I_0 + I_1 \cos[\vec{K}\vec{r}] \\ n(\vec{r}, t_i) &= n_0(t_i) + n_1(t_i) \cos[\vec{K}\vec{r} + \varphi_n(t_i)] \\ \alpha(\vec{r}, t_i) &= \alpha_0(t_i) + \alpha_1(t_i) \cos[\vec{K}\vec{r} + \varphi_\alpha(t_i)] \end{aligned} \quad (2-1)$$

Dans cette expression, $\vec{K}$ est le vecteur d'onde du réseau. $n_0(t_i)$ et $\alpha_0(t_i)$ sont les valeurs moyennes de l'indice et de l'absorption, qui peuvent varier en fonction du temps. $n_1(t_i)$ et $\alpha_1(t_i)$ sont les amplitudes des composantes fondamentales des réseaux d'indice et d'absorption en valeur absolue, $\varphi_n(t_i)$ et $\varphi_\alpha(t_i)$ leurs déphasages par rapport aux franges (chapitre 1, §1). Dans le cadre de l'approximation d'un réseau uniforme, ces six variables ne dépendent pas de la position r . Comme au chapitre 1, nous appelons $n_1(t_i)$, $\alpha_1(t_i)$, $\varphi_n(t_i)$, $\varphi_\alpha(t_i)$ les paramètres des réseaux. Pour simplifier les notations, on omettra l'indication t_i par la suite.

L'étude de la diffraction est facilitée si l'on se trouve dans un régime de diffraction particulier, le régime de Bragg (réseaux épais), ou le régime de Raman-Nath (réseaux minces). Nous considérons essentiellement ici le régime de Bragg, qui concerne la plupart de nos expériences. Pour vérifier que ce régime est approprié dans le cas d'un réseau d'indice écrit en incidences symétriques, nous regardons la valeur de la quantité ρ définie par Gaylord et Moharam [Gaylord 81].

$$\rho = \frac{\lambda_0^2}{n_0 n_1 \Lambda^2 \cos 2\theta} \text{ en polarisation TM, et } \rho = \frac{\lambda_0^2}{n_0 n_1 \Lambda^2} \text{ en polarisation TE} \quad (2-2)$$

où λ_0 est la longueur d'onde dans le vide, θ le demi-angle interne des faisceaux et Λ le pas du réseau. Pour information, Λ est donné par :

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2 \sin \theta_{ext}} \quad (2-3)$$

si les incidences sont symétriques (θ_{ext} est le demi-angle externe), et par

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2 n_0 \sin[(\theta_R - \theta_S)/2]} \quad (2-4)$$

sinon (θ_R et θ_S sont les angles d'incidence internes).

Si $\rho \geq 10$, le réseau est considéré comme épais. C'est le régime de Bragg, où seules deux ondes se propagent dans le matériau. Une onde incidente donnée donne un ordre 0, et un ordre

1 (ou -1) dans la direction de l'autre onde incidente. Lorsque ce critère est vérifié, les intensités des deux seuls ordres présents sont décrites à mieux que 1% près par les expressions simplifiées obtenues dans le modèle des ondes couplées [Kogelnik 69], pour un réseau d'indice non incliné. Nous utiliserons ce critère en première approximation pour les réseaux d'indice inclinés.

1.2. Diffraction en régime de Bragg

1.2.a. Ondes propres dans un milieu anisotrope

Kogelnik a élaboré un modèle d'ondes couplées en régime de Bragg, qui décrit la diffraction d'une onde sur un réseau d'indice et d'absorption, uniforme et local (déphasages des réseaux nuls), dans un matériau optiquement isotrope, c'est-à-dire que l'indice et l'absorption sont indépendants de la polarisation [Kogelnik 69].

Notre objectif est d'analyser la diffraction et les signaux obtenus dans la technique de décalage sur un réseau uniforme, avec des contributions d'indice et d'absorption dont les déphasages sont quelconques. Nous avons tenu à envisager le cas des matériaux optiquement anisotropes, c'est-à-dire que les indices et les coefficients d'absorption moyens peuvent dépendre de la polarisation. Si leurs modulations spatiales dépendent aussi de la polarisation, le réseau est dit anisotrope. Cela rend l'analyse plus générale. De plus, la plupart des matériaux que nous avons utilisés ne sont pas isotropes. Par exemple, les polymères photoréfractifs à bas T_g , isotropes sans champ appliqué, acquièrent une symétrie $C_{\infty v}$ sous champ, ce qui rend le matériau biréfringent et dichroïque. Nous avons également voulu justifier l'approximation implicite d'isotropie optique faite dans tous les autres modèles élaborés pour le dispositif de décalage des réseaux. En effet, la plupart de ces modèles reprennent directement la théorie de Kogelnik, alors que les expériences sont réalisées sur des matériaux anisotropes, présentant par exemple de l'effet électro-optique.

Pour caractériser la diffraction d'une onde incidente sur le matériau, il faut déterminer l'amplitude diffractée mais aussi la polarisation diffractée.

Dans un matériau anisotrope, on peut décomposer une onde incidente de polarisation quelconque en une somme de deux ondes propres de polarisations $\vec{e}_R$ et $\vec{e}_S$ (une onde propre est une onde dont la polarisation est invariante lors de la propagation dans le matériau). Comme les équations de propagation sont linéaires, on peut raisonner avec une onde incidente propre. Dans le régime de Bragg, cette onde ne peut se diffracter que dans l'ordre 1 (ou -1), avec la polarisation propre $\vec{e}_R$ ou $\vec{e}_S$. Chacune de ces ondes propres diffractées se rediffracte dans la direction de l'onde incidente pour redonner les polarisations propres $\vec{e}_R$ et $\vec{e}_S$. Il peut donc y avoir 8 processus de diffraction simultanés. Si les polarisations incidente et diffractée sont

identiques, on parle de diffraction isotrope. Dans le cas contraire, il s'agit de diffraction anisotrope [Pauliat (1)].

Il faut tout d'abord déterminer les ondes propres du milieu. Ensuite, plutôt que d'effectuer des calculs faisant intervenir tous ces processus simultanément, il convient de s'interroger sur l'existence de chacun d'eux. Une onde propre diffractée apparaîtra à condition que le coefficient de couplage associé, déterminé par la symétrie du tenseur représentant la variation d'indice ou d'absorption, soit non nul. D'autre part, le nombre de processus à considérer peut être réduit si la condition d'accord de Bragg relative à l'angle d'incidence des ondes n'est pas satisfaite par tous les processus de diffraction. En effet, cette condition diffère suivant le processus considéré.

1.2.b. Equations du couplage d'ondes

On s'intéresse maintenant à un processus de diffraction donné. On considère donc une onde propre incidente de polarisation $\vec{e}_R$, qui se diffracte en une onde propre de polarisation $\vec{e}_S$, en supposant que la condition d'accord de Bragg est vérifiée.

Nous reprenons ici les résultats d'une étude antérieure [Montemezzani 97] sur la diffraction en milieu anisotrope, en modifiant certaines notations pour qu'elles soient identiques à celles définies par Kogelnik dans le cas d'un milieu isotrope. Cette étude prend donc en compte le caractère vectoriel des champs optiques ainsi que l'aspect tensoriel de la permittivité optique, qui décrit son anisotropie.

L'équation de propagation ou équation de Helmholtz régit l'évolution spatio-temporelle du champ électrique optique $\vec{E}$ correspondant à la somme de toutes les ondes dans le matériau :

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 ([\varepsilon] \vec{E})}{\partial t^2} = 0 \quad (2-5)$$

où $[\varepsilon]$ est la permittivité diélectrique relative optique. On peut décomposer $[\varepsilon]$ en parties réelle et imaginaire :

$$[\varepsilon] = [\varepsilon^r] + i[\varepsilon^i] \quad (2-6)$$

La modulation sinusoïdale d'intensité correspondant à la figure d'illumination induit des modulations possiblement déphasées de ces tenseurs :

$$[\varepsilon^r] = [\varepsilon^{r0}] + [\varepsilon^{r1}] \cos(\vec{K}\vec{r} + \Phi_r) \quad (2-7)$$

$$[\varepsilon^i] = [\varepsilon^{i0}] + [\varepsilon^{i1}] \cos(\vec{K}\vec{r} + \Phi_i) \quad (2-8)$$

Les indices 0 (resp. 1) indiquent des grandeurs spatialement uniformes (resp. modulées à la fréquence $\vec{K}$). Tous ces tenseurs sont réels par définition. $[\varepsilon^{r0}]$ est caractéristique du déphasage dans le milieu, $[\varepsilon^{i0}]$ est responsable de l'atténuation ; ces deux tenseurs peuvent en principe être affectés par la valeur moyenne spatiale de l'illumination. Nous verrons que $[\varepsilon^{r1}]$ et $[\varepsilon^{i1}]$ correspondent aux réseaux d'indice et d'absorption photoinduits.

On choisit la convention de signe $e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}$ comme dans [Kogelnik 69], le vecteur réseau $\vec{K}$ et les déphasages Φ_r et Φ_i sont déterminés comme dans le chapitre 1, §1. On recherche des solutions monochromatiques de la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_R + \vec{E}_S \text{ avec } \vec{E}_{R,S}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(A_{R,S} \vec{e}_{R,S} e^{i(\omega t - \vec{k}_{R,S}\vec{r})} + c.c. \right), \quad (2-9)$$

où $A_{R,S}$ sont les amplitudes complexes des deux ondes propres, $\vec{e}_{R,S}$ les vecteurs unitaires associés aux champs électriques, et $\vec{k}_{R,S}$ leurs vecteurs d'onde définis comme les vecteurs d'onde (réels) dans le milieu non perturbé. La définition de $\vec{k}_{R,S}$ est arbitraire, car on peut faire apparaître les termes de phase dans $A_{R,S}$ aussi bien que dans $e^{-i\vec{k}_{R,S}\vec{r}}$. Dans le vide, ils seraient définis de façon à ce que l'amplitude $A_{R,S}$ soit constante. Ici, nous définissons $\vec{k}_{R,S}$ de sorte que $A_{R,S}$ soit constante dans l'épaisseur du matériau en l'absence de réseau, sans prendre en compte les pertes par absorption représentées par la partie imaginaire de $[\varepsilon]$ (cette définition diffère de [Montemezzani 97]). A l'aide de l'équation (2-5) à l'ordre 0 c'est-à-dire pour les grandeurs spatialement uniformes, on trouve :

$$|\vec{k}_R| = \frac{2\pi n_{0R}}{\lambda_0 \cos \beta_R} \text{ avec } n_{0R}^2 = \hat{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{r0}] \cdot \hat{e}_R \quad (2-10)$$

où β_R est l'angle entre le champ électrique et l'induction. n_{0R} est l'indice moyen vu par l'onde R. n_{0S} est défini de façon similaire.

Si on prend en compte le réseau et les pertes par absorption, les amplitudes $A_{R,S}$ dépendent de la coordonnée suivant l'épaisseur du matériau, c'est-à-dire la coordonnée z du repère (x, z) défini au paragraphe. Avec l'approximation de l'enveloppe lentement variable, l'équation de propagation écrite à l'accord de Bragg conduit à un système d'équations couplées :

$$\begin{cases} \cos \theta_R \frac{\partial A_R}{\partial z} = -i \frac{\pi}{2\lambda_0} \vec{e}_R^* \cdot ([\varepsilon^{r1}] e^{-i\Phi_r} + i[\varepsilon^{i1}] e^{-i\Phi_i}) \cdot \vec{e}_S A_S + \frac{\pi}{\lambda_0} \vec{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{i0}] \cdot \vec{e}_R A_R \\ \cos \theta_S \frac{\partial A_S}{\partial z} = -i \frac{\pi}{2\lambda_0} \vec{e}_S^* \cdot ([\varepsilon^{r1}] e^{i\Phi_r} + i[\varepsilon^{i1}] e^{i\Phi_i}) \cdot \vec{e}_R A_R + \frac{\pi}{\lambda_0} \vec{e}_S^* \cdot [\varepsilon^{i0}] \cdot \vec{e}_S A_S \end{cases} \quad (2-11)$$

où θ_R (resp. θ_S) est l'angle entre d_R (resp. d_S) et la normale à la surface.

Pour simplifier l'écriture de ce système, nous adoptons les notations suivantes :

$$n_{1R} = \frac{|\vec{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{r1}] \cdot \vec{e}_S|}{2n_{0R}} \text{ et } n_{1S} = \frac{|\vec{e}_S^* \cdot [\varepsilon^{r1}] \cdot \vec{e}_R|}{2n_{0S}} \quad (2-12)$$

sont les valeurs absolues des variations d'indice pour les ondes R et S.

$$\alpha_{1R} = -\frac{\pi |\vec{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{i1}] \cdot \vec{e}_S|}{\lambda_0 n_{0R}} \text{ et } \alpha_{1S} = -\frac{\pi |\vec{e}_S^* \cdot [\varepsilon^{i1}] \cdot \vec{e}_R|}{\lambda_0 n_{0S}} \quad (2-13)$$

sont les valeurs absolues des variations d'absorption. On définit aussi :

$$\kappa_R = \frac{\pi n_{1R}}{\lambda_0 \cos \beta_R} e^{-i\Phi_n} - \frac{i\alpha_{1R}}{2 \cos \beta_R} e^{-i\Phi_\alpha} \text{ et } \kappa_S = \frac{\pi n_{1S}}{\lambda_0 \cos \beta_S} e^{i\Phi_n} - \frac{i\alpha_{1S}}{2 \cos \beta_S} e^{i\Phi_\alpha} \quad (2-14)$$

les coefficients de couplage pour les ondes R et S.

$$\Phi_n = \Phi_r - \Phi(\vec{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{r1}] \cdot \vec{e}_S) \quad (2-15)$$

est le déphasage entre le réseau d'indice et les franges, où

$$\Phi(\vec{e}_{SR}^* \cdot [\varepsilon^{r1}] \cdot \vec{e}_{SS}) \text{ est la phase du nombre complexe } \vec{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{r1}] \cdot \vec{e}_S$$

$$\Phi_\alpha = \Phi_i - \Phi(\vec{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{i1}] \cdot \vec{e}_S) + \pi \quad (2-16)$$

est le déphasage entre le réseau d'absorption et les franges,

$$\alpha_{0R} = -\frac{\pi \vec{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{i0}] \cdot \vec{e}_R}{\lambda_0 n_{0R}} \text{ et } \alpha_{0S} = -\frac{\pi \vec{e}_S^* \cdot [\varepsilon^{i0}] \cdot \vec{e}_S}{\lambda_0 n_{0S}} \quad (2-17)$$

l'absorption moyenne (en amplitude) du milieu pour les ondes R et S.

Remarquons que $n_{1R,S}$ et $\alpha_{1R,S}$ sont bien homogènes à une variation d'indice et d'absorption. Dans le cas d'un milieu où les tenseurs $[\varepsilon^{r0}]$, $[\varepsilon^{i0}]$, $[\varepsilon^{r1}]$ et $[\varepsilon^{i1}]$ se réduisent à des scalaires, les expressions de $n_{0R,S}$, $n_{1R,S}$, $\alpha_{0R,S}$ et $\alpha_{1R,S}$ sont cohérentes avec la définition classique de l'indice (complexe), $n = \sqrt{\varepsilon}$.

On peut maintenant écrire le système sous forme plus compacte :

$$\begin{cases} \cos \theta_R \frac{\partial A_R}{\partial z} = -i\kappa_R A_S - \alpha_{0R} A_R \\ \cos \theta_S \frac{\partial A_S}{\partial z} = -i\kappa_S A_R - \alpha_{0S} A_S \end{cases} \quad (2-18)$$

Ces équations régissent l'évolution de deux ondes qui relisent le réseau à l'accord de Bragg, compte tenu de la propagation, de l'absorption et de la diffraction. Le réseau contient des modulations de phase et d'absorption déphasées l'une par rapport à l'autre.

Cette forme est analogue aux équations couplées de Kogelnik avec cependant un coefficient de couplage différent pour les deux ondes. Ces coefficients sont différents même en milieu isotrope, à cause du déphasage des réseaux.

1.2.c. Amplitudes diffractées en milieu anisotrope et isotrope

Si l'on s'intéresse au cas d'une onde incidente unique R, la condition aux limites $A_S(0) = 0$ permet de calculer les solutions, c'est-à-dire les amplitudes transmise $A_R(d)$ dans l'ordre 0 et diffractée $A_S(d)$ dans l'ordre 1. Pour améliorer la lisibilité des paragraphes suivants, nous noterons désormais $A'_R(d)$ l'amplitude transmise issue de l'onde R, et $A_R^d(d)$ l'amplitude diffractée issue de l'onde R, qui se propage dans la direction de l'onde S. Nous obtenons en milieu anisotrope :

$$A_R(d) \equiv A'_R(d) = \left[\cos \sqrt{v^2 - \xi^2} - \xi_R \frac{\sin \sqrt{v^2 - \xi^2}}{\sqrt{v^2 - \xi^2}} \right] e^{-\frac{\alpha_{0R}d}{2 \cos \theta_R} - \frac{\alpha_{0S}d}{2 \cos \theta_S}} A_R(0) \quad (2-19)$$

$$A_S(d) \equiv A_R^d(d) = -i \frac{\kappa_S d}{\cos \theta_S} \frac{\sin \sqrt{v^2 - \xi^2}}{\sqrt{v^2 - \xi^2}} e^{-\frac{\alpha_{0R}d}{2 \cos \theta_R} - \frac{\alpha_{0S}d}{2 \cos \theta_S}} A_R(0) \quad (2-20)$$

$$\text{avec } v = \sqrt{\frac{\kappa_R \kappa_S}{\cos \theta_R \cos \theta_S}} d \quad (2-21)$$

$$\text{et} \quad \xi_R = \frac{d}{2} \left(\frac{\alpha_{0R}}{\cos \theta_R} - \frac{\alpha_{0S}}{\cos \theta_S} \right), \quad \xi^2 = \xi_R^2 \quad (2-22)$$

Ces relations sont équivalentes à celles de [Montemezzani 97] dans le cas de l'accord de Bragg, avec simplement une écriture différente. On voit sur ces expressions que l'onde transmise n'est pas affectée par le déphasage des réseaux, alors que l'onde diffractée est déphasée par l'intermédiaire du coefficient de couplage κ_S . Cela justifie nos considérations sur les déphasages des ondes en régime de Bragg.

Pour un milieu anisotrope, sans faire d'hypothèse supplémentaire, le réseau est déterminé par la donnée de 6 paramètres : n_{1R} , n_{1S} , α_{1R} , α_{1S} , Φ_n , Φ_α . Examinons à présent le cas particulier d'un milieu isotrope, où les expressions précédentes se trouvent simplifiées. Les indices moyens et les absorptions moyennes sont égaux : $n_{0R} \approx n_{0S}$, notés n_0 , et $\alpha_{0R} = \alpha_{0S}$, notés α_0 . D'autre part, β_R et β_S sont nuls. Par conséquent, les relations (2-12) à (2-14) s'écrivent plus simplement :

$$\kappa_{R,S} = \frac{\pi n_1}{\lambda_0} e^{\mp i \Phi_n} - \frac{i \alpha_1}{2} e^{\mp i \Phi_\alpha}, \quad (2-23)$$

$$n_{1R} = n_{1S} \equiv n_1 = \frac{|\vec{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{r1}] \cdot \vec{e}_S|}{2n_0} = \frac{|\vec{e}_S^* \cdot [\varepsilon^{r1}] \cdot \vec{e}_R|}{2n_0}, \quad (2-24)$$

$$\text{et} \quad \alpha_{1R} = \alpha_{1S} \equiv \alpha_1 = -\frac{\pi |\vec{e}_R^* \cdot [\varepsilon^{i1}] \cdot \vec{e}_S|}{\lambda_0 n_0} = -\frac{\pi |\vec{e}_S^* \cdot [\varepsilon^{i1}] \cdot \vec{e}_R|}{\lambda_0 n_0} \quad (2-25)$$

si les tenseurs $[\varepsilon^{r1}]$ et $[\varepsilon^{i1}]$ sont symétriques, hypothèse en général vérifiée.

Le réseau est donc caractérisé par 4 paramètres : n_1 , α_1 , Φ_n , Φ_α . Cela est valable en milieu isotrope seulement. C'est l'hypothèse que nous formulons dans toute la suite, pour deux raisons. D'une part, la plupart des matériaux que nous avons étudiés sont faiblement biréfringents ou dichroïques, et l'angle entre les deux faisceaux est en général faible, par conséquent l'hypothèse du milieu isotrope est une très bonne approximation. D'autre part, nous n'avons pas souvent eu connaissance des valeurs précises de la biréfringence et du dichroïsme. Donc, nous adoptons le même point de vue que les autres études sur la technique de décalage, mais en connaissance de cause.

1.2.d. Efficacité de diffraction de réseaux particuliers en milieu isotrope

On s'intéresse ici à un réseau en milieu isotrope, qui a été créé au préalable par des faisceaux R et S. On peut exprimer les parties transmises $A'_R(d)$, $A'_S(d)$ et diffractées $A_R^d(d)$, $A_S^d(d)$ des deux ondes en utilisant les résultats du paragraphe 1.2.c. Dans ce paragraphe, nous avons établi les expressions des ondes transmise (2-19) et diffractée (2-20) issues de l'une des deux ondes, en l'occurrence l'onde R (figure 2-1). Ces expressions ont été calculées dans un système d'axes tel que la projection de $\vec{K}$ ($= \vec{k}_R - \vec{k}_S$ par convention) sur l'axe x soit positive.

Comment exprimer dans ce même repère les parties transmise et diffractées issues de l'autre onde, S ? Il suffit de résoudre les équations couplées (2-18) avec cette fois-ci comme condition aux limites $A_R(0) = 0$. Les résultats s'expriment alors simplement, l'onde transmise par (2-19) et l'onde diffractée par (2-20) en échangeant les indices R et S (avec $\xi_S = -\xi_R$, et donc $\xi^2 = \xi_R^2 = \xi_S^2$).

En général, il n'y a pas de relation simple entre $A_R^t(d)$ et $A_S^t(d)$, ou $A_R^d(d)$ et $A_S^d(d)$; on ne peut pas définir facilement une efficacité de diffraction normalisée, identique pour les deux faisceaux. Cela devient possible dans certains cas particuliers.

Pour un réseau d'indice pur incliné en milieu isotrope, l'amplitude diffractée se réduit à :

$$A_R^d(d) = -i \sqrt{\frac{\cos \theta_R}{\cos \theta_S}} P e^{i\Phi_n} e^{-\frac{\alpha_{0R}d}{2\cos \theta_R} - \frac{\alpha_{0S}d}{2\cos \theta_S}} A_R(0) \quad (2-26)$$

$$\text{avec } P = v \frac{\sin \sqrt{v^2 - \xi^2}}{\sqrt{v^2 - \xi^2}} \quad (2-27)$$

$$\text{où l'expression de } v \text{ est simplifiée : } v = \frac{\pi n_1 d}{\lambda_0 \sqrt{\cos \theta_R \cos \theta_S}} \quad (2-28)$$

On peut écrire une relation similaire pour $A_S^d(d)$. P est un invariant pour les deux faisceaux R et S, c'est l'efficacité de diffraction en amplitude. On définit $\eta = |P|^2$ l'efficacité de diffraction en intensité. Si l'absorption moyenne est suffisamment faible de telle sorte que $\xi \ll v$, ou si le réseau n'est pas incliné, on retrouve l'expression classique [Kogelnik 69] :

$$\eta = P^2 = \sin^2 v \quad (2-29)$$

Un autre cas particulier est celui du réseau d'absorption pure incliné en milieu isotrope, pour lequel

$$A_R^d(d) = -\sqrt{\frac{\cos \theta_R}{\cos \theta_S}} A e^{i\Phi_a} e^{-\frac{\alpha_{0R}d}{2\cos \theta_R} - \frac{\alpha_{0S}d}{2\cos \theta_S}} A_R(0) \quad (2-30)$$

$$\text{avec } iA = v \frac{\sin \sqrt{v^2 - \xi^2}}{\sqrt{v^2 - \xi^2}} \quad (2-31)$$

$$\text{où } v \text{ vaut, cette fois-ci : } v = \frac{i\alpha_1 d}{2\sqrt{\cos \theta_R \cos \theta_S}} \quad (2-32)$$

A est l'efficacité de diffraction en amplitude du réseau d'absorption pure. Si $\xi \ll |v|$, on trouve une expression simplifiée de l'efficacité de diffraction :

$$\eta = A^2 = sh^2 \frac{\alpha_1 d}{2\sqrt{\cos \theta_R \cos \theta_S}} \quad (2-33)$$

Examinons un troisième cas particulier, celui des faibles efficacités de diffraction en régime de Bragg. Si les variations d'indice et d'absorption sont faibles, c'est-à-dire $|v| \ll 1$, et si de plus $\xi \ll 1$, on obtient :

$$A'_{R,S}(d) = e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos \psi}} A_{R,S}(0) \quad (2-34)$$

$$A^d_{R,S}(d) = -\sqrt{\frac{\cos \theta_{R,S}}{\cos \theta_{S,R}}} \left[iPe^{\pm i\Phi_n} + Ae^{\pm i\Phi_a} \right] e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos \psi}} A_{R,S}(0) \quad (2-35)$$

$$\text{où } P = \frac{\pi n_1 d}{\lambda_0 \sqrt{\cos \theta_R \cos \theta_S}} \text{ et } A = \frac{\alpha_1 d}{2\sqrt{\cos \theta_R \cos \theta_S}} \quad (2-36)$$

$$\text{et } \alpha_0 / \cos \psi \equiv \alpha_{0R} / \cos \theta_R \approx \alpha_{0S} / \cos \theta_S$$

On retrouve les résultats de la référence [Walsh 92], qui reprenait l'analyse de [Sutter 90] dans le cas de réseaux inclinés de faible efficacité. Pour un réseau de faible efficacité, l'amplitude diffractée est égale à la simple somme des amplitudes diffractées sur les contributions pures d'indice et d'absorption qui constituent le réseau.

1.2.e. Mélange à deux ondes en régime de Bragg

Introduction

Dans l'expérience de décalage des franges, nous avons vu au chapitre 1, §4 que les intensités I_R et I_S en sortie du matériau sont sinusoïdales par rapport au déphasage φ introduit lors du décalage des franges :

$$\begin{aligned} I_R(\varphi(t)) &= a_R + b_R \cos \varphi(t) + c_R \sin \varphi(t) \\ I_S(\varphi(t)) &= a_S + b_S \cos \varphi(t) + c_S \sin \varphi(t) \end{aligned} \quad (2-37)$$

Dans un premier temps, nous allons utiliser l'étude de la diffraction du paragraphe 1.2.c pour expliciter les expressions des signaux $I_R(\varphi)$ et $I_S(\varphi)$ observés dans la technique de translation des réseaux, c'est-à-dire les relations donnant les paramètres des oscillations a_R , b_R , c_R , a_S , b_S , c_S en fonction des paramètres des réseaux et des amplitudes incidentes. Puis nous considérerons le problème inverse : en pratique, on mesure des signaux correspondant à un réseau dont les paramètres sont inconnus. Il s'agit donc d'inverser les expressions obtenues précédemment. Un modèle théorique est requis pour passer des paramètres des oscillations aux paramètres physiques $A_R(0)$, $A_S(0)$, n_1 , α_1 , φ_n , φ_a .

Problème direct : détermination des coefficients a_R , b_R , c_R , a_S , b_S , c_S en fonction des paramètres des réseaux.

Reprenons le cas général du réseau uniforme, mixte, incliné, d'efficacité de diffraction quelconque, en milieu isotrope. Jusqu'à présent, nous avons considéré une seule onde incidente, soit dans la direction R, soit dans la direction S. Que deviennent, en sortie du matériau, deux ondes simultanément incidentes à l'accord de Bragg, l'une pour l'ordre 1, l'autre pour l'ordre -1 ? Cette situation concerne essentiellement les réseaux écrits par ces mêmes ondes, mais ce n'est pas une nécessité.

On rappelle que ces faisceaux jouent le rôle de faisceaux de lecture uniquement, c'est-à-dire qu'ils ne modifient pas le réseau inscrit.

On peut simplement reprendre la résolution précédente en modifiant les conditions initiales : à l'entrée du matériau, $A_R(0) \neq 0$ et $A_S(0) \neq 0$. Une méthode encore plus simple consiste à superposer les solutions obtenues séparément pour chaque onde incidente, car l'équation de propagation est linéaire. Par conséquent :

$$\begin{aligned} A_R(d) &= A_R'(d) + A_S^d(d) \\ A_S(d) &= A_S'(d) + A_R^d(d) \end{aligned} \quad (2-38)$$

$A_R(d)$ et $A_S(d)$ sont des fonctions, entre autres, des déphasages Φ_n et Φ_α . A un instant donné pendant le décalage, lorsque les franges ont été déphasées de $\varphi(t)$ par rapport au réseau, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \Phi_n &= \varphi_n + \varphi(t) \\ \Phi_\alpha &= \varphi_\alpha + \varphi(t) \end{aligned} \quad (2-39)$$

où φ_n et φ_α sont les déphasages des réseaux d'indice et d'absorption par rapport aux franges en l'absence de décalage, c'est-à-dire deux des paramètres du réseau que l'on recherche. Nous avons vu que les ondes transmises $A_R'(d)$ et $A_S'(d)$ sont indépendantes de φ , alors que les ondes diffractées $A_R^d(d)$ et $A_S^d(d)$ sont respectivement proportionnelles à $e^{i\varphi}$ et $e^{-i\varphi}$ (voir les relations (2-19) et (2-20)).

Il est donc facile de calculer les intensités de sortie I_R et I_S , qui sont sinusoïdales par rapport à φ , et d'en déduire les paramètres a_R , b_R , c_R , a_S , b_S , c_S en fonction de A_R , A_S , n_1 , α_1 , φ_n , φ_α .

Pour cela, on peut définir à l'aide des relations (2-19), (2-20) et (2-23) à (2-25) les amplitudes normalisées transmises T_R et T_S par $A_R'(d) = T_R A_R$ et $A_S'(d) = T_S A_S$, et de la même façon les amplitudes normalisées diffractées D_R et D_S par $A_R^d(d) = D_R A_R e^{i\varphi}$ et $A_S^d(d) = D_S A_S e^{-i\varphi}$, ce qui permet de calculer :

$$\begin{aligned} a_R &= A_R^2 |T_R|^2 + A_S^2 |D_S|^2 & a_S &= A_S^2 |T_S|^2 + A_R^2 |D_R|^2 \\ b_R &= A_R A_S T_R^* D_S + c.c. & b_S &= A_R A_S T_S^* D_R + c.c. \\ c_R &= -i A_R A_S T_R^* D_S + c.c. & c_S &= i A_R A_S T_S^* D_R + c.c. \end{aligned} \quad (2-40)$$

Ces six paramètres définissent complètement l'évolution des intensités des faisceaux en sortie du réseau, pendant le décalage des franges.

Problème inverse : détermination des paramètres du réseau en fonction des coefficients a_R , b_R , c_R , a_S , b_S , c_S .

Dans l'expérience, on a accès aux paramètres a_R , b_R , c_R , a_S , b_S , c_S . Il reste maintenant à inverser les relations (2-40) afin d'en déduire A_R , A_S , n_1 , α_1 , φ_n , φ_α . Nous avons distingué deux cas.

Premier cas : réseau non incliné

Si les angles d'incidence des faisceaux sont symétriques, les expressions (2-40) s'écrivent de manière simplifiée et peuvent être inversées de façon analytique [Kahmann 93]. De plus, l'absorption moyenne α_0 n'intervient pas dans la détermination des paramètres du réseau car toutes les ondes transmises et diffractées sont atténuées de la même façon (voir relations). Il est donc inutile de la mesurer. Cependant, dans l'analyse de [Kahmann 93], la relation (30) impose au déphasage φ_n d'être compris entre $-\pi/2$ et $\pi/2$:

$$\varphi_n = \frac{1}{2i} \ln \left[\frac{(b_R - ic_R) \kappa^S A_R(0) A_S^*(0)}{(b_S + ic_S) \kappa^R A_S(0) A_R^*(0)} \right]$$

Nous l'avons modifiée pour tenir compte des variations possibles de φ_n entre $-\pi$ et π :

$$\varphi_n = -i \ln \left[(c_S + ib_S) / (2 \cos v^* \sin v A_R(0) A_S(0) \sqrt{\kappa_R / \kappa_S}) \right]$$

Pour ces réseaux écrits en incidences symétriques, la solution au problème de l'inversion n'est pas unique. Pour une épaisseur d'échantillon et une longueur d'onde données, il existe une infinité de réseaux qui donnent exactement la même amplitude diffractée, comme on peut le voir facilement sur l'expression (2-27) dans le cas d'un réseau d'indice pur. Parmi ces réseaux, le programme informatique de traitement des données sélectionne toujours celui dont la modulation est la plus faible. Par exemple, pour un réseau d'indice pur, le paramètre v calculé par le programme, noté v_{calc} , est la solution de l'équation $2v_{calc} = \arcsin(\pm |\sin 2v_{réel}|)$ dont le sinus est positif ($v_{réel}$ est le véritable paramètre v du réseau).

Mais sur une seule mesure, on n'a aucun moyen de savoir si cette solution est la bonne. En théorie, il y a une indétermination. En pratique, il s'agit d'un faux problème si l'on parvient à mesurer la cinétique de construction des réseaux. Dans ce cas, on sait que la modulation du réseau varie de façon continue à partir de zéro. La figure 2-2 représente la solution de l'équation en v_{calc} ci-dessus calculée par le programme et l'évolution correspondante du paramètre n_1^{calc} , si la modulation réelle du réseau $n_1^{réel}$ varie linéairement au cours du temps. Les solutions réelle et calculée coïncident si v est inférieur à $\pi/4$, donc pour une efficacité inférieure à 50%. Si on mesure dans une expérience ce type d'évolution temporelle pour l'amplitude, cela indique probablement la présence d'un réseau très efficace. On peut alors, en principe, "déplier" la courbe obtenue pour reconstituer la véritable cinétique du réseau.

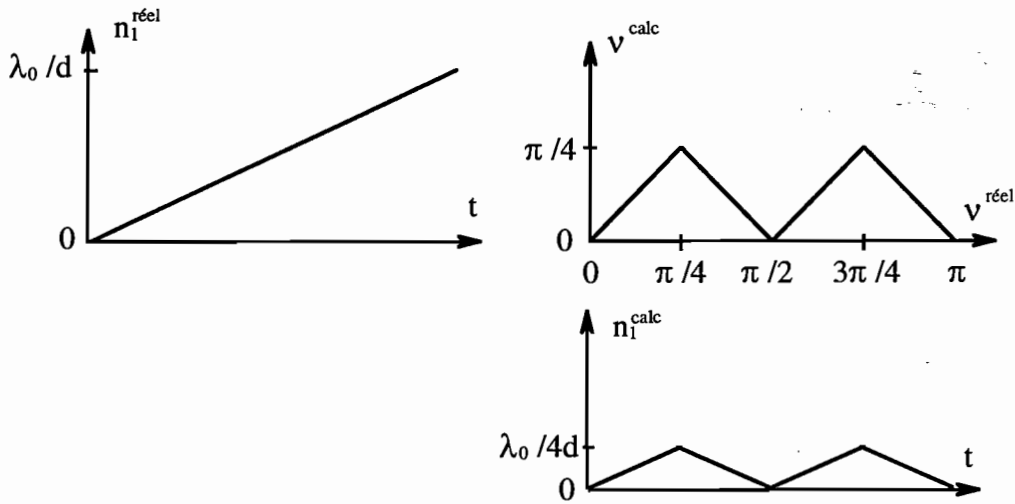


Figure 2-2 : Solution n_1^{calc} calculée lors du traitement, pour une évolution de $n_1^{\text{réel}}$ linéaire au cours du temps

Second cas : réseau incliné

Si les angles d'incidence des faisceaux ne sont pas symétriques, il n'est plus possible de procéder à une inversion analytique. Nous avons mis au point une technique numérique par itération, utilisant un algorithme de Levenberg-Marquardt, pour ajuster les signaux de sortie (parties continues et oscillations) exprimés par (2-40), avec les paramètres $A_R(0)$, $A_S(0)$, n_1 , α_1 , φ_n , φ_α . Ici, la donnée de l'absorption moyenne α_0 est nécessaire car elle intervient de façon différente sur les deux faisceaux, ainsi que l'indice moyen n_0 pour calculer la valeur des angles internes. Il s'avère que les $A_R(0)$, $A_S(0)$, n_1 , α_1 , φ_n , φ_α calculés analytiquement pour un réseau en incidences symétriques sont des valeurs initiales adaptées à cet ajustement. Les valeurs finales s'écartent de façon significative des valeurs initiales dans le cas de réseaux très inclinés, ce qui justifie d'avoir développé cette méthode de traitement pour les réseaux inclinés.

Nous donnons simplement l'exemple d'un réseau mixte de paramètres $n_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_1 = 4 \text{ cm}^{-1}$, $\varphi_n = -160^\circ$, $\varphi_\alpha = 110^\circ$, écrit par des faisceaux d'angles d'incidence externes $\theta_1 = 60^\circ$ et $\theta_2 = 30^\circ$ à $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$, dans un matériau d'indice $n_0 = 1,6$ et d'absorption $\alpha_0 = 130 \text{ cm}^{-1}$, et d'épaisseur $d = 100 \text{ }\mu\text{m}$ (voir chapitre 5). L'efficacité de diffraction en intensité du réseau d'indice est donc 20 fois supérieure à celle du réseau d'absorption. A ce réseau sont associés des signaux de sortie. L'ajustement de ces signaux par le traitement en incidences non symétriques permet de retrouver les paramètres du réseau, alors que l'ajustement par le traitement en incidences symétriques donne le bon réseau d'indice et les bons déphasages, mais l'efficacité en intensité du réseau d'absorption est sous-évaluée de 43%.

Pour les faibles efficacités de diffraction, nous avons vu que les contributions d'indice et d'absorption s'ajoutent simplement au niveau des amplitudes diffractées (voir §1.2.d). De la

même manière, elles s'ajoutent simplement au niveau des oscillations d'intensité, sous réserve que le rapport des intensités incidentes soit petit devant l'efficacité de diffraction :

$$A_{R,S}(0) / A_{S,R}(0) \ll P \text{ et } A_{R,S}(0) / A_{S,R}(0) \ll A$$

Dans ces conditions, si $|v| \ll 1$ et $\xi \ll 1$, les intensités de sortie s'écrivent :

$$\begin{aligned} I_R(\varphi) &= A_R^2(0) e^{-\frac{2\alpha_0 d}{\cos \theta_R}} - A_R(0) A_S(0) e^{-\frac{2\alpha_0 d}{\cos \theta_R}} \sqrt{\frac{\cos \theta_R}{\cos \theta_S}} (2P \sin(\varphi_n + \varphi) + 2A \cos(\varphi_\alpha + \varphi)) \\ I_S(\varphi) &= A_S^2(0) e^{-\frac{2\alpha_0 d}{\cos \theta_S}} - A_R(0) A_S(0) e^{-\frac{2\alpha_0 d}{\cos \theta_S}} \sqrt{\frac{\cos \theta_S}{\cos \theta_R}} (-2P \sin(\varphi_n + \varphi) + 2A \cos(\varphi_\alpha + \varphi)) \end{aligned} \quad (2-41)$$

où P et A sont les amplitudes de diffraction normalisées (2-36).

Il peut alors paraître utile d'effectuer le traitement sur la somme et la différence des oscillations, car dans la somme n'intervient que le réseau d'absorption, et dans la différence n'intervient que le réseau d'indice, à condition toutefois que les faisceaux soient d'incidences symétriques, ou légèrement dissymétriques et avec des coefficients de réflexion sur l'échantillon très proches. On obtient des solutions analytiques pour calculer les paramètres des réseaux, en incidences symétriques [Sutter 92] et même non symétriques [Walsh 92]. En réalité, cette méthode par somme et différence ne simplifie pas le traitement ; c'est une simple commodité d'écriture. Elle pourrait présenter l'avantage de faire disparaître les bruits identiques sur les deux voies, comme les fluctuations d'intensité du laser, dans la différence des signaux [Gerhtz 87]. Nous verrons cependant qu'il existe des bruits différents sur les deux voies, et nettement plus préjudiciables.

1.3. Considérations sur le cas des réseaux minces

Il existe un autre régime de diffraction pour lequel il est facile de calculer les amplitudes des ordres diffractés par un réseau, il s'agit du régime de Raman-Nath dit régime des réseaux minces. Par analogie avec notre analyse en régime de Bragg, nous considérons un réseau pouvant contenir des contributions de phase et d'amplitude de déphasages quelconques, écrit par des faisceaux d'incidences non symétriques, et nous tenons compte de l'absorption moyenne. Pour simplifier, le milieu est isotrope.

La façon classique de traiter ce problème, en régime de Raman-Nath, s'inscrit dans le cadre de l'optique de Fourier [Goodman 68] et utilise la notion de transmittance. Nous allons montrer que cette méthode n'est pas adaptée pour les réseaux inclinés. Pour résoudre le problème, nous reviendrons à la méthode originale utilisée par Raman et Nath [Raman 35 et 36].

Soient x et y des coordonnées dans le plan du réseau (plan parallèle aux surfaces). La transmittance $t(x, y)$ du réseau est définie par $t(x, y) = E(d) / E(0)$, où $E(0)$ et $E(d)$ sont les amplitudes complexes des champs électriques des ondes dans les plans d'entrée et de sortie du

réseau. Les amplitudes des ondes diffractées à l'infini sont alors proportionnelles à la transformée de Fourier de $E(d)$. En optique de Fourier, la transmittance est considérée comme une caractéristique de l'objet diffractant [Goodman 68], elle ne dépend pas de l'onde incidente. On peut considérer l'objet diffractant comme un filtre linéaire.

Cette approche est souvent utilisée pour calculer la diffraction sur des réseaux minces d'amplitude ou de phase [Goodman 68]. Par exemple, la transmittance d'un réseau de phase sinusoïdal, dont l'amplitude du déphasage est φ_0 , est $t(x) = e^{-i\varphi_0 \cos(Kx)}$. Par transformée de Fourier, on obtient les amplitudes diffractées ; pour ce réseau, l'intensité de l'ordre numéro n est proportionnelle à $J_n^2(2\nu)$ où $\nu = \varphi_0 / 2$.

La question se pose de savoir comment évaluer le déphasage φ_0 en pratique. Pour cela, on calcule la transmittance en écrivant la propagation de l'onde (absorption et / ou chemin optique) sans prendre en compte la diffraction à l'intérieur de la couche. En d'autres termes, on calcule le chemin optique (qui donne la phase de l'onde en sortie) et l'atténuation (qui donne le module de l'amplitude) d'un rayon dont la direction est celle de l'onde incidente. Cela suppose que les efficacités de diffraction sont faibles. C'est la méthode utilisée dans la première publication sur le sujet [Raman 35] pour traiter des réseaux de phase pure.

Rappelons ici le résultat obtenu par cette méthode pour des réseaux de phase, dont les traits sont perpendiculaires aux interfaces, éclairés en incidence oblique [Raman 36] (figure 2-3). Ce résultat servira de point de départ des calculs ultérieurs.

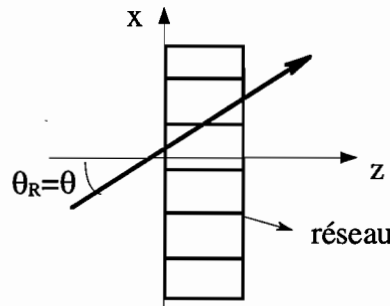


Figure 2-3 : Faisceau incident sur un réseau non incliné. θ_R et θ sont les angles internes (on ne tient pas compte de la réfraction sur cette figure)

Avec une onde plane dont l'angle d'incidence interne est θ , la transmittance d'un réseau d'indice est :

$$t(x) = e^{-\frac{2i\pi n_0 d}{\lambda_0 \cos \theta}} e^{-\frac{2i\pi n_1 d}{\lambda_0 \cos \theta} \frac{\sin(\pi d \theta / \Lambda)}{\pi d \theta / \Lambda} \cos(Kx)}, \quad (2-42)$$

en utilisant les mêmes notations que dans le paragraphe précédent. On trouve alors l'intensité de l'ordre numéro n proportionnelle à $J_n^2(2\nu)$ où $\nu = \frac{\pi n_1 d}{\lambda_0 \cos \theta} \frac{\sin(\pi d \theta / \Lambda)}{\pi d \theta / \Lambda}$.

Cette expression est valable quelle que soit la valeur de l'angle d'incidence θ . Le terme $\sin(\pi d \sin \theta / \Lambda) / (\pi d \sin \theta / \Lambda)$ peut s'annuler, ce qui traduit le fait que les ordres diffractés (sauf l'ordre 0) disparaissent pour certaines valeurs de θ , lorsque les rayons traversent plusieurs traits du réseau et voient tous le même chemin optique [Raman 36]. Dans la référence [Gaylord 81] sont exposés des critères concernant la validité des expressions usuellement obtenues en régime de Raman-Nath (toujours pour des réseaux d'indice non inclinés). On retiendra en particulier que les intensités de tous les ordres sont décrites à mieux que 1% près par les expressions simplifiées obtenues en régime de Raman-Nath, sous réserve que $Q \gamma = \frac{2\pi^2 d^2}{\Lambda^2 \cos \theta} \frac{n_1}{n_0} \leq 1$ [Gaylord 81]. (2-43)

Cependant, lorsque deux ondes planes éclairent le matériau avec des angles d'incidence non symétriques, on voit d'après la formule précédente que la transmittance est différente suivant l'onde considérée, à cause du facteur d'obliquité et du terme en sinus cardinal. Nous en concluons que dans cette configuration, la transmittance n'est pas une caractéristique de l'objet diffractant, tant que l'on ne fait pas d'hypothèse sur les angles. Le système n'est plus un filtre linéaire.

Le spectre diffracté ne peut donc pas être déduit du spectre incident par une simple convolution avec la transformée de Fourier de la transmittance de l'objet. En toute rigueur, on ne peut donc pas utiliser l'approche de l'optique de Fourier. On peut néanmoins mener à bien le calcul du champ diffracté par le réseau, en superposant les solutions obtenues pour chacune des ondes incidentes, avec des transmittances différentes.

Venons-en à la configuration étudiée ici, avec un réseau incliné (figure 2-4). Les ondes de lecture R et S ont des angles d'incidence (internes) θ_R et θ_S , des vecteurs d'onde $\vec{k}_R$ et $\vec{k}_S$ dans le matériau. Le demi-angle entre les faisceaux est noté θ ($\theta = (\theta_R - \theta_S) / 2$). Comme les faisceaux de lecture sont aussi les faisceaux d'écriture, les traits du réseau inscrit sont dans la direction de la bissectrice des faisceaux incidents.

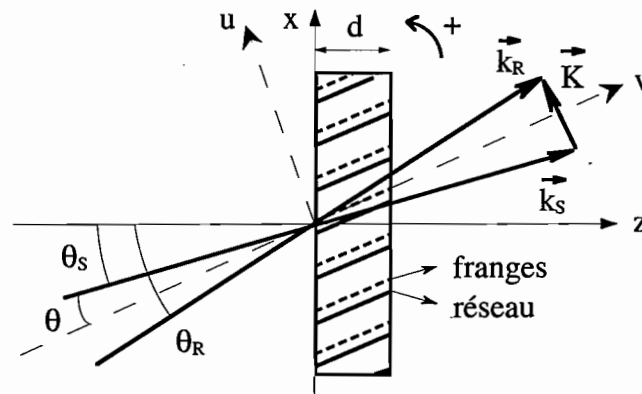


Figure 2-4 : Géométrie étudiée en régime de Raman-Nath.

Dans le plan d'entrée du matériau (juste après la première interface), l'amplitude E_i du champ optique est la somme des amplitudes E_R et E_S des deux ondes incidentes :

$$E(0) = E_R(0) + E_S(0) = A_R e^{i(\omega t - \vec{k}_R \vec{r})} + A_S e^{i(\omega t - \vec{k}_S \vec{r})} \text{ avec } \vec{r} = (x, y, 0) \quad (2-44)$$

On peut prendre les amplitudes A_R et A_S réelles, en choisissant l'origine du repère (x, z) en un point où les deux ondes sont en phase.

Il s'avère que les calculs sont plus simples dans le repère (u, v) où u est la direction de la bissectrice des faisceaux incidents et v est la direction perpendiculaire. En procédant de façon similaire à [Raman 36], on peut calculer la transmittance t_R du réseau incliné pour une onde R inclinée d'un angle θ_R incidente en un point de coordonnée u dans le plan d'entrée du matériau (figure 2-5) :

$$t_R(u) = e^{-i \frac{2\pi}{\lambda_0} \left[n_0 + n_1 \frac{\sin \rho_R}{\rho_R} \cos(Ku + \rho_R + \phi_R) \right] \frac{d}{\cos \theta_R}} e^{-i \left[\alpha_0 + \alpha_1 \frac{\sin \rho_R}{\rho_R} \cos(Ku + \rho_R + \phi_R) \right] \frac{d}{\cos \theta_R}} \quad (2-45)$$

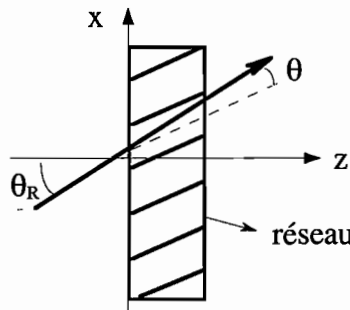


Figure 2-5 : Faisceau incident sur un réseau incliné. θ_R et θ sont les angles internes.

Pour améliorer la lisibilité des calculs, nous avons adopté la notation suivante :

$$\rho_R = \frac{\pi d \sin \theta}{\Lambda \cos \theta_R} \quad (2-46)$$

On peut écrire une définition semblable pour la transmittance t_S d'une onde S incidente en un point de coordonnée u dans le plan d'entrée du matériau.

Calculons l'amplitude $E(u_d)$ du champ optique en un point de coordonnée u_d dans le plan de sortie du matériau.

En ce point, le champ provient de l'addition cohérente du champ issu du faisceau R (incident sur le matériau en un point de coordonnée u_{0R}) et du champ issu du faisceau S (incident sur le matériau en un point de coordonnée u_{0S} , voir figure 2-6).

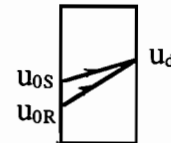


Figure 2-6 : Rayons utiles pour le calcul du champ en sortie, et coordonnées u associées

$$E(u_d) = E_R(u_{0R})t_R(u_{0R}) + E_S(u_{0S})t_S(u_{0S}) \quad (2-47)$$

Pour la suite des calculs, il est commode de développer les exponentielles sous forme des fonctions de Bessel J_n et les fonctions de Bessel modifiées I_n [Handbook of mathematical functions] :

$$\begin{aligned}
 E(u_d) &= A_R e^{i(\omega t - k \sin \theta_{u_{0R}} - k \cos \theta_{v_{0R}})} \\
 &\cdot e^{-i \frac{2\pi}{\lambda_0} \frac{d}{\cos \theta_R}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n \left(-\frac{kn_1 \sin \rho_R d}{\rho_R \cos \theta_R} \right) e^{inKu_{0R} + in(\rho_R + \Phi_n)} e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos \theta_R}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} I_n \left(-\frac{\alpha_1 \sin \rho_R d}{\rho_R \cos \theta_R} \right) e^{inKu_{0R} + in(\rho_R + \Phi_n)} \\
 &+ A_S e^{i(\omega t + k \sin \theta_{u_{0S}} - k \cos \theta_{v_{0S}})} \\
 &\cdot e^{-i \frac{2\pi}{\lambda_0} \frac{d}{\cos \theta_S}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n \left(-\frac{kn_1 \sin \rho_S d}{\rho_S \cos \theta_S} \right) e^{inKu_{0S} + in(\rho_S + \Phi_n)} e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos \theta_S}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} I_n \left(-\frac{\alpha_1 \sin \rho_S d}{\rho_S \cos \theta_S} \right) e^{inKu_{0S} + in(\rho_S + \Phi_n)}
 \end{aligned} \quad (2-48)$$

Comme les efficacités de diffraction sont faibles, on ne conserve que les termes d'ordre 0, 1 et -1. En utilisant les développements limités des fonctions de Bessel :

$$J_{-n}(x) = J_n(-x) = (-1)^n J_n(x), \quad I_{-n}(x) = I_n(-x) = (-1)^n I_n(x) \quad (2-49)$$

$$J_0(x) \approx 1 \text{ et } J_1(x) \approx \frac{x}{2} \text{ si } x \approx 0$$

et en remarquant que $e^{i(\omega t - k \sin \theta_{u_{0R,S}} - k \cos \theta_{v_{0R,S}})} e^{-ikd/\cos \theta_{R,S}} = e^{i(\omega t - k \sin \theta_{u_d} - k \cos \theta_{v_d})}$, on trouve les amplitudes $A_R(d)$ et $A_S(d)$ qui se propagent dans les directions R et S après l'échantillon :

$$A_R(d) = A_R e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos \theta_R}} - A_S e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos \theta_S}} \sqrt{\frac{\cos \theta_S}{\cos \theta_R}} (iP_S e^{-i\Phi_n} + A_S e^{-i\Phi_n}) e^{-i\rho_S} \quad (2-50)$$

$$A_S(d) = A_S e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos \theta_S}} - A_R e^{-\frac{\alpha_0 d}{\cos \theta_R}} \sqrt{\frac{\cos \theta_R}{\cos \theta_S}} (iP_R e^{i\Phi_n} + A_R e^{i\Phi_n}) e^{i\rho_R} \quad (2-51)$$

où les quantités :

$$P_{R,S} = \frac{\pi n_1 d \sin \rho_{R,S}}{\rho_{R,S} \lambda_0 \sqrt{\cos \theta_R \cos \theta_S}} \text{ et } A_{R,S} = \frac{\alpha_1 d \sin \rho_{R,S}}{2 \rho_{R,S} \sqrt{\cos \theta_R \cos \theta_S}} \quad (2-52)$$

sont les efficacités de diffraction en amplitude des réseaux d'indice et d'absorption, en régime de Raman-Nath.

Ces expressions permettent de calculer les oscillations des intensités de sortie lorsque l'on fait varier les déphasages Φ_n et Φ_α . En général, P_R et P_S ont des valeurs différentes. Il en est de même pour ρ_R et ρ_S . De ce fait, pour un réseau d'indice pur, les oscillations n'ont pas la même amplitude et ne sont pas en opposition de phase. Pour un réseau d'absorption, elles n'ont pas la même amplitude et ne sont pas en phase. Cela devient vrai si les incidences des faisceaux sont symétriques. Selon ce modèle, même dans ce cas, les oscillations sont déphasées par rapport aux signaux tels qu'on les attend, décrits dans le chapitre 1, §5.4 : par exemple, un réseau d'indice pur déphasé de $\pm\pi/2$ ne donnerait pas des oscillations débutant à partir d'un extremum.

C'est seulement si $\rho_{R,S} \ll 1$ que les résultats deviennent conformes aux attentes ; l'expression de l'amplitude diffractée est alors identique à celle du régime de Bragg pour les réseaux de faible efficacité. A première vue, cela peut paraître paradoxal car il y a deux ordres diffractés en régime de Raman-Nath, au lieu d'un seul en régime de Bragg. On a dans ce cas $P_R = P_S = P$ et $A_R = A_S = A$ (même définition que (2-36)). On peut facilement déduire de (2-48), en tenant compte de (2-49), les déphasages des différents ordres de diffraction présentés dans le chapitre 1, §2.

Dans le cas général ($\rho_{R,S}$ quelconque), la différence entre les deux modèles provient des hypothèses utilisées pour résoudre le problème en régime de Raman-Nath. Dans le paragraphe 1.4, nous allons voir que les expressions des amplitudes diffractées en régime de Bragg sont en réalité valables dans tous les régimes de diffraction, à partir du moment où l'efficacité est faible. Par conséquent, cette méthode de calcul en régime de Raman-Nath est approximative.

1.4. Considérations sur les réseaux de faible efficacité

Nous avons vu que suivant le régime de diffraction considéré, les expressions de l'amplitude diffractée dans l'ordre 1 diffèrent. Dans ce paragraphe, nous montrons que pour les réseaux de faible efficacité en milieu isotrope, l'expression obtenue en régime de Bragg est toujours valable, sans faire aucune hypothèse sur le régime de diffraction.

On pourrait dire, qualitativement, que si l'efficacité de diffraction est suffisamment faible, les ordres n avec $|n| \geq 2$ sont négligeables par rapport aux ordres $-1, 0$ et 1 .

Supposons donc que l'efficacité de diffraction du réseau soit faible. Le but est d'exprimer les ondes diffractées sur le réseau en milieu isotrope, issues d'une onde plane incidente. Nous repartons de l'équation de propagation (2-18) qui est toujours valable, quel que soit le régime de diffraction. Nous recherchons à présent des solutions sous forme d'une somme d'ondes de la forme suivante :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \dots + \vec{E}_n + \vec{E}_{-1} + \dots + \vec{E}_{-m} \quad (2-53)$$

$$\text{avec pour tout } i \text{ entre } -m \text{ et } n, \vec{E}_i(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left(A_i \vec{e}_i e^{i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} + c.c. \right) \text{ et } \vec{k}_0 - \vec{k}_i = i\vec{K} \quad (2-54)$$

m et n ne sont limités que par la géométrie de l'expérience. La direction $\vec{k}_0$ est celle de l'onde incidente. On supposera que l'amplitude dans cet ordre est beaucoup plus forte que les autres : $|A_0| \gg |A_1|, |A_2| \dots$ ce qui revient à dire que l'efficacité du réseau est faible.

On injecte (2-53) dans (2-18). En isolant les termes en $e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}, e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}}, e^{i\vec{k}_{-1} \cdot \vec{r}}$, on obtient les équations différentielles régissant l'évolution des 3 ordres susceptibles d'intervenir dans le mélange à deux ondes, les ordres 0, 1 et -1 :

$$\cos \theta_0 \frac{\partial A_0}{\partial z} = -\alpha_0 A_0 \quad (2-55)$$

$$\cos \theta_1 \frac{\partial A_1}{\partial z} = -i\kappa_1 A_0 - \alpha_1 A_1 \quad (2-56)$$

$$\cos \theta_{-1} \frac{\partial A_{-1}}{\partial z} = -i\kappa_{-1} A_0 - \alpha_{-1} A_{-1} \quad (2-57)$$

κ_1 et κ_{-1} sont les coefficients de couplage pour les ordres 1 et -1, donnés par les expressions de κ_R et κ_S en régime de Bragg (voir §1.2.c). α_0 , α_1 et α_{-1} sont les coefficients d'absorption des ordres 0, 1 et -1. En milieu isotrope, ces coefficients sont égaux, et décrits par l'une ou l'autre des expressions (2-17).

Comme prévu, l'ordre 0 n'est pas affecté par la diffraction : $A_0(d) = e^{-\alpha_0 d / \cos \theta_0} A_0$. Les ordres 1 et -1 obéissent aux mêmes équations que dans le régime de Bragg, et les conditions aux limites sont les mêmes. Par conséquent, on obtient les mêmes solutions avec comme hypothèse supplémentaire, une efficacité de diffraction faible ($\nu \ll 1$). Si de plus $\xi \ll 1$, alors :

$$A_1(d) = -i \frac{\kappa_1 d}{\cos \theta_1} e^{-\alpha d / \cos \theta} A_0 \quad (2-58)$$

$$A_{-1}(d) = -i \frac{\kappa_{-1} d}{\cos \theta_{-1}} e^{-\alpha d / \cos \theta} A_0 \quad (2-59)$$

avec $\alpha / \cos \theta = \alpha_0 / \cos \theta_0 \approx \alpha_1 / \cos \theta_1$

Les amplitudes des ces ordres diffractés sont donc identiques à celles du régime de Bragg lorsque l'efficacité est faible ($|\nu| \ll 1$) et $\xi \ll 1$.

2. Considérations sur les réseaux dynamiques (ou non uniformes)

Dans les paragraphes qui précèdent, quel que soit le régime de diffraction, nous avons toujours considéré des réseaux uniformes, c'est-à-dire que les "traits" des réseaux sont rectilignes, et l'amplitude des modulations photoinduites est constante dans l'épaisseur du matériau. Nous analysons ici les limites de cette approximation.

2.1. Origine qualitative des différents types de non-uniformité

La non uniformité d'un réseau peut revêtir plusieurs aspects. Si les ondes incidentes ne sont pas planes, l'efficacité du réseau inscrit varie spatialement. Prenons l'exemple d'un réseau écrit par des faisceaux gaussiens, dans un matériau qui répond de façon proportionnelle à l'intensité. Le profil non uniforme du réseau induit est schématisé sur la figure 2-7. Pour cette raison, comme nous utilisons des faisceaux gaussiens, nous prenons soin de ne détecter que le centre des faisceaux (voir chapitre 4, §2). Dans ces conditions, il revient approximativement au même de travailler directement avec des ondes planes.

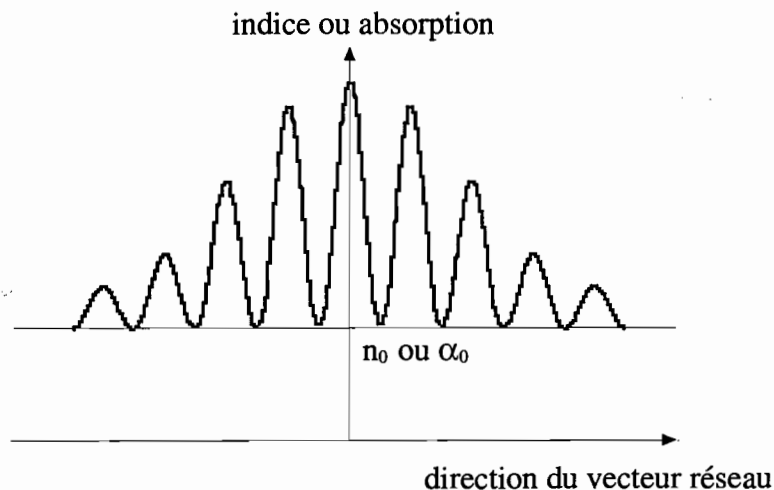


Figure 2-7 : Exemple d'un profil de réseau non uniforme inscrit par des faisceaux gaussiens dans un matériau dont la réponse est linéaire par rapport à l'illumination

Même avec des ondes incidentes planes, le réseau peut être non uniforme. Dans ce cas, il est bien invariant transversalement c'est-à-dire dans la direction du vecteur réseau, mais ses traits sont courbés, et l'efficacité varie dans l'épaisseur du matériau (suivant la direction parallèle aux franges). Nous rappelons ici qualitativement l'origine de ce phénomène dans le cas des matériaux photoréfractifs [Kukhtarev 79, Pauliat (1)]. La non uniformité intervient dès que la lecture et l'écriture du réseau ont lieu simultanément. Imaginons que l'on décompose par la pensée l'échantillon en N tranches. Les ondes qui émergent d'une tranche n donnée dans les directions R et S n'ont pas la même amplitude ni la même phase qu'à l'entrée, puisque les ondes diffractées pendant la traversée de la tranche n s'ajoutent aux ondes transmises. En général, le déphasage relatif et le rapport des amplitudes des ondes R et S ont donc varié par rapport à l'entrée. Or ces ondes en sortie de la tranche n sont les ondes incidentes de la tranche suivante $n+1$, dans laquelle elles inscrivent un réseau. Ce réseau est par conséquent décalé (courbure des franges) et son efficacité est différente par rapport au réseau dans la tranche n .

L'écriture dynamique conduit donc à un réseau non uniforme, caractérisé par deux effets, la courbure des franges et la variation de l'efficacité du réseau suivant l'épaisseur. Il va de soi que ce problème ne se pose qu'en régime de Bragg.

Avec ce raisonnement qualitatif, on peut comprendre intuitivement certains cas particuliers de non uniformité. On notera qu'ils ne dépendent pas du phénomène physique à l'origine du réseau.

Imaginons par exemple un réseau d'indice pur déphasé de $\pm\pi/2$. Dans toutes les tranches, les ondes diffractées sont en phase ou en opposition de phase par rapport aux ondes transmises. Il n'apparaît donc pas de courbure, mais l'efficacité du réseau varie dans l'épaisseur en raison du transfert d'énergie qui modifie le contraste des franges au fur et à mesure de la

propagation. C'est l'inverse pour un réseau d'absorption pure déphasé de $\pm\pi/2$. La figure 2-8 montre le sens de la courbure pour des réseaux d'indice dont le déphasage est légèrement différent de $\pm\pi/2$; la courbure augmente l'écart initial par rapport à $\pm\pi/2$.

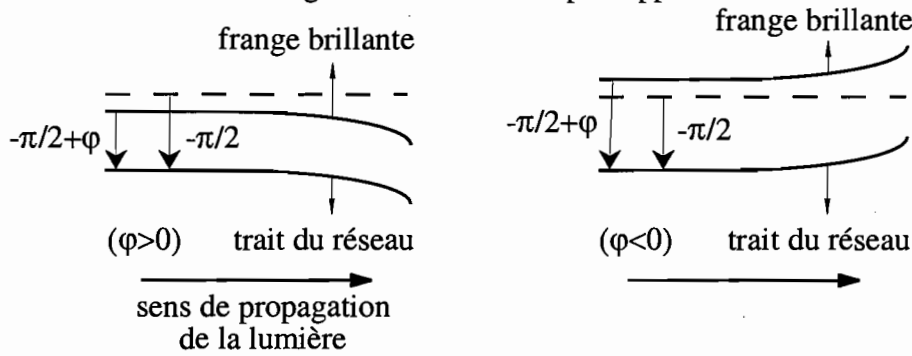


Figure 2-8 : Courbure des franges pour des réseaux d'indice de déphasage proche de $-\pi/2$.

En pointillés, position de la frange brillante si le déphasage valait exactement $-\pi/2$

Avec un réseau d'indice ou d'absorption pure déphasé de 0 ou π , si les intensités incidentes sont égales, il n'y a ni courbure, ni variation d'amplitude du réseau, car toute frange brillante (ou sombre) est un plan de symétrie.

Si l'efficacité de diffraction du réseau est très faible, les deux effets sont négligeables. D'autre part, ils sont plus faibles pour des faisceaux incidents égaux que pour des faisceaux de puissances très différentes.

2.2. Description mathématique de la non-uniformité

En toute généralité, la non uniformité des réseaux apparaît dès que les paramètres des réseaux, autrement dit les coefficients de couplage dans les équations (2-18), dépendent de l'amplitude relative ou du déphasage relatif des faisceaux incidents. Pour élaborer un modèle, il faut donner une expression analytique de cette dépendance.

Ces effets ont été largement étudiés pour décrire les réseaux photoréfractifs d'indice pur dans les cristaux inorganiques [Kukhtarev 79]. Dans ce modèle, les variations de la permittivité sont proportionnelles au taux de modulation complexe m , dans l'hypothèse des faibles modulations ($m \ll 1$). m est défini par l'amplitude normalisée de la modulation locale d'intensité : $I = (I_R + I_S)(1 + 0,5me^{i\vec{k}\vec{r}} + c.c.)$. En définissant les intensités par

$$I = \langle |\vec{E}|^2 \rangle = 0,5A_R A_R^*, \text{ on trouve } m = \frac{2A_R A_S^* \vec{e}_R \cdot \vec{e}_S^*}{A_R A_R^* + A_S A_S^*}. \text{ Or la courbure des franges est liée à}$$

l'évolution de la phase de m suivant l'épaisseur, et la variation de l'amplitude du réseau dans l'épaisseur du matériau provient des variations du module de m suite à l'échange d'énergie. Cette proportionnalité a pour conséquence immédiate que le déphasage des traits du réseau par rapport aux franges reste toujours constant dans le matériau, quelle que soit la forme des franges. Dans ce cas, les paramètres du réseau pertinents à évaluer sont le déphasage φ_n , et

l'amplitude Δn qui existerait si on avait $|m|=1$ partout dans le matériau, ou de façon équivalente les parties réelle $\gamma_R^r = \frac{4\pi\Delta n}{\lambda_0} \sin \varphi_n$ et imaginaire $\gamma_R^i = \frac{4\pi\Delta n}{\lambda_0} \cos \varphi_n$ du gain de couplage complexe, défini comme suit.

2.2.a. Définition du gain de couplage complexe

On considère un milieu isotrope où la permittivité optique varie proportionnellement à m . Dans l'écriture des équations de couplage (2-11), on peut mettre en évidence la proportionnalité de cette variation en posant :

$$\begin{aligned} [\varepsilon^r] &= m[\Delta\varepsilon^r] \\ [\varepsilon^i] &= m[\Delta\varepsilon^i] \end{aligned} \quad (2-60)$$

où $[\Delta\varepsilon^r]$ et $[\Delta\varepsilon^i]$ sont les variations des parties réelle et imaginaire de la permittivité obtenues si $m=1$. On définit alors les variations d'indice Δn et d'absorption $\Delta\alpha$, et les phases φ_n et φ_α obtenues pour $m=1$, comme dans les relations (2-12, 13, 15, 16), en substituant $[\Delta\varepsilon^r]$ et $[\Delta\varepsilon^i]$ à $[\varepsilon^r]$ et $[\varepsilon^i]$. Dans ces conditions, on peut écrire l'équation d'évolution de l'onde R ainsi :

$$\cos \theta_R \frac{\partial A_R}{\partial z} = -\frac{1}{4} \gamma_R m A_S - \alpha_{0R} A_R \quad (2-61)$$

$$\text{où} \quad \gamma_R = i \left(\frac{4\pi\Delta n}{\lambda_0} e^{-i\varphi_n} - 2i\Delta\alpha e^{-i\varphi_\alpha} \right) \quad (2-62)$$

est le gain complexe pour l'onde R. Remarquons que $\gamma_R = 4i\kappa_R$ si κ_R est le coefficient de couplage dans le cas $m=1$.

De façon similaire, on peut définir le gain de couplage complexe pour l'onde S :

$$\gamma_S = i \left(\frac{4\pi\Delta n}{\lambda_0} e^{i\varphi_n} - 2i\Delta\alpha e^{i\varphi_\alpha} \right) \quad (2-63)$$

Les parties réelles et imaginaires de ces gains de couplage complexes κ_R et κ_S sont les 4 paramètres qui caractérisent un réseau non uniforme, dans le cas d'une modulation de permittivité proportionnelle à m .

2.2.b. Définition du gain de couplage pour le transfert d'énergie

Nous généralisons ici la notion de gain de couplage photoréfractif habituellement défini dans les ouvrages traitant de cet effet [Pauliat (1)]. Cette grandeur est utilisée dans le paragraphe suivant, 2.3. Toujours dans le cas où $[\varepsilon^1]$ est proportionnelle à m , on peut facilement calculer l'équation d'évolution de l'intensité I_R :

$$\cos \theta_R \frac{\partial I_R}{\partial z} + \Gamma_R \frac{I_R I_S}{I_R + I_S} = 0 \quad (2-64)$$

où $\Gamma_R = \text{Re}(\gamma_R e_R e_S^*)$ est le gain de couplage (réel) qui caractérise le transfert d'énergie. L'origine de cette appellation apparaît clairement dans le cas où $I_R \ll I_S$. La solution de l'équation (2-64) s'écrit alors $I_R = I_R(0) e^{-\Gamma_R z / \cos \theta_R}$. Au facteur d'obliquité près, Γ_R est la constante caractéristique des variations de I_R lors de la traversée du matériau. A l'aide de (2-62), on peut expliciter Γ_R :

$$\Gamma_R = \frac{4\pi\Delta n}{\lambda_0} |\vec{e}_R \vec{e}_S^*| \sin(\varphi_n - \varphi_{\vec{e}_R \vec{e}_S^*}) + 2\Delta\alpha |\vec{e}_R \vec{e}_S^*| \cos(\varphi_\alpha - \varphi_{\vec{e}_R \vec{e}_S^*}) \quad (2-65)$$

où $\varphi_{\vec{e}_R \vec{e}_S^*}$ est la phase du nombre complexe $\vec{e}_R \vec{e}_S^*$.

Examinons à présent le cas particulier d'un réseau photoréfractif d'indice pur, pour faire le lien avec le gain de couplage photoréfractif. La variation de la permittivité est uniquement réelle, et provient de l'effet électro-optique, éventuellement accompagné d'un effet photo-élastique :

$$[\Delta\epsilon] = [\Delta\epsilon'] = -[\epsilon][\Delta\eta][\epsilon] \quad (2-66)$$

avec $[\Delta\eta] = [r^{tot}] \vec{E} \equiv ([r] + [p'] [\alpha]) \vec{K} / |K| E$ (voir partie 3).

$[r]$ est le tenseur électro-optique, $[p']$ le tenseur photo-élastique, $[\alpha]$ un tenseur caractéristique des déformations engendrées dans le matériau sous l'action du champ électrostatique $\vec{E}$ photoinduit par une figure d'interférences de modulation $m = 1$.

En utilisant l'expression de Δn , on retrouve alors l'expression du gain de couplage dans les matériaux photoréfractifs :

$$\Gamma_R = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_{0R} n_{0S}^2 |r_{eff}| |\vec{E}| |\vec{e}_R \vec{e}_S^*| \sin(\varphi_n - \varphi_{\vec{e}_R \vec{e}_S^*}) \quad (2-67)$$

$$\text{où } |r_{eff}| \text{ est le coefficient électro-optique effectif, } r_{eff} = \frac{\vec{e}_R^* [\epsilon] [r^{tot}] [\epsilon] \vec{e}_S}{n_{0R}^2 n_{0S}^2}. \quad (2-68)$$

2.3. Notre approche de la non-uniformité

On se reportera au chapitre 3 pour voir comment le problème de la non-uniformité des réseaux a été pris en compte dans l'analyse des signaux obtenus dans l'expérience de décalage des franges. Nous donnons ici notre point de vue.

Dans l'optique d'étudier des matériaux sujets à toutes sortes d'effets, nous avons choisi de ne pas formuler d'hypothèse concernant une éventuelle proportionnalité de la permittivité $[\epsilon']$ par rapport à m . Par conséquent, en l'absence de toute modélisation de la non-uniformité, nous avons choisi de ne pas la prendre en compte. Cette hypothèse consiste à n'étudier que les réseaux, heureusement courants, qui induisent des courbures de franges ou des variations du contraste des franges négligeables.

Nous allons donner les conditions approximatives de validité de cette hypothèse. Pour cela, il est d'abord nécessaire de répondre à la question suivante : quelles sont les conséquences de la non-uniformité des réseaux sur les oscillations dans la technique de décalage des réseaux ?

En poursuivant les calculs de la référence [Hofmeister 93], on voit que les oscillations restent sinusoïdales par rapport au déphasage introduit, quelle que soit l'importance de la non-uniformité.

La non-uniformité a cependant une influence sur l'amplitude et le déphasage de ces oscillations. Nous illustrons ce point sur l'exemple d'un réseau d'indice pur, écrit par des faisceaux d'incidences symétriques, de puissances égales avec des polarisations rectilignes ; on suppose également que le couplage d'ondes est faible, et que la variation d'indice est proportionnelle au taux de modulation $m(=1)$. Le but est de déterminer à partir de quelle valeur Δn de l'amplitude du réseau, la non-uniformité introduit sur les résultats une erreur non négligeable par rapport à un réseau uniforme. Nous allons considérer successivement les effets de la courbure en omettant la chute de contraste, puis l'inverse.

- évaluation de la courbure des franges :

A partir des équations de couplage, on déduit la variation $\Delta\varphi(z)$ du déphasage entre les deux ondes suivant la coordonnée z dans l'épaisseur du matériau :

$$\Delta\varphi(z) \approx \frac{\Gamma^2 z^2}{4tg\varphi_n} \quad (2-69)$$

$\Delta\varphi(z)$ n'est autre que la phase du taux de modulation $m(z)$. A la distance z de la face d'entrée, les franges sont localement inclinées d'un angle $\Delta\theta(z) = 1/K \cdot d\varphi(z)/dz$ par rapport à l'axe z . Comme la courbure est faible, on assimile, en première approximation, le réseau non-uniforme avec ses franges courbées par un réseau uniforme avec des franges (droites) légèrement inclinées par rapport à l'angle de Bragg, d'un angle $\Delta\theta$ correspondant à l'inclinaison des traits du réseau au milieu du matériau, $\Delta\theta = \Delta\theta(d/2)$.

Pour ce réseau uniforme, on sait calculer [Kogelnik 69] le déphasage ξ hors Bragg introduit sur les ondes diffractées, avec un signe positif sur une voie et négatif sur l'autre :

$$\xi = \frac{Kd}{2} \Delta\theta = \frac{\Gamma^2 d^2}{8tg\varphi_n} \quad (2-70)$$

Ce déphasage ξ modifie la phase et l'amplitude des oscillations d'intensité en sortie du matériau. Au niveau des paramètres du réseau, un déphasage additionnel de ξ s'ajoute au déphasage φ_n du réseau qui existerait en l'absence de courbure, et l'amplitude diffractée est amoindrie. Pour une courbure de franges donnée, le déphasage additionnel apparaît beaucoup plus vite que la chute de l'amplitude. La courbure introduit donc essentiellement une erreur de ξ sur le déphasage du réseau. On considèrera que la courbure des franges a des effets négligeables si ξ est inférieur à la précision de la mesure, soit 1 à 2° dans le meilleur des cas. Compte tenu de l'expression du gain de couplage Γ (2-65), cette condition s'écrit :

$$\xi = \frac{2(\pi\Delta nd)^2 \sin \varphi \cos \varphi}{\lambda_0^2} < 1 \text{ ou } 2^\circ \quad (2-71)$$

Le signe de ξ est cohérent avec le sens de la courbure représenté sur la figure 2-9. Cette erreur commise sur le déphasage, en supposant dans le traitement que le réseau est uniforme alors qu'il ne l'est pas, a été estimée numériquement dans une autre étude [Frejlich 94], pour des réseaux d'indice pur, avec des faisceaux d'incidences symétriques, de même polarisation, avec m quelconque. Dans le cas $m = 1$ que nous avons considéré, ξ est environ 3 fois plus faible par rapport à notre évaluation (2-71). Cette différence provient de la simplicité de notre approximation. Au vu des résultats numériques de [Frejlich 94], on peut dire a posteriori qu'il aurait fallu choisir $\Delta\theta = \Delta\theta(0,3 d)$ au lieu de $\Delta\theta(0,5 d)$, c'est-à-dire faire l'approximation d'un réseau uniforme et incliné de l'angle de courbure des franges à un tiers de l'épaisseur de l'échantillon, et non à la moitié.

- évaluation de la variation de l'amplitude du réseau :

Pour ce même réseau d'indice avec les mêmes hypothèses, on peut déduire des équations de couplage l'évolution du module $|m(z)|$ du taux de modulation dans l'épaisseur :

$$|m(z)| \approx |\vec{e}_R \cdot \vec{e}_S| \left(1 - \frac{\Gamma^2 z^2}{4} \right) \quad (2-72)$$

Le dernier facteur rend compte de la chute du contraste du réseau. Il s'agit maintenant d'évaluer quelle est l'influence de cette chute sur l'amplitude diffractée. On assimile, en première approximation, le réseau non-uniforme de contraste spatialement variable par un réseau uniforme de contraste constant en module, égal à $|m(d/2)|$. Par rapport au réseau uniforme, cela introduit une erreur relative sur l'amplitude du réseau :

$$\frac{d(\Delta n)}{\Delta n} = \frac{\Gamma^2 d^2}{16} \quad (2-73)$$

On considèrera que la chute de la modulation du réseau dans l'épaisseur a des effets négligeables si l'erreur relative sur Δn est inférieure à la précision de la mesure, soit quelques % dans le meilleur des cas. Compte tenu de l'expression du gain de couplage Γ (2-65), cette condition s'écrit :

$$\left(\frac{\pi\Delta nd \sin \varphi_n}{\lambda_0} \right)^2 < \text{quelques \%} \quad (2-74)$$

La technique des réseaux mobiles permet de mesurer directement Δn et φ_n . Il sera donc possible a posteriori de vérifier si les deux conditions (2-71) et (2-74) sont remplies, c'est-à-dire s'il est légitime de ne pas prendre en compte la non-uniformité du réseau. On pourrait facilement établir des conditions équivalentes pour un réseau d'absorption pure.

Chapitre 3 :

Historique et étude comparative des techniques de réseaux mobiles

Chapitre 3 : Historique et étude comparative des techniques de réseaux mobiles

On peut classer les techniques de réseaux mobiles répertoriées dans la littérature dans deux catégories, selon la forme temporelle du décalage.

1. La méthode rampe

Dans cette méthode, le décalage relatif des franges et du réseau est linéaire au cours du temps et de grande amplitude. C'est celle que nous avons choisie. C'est également la première mise en oeuvre historiquement [Kondilenko 79].

Ces auteurs ont fait l'hypothèse que seul un réseau de phase pure était présent dans leur matériau (gélatine dichromatée et cristal photoréfractif LiNbO_3). D'autre part, ils se sont uniquement intéressés au déphasage de ce réseau par rapport aux franges (*un seul paramètre mesuré*). Il suffit alors de détecter l'intensité sur une seule voie et le déphasage est déterminé par la phase de cette oscillation (chapitre 1, §5.2). Il est nécessaire de mesurer 3 paramètres sur l'une des voies, les intensités initiale, maximale et minimale obtenues lors du décalage. Avec la même méthode, Grunnet-Jepsen et al [Gr-Jeps 98 (1)] étudient le déphasage du réseau d'indice photoréfractif écrit avec des faisceaux d'incidences non symétriques dans un polymère.

Cette approche est valable dans la mesure où on a un moyen de vérifier l'hypothèse "réseau de phase pure". On pourrait par exemple comparer les oscillations sur les deux voies.

On obtiendra plus d'informations sur le réseau en mesurant davantage de paramètres. Par exemple, on pourrait déduire le déphasage et l'amplitude d'un réseau d'indice pur (2 *paramètres mesurés*) à partir de l'amplitude et de la phase des oscillations sur une voie, et des deux intensités incidentes. En mesurant les amplitudes et les phases des oscillations sur les deux voies et les deux intensités incidentes, on accède à l'amplitude et au déphasage des réseaux d'indice et d'absorption (4 *paramètres mesurés*), comme ci-dessous.

La question se pose de savoir *comment mesurer les intensités incidentes*. On peut les mesurer avant de débiter l'expérience directement à l'aide d'un puissancemètre, au prix d'une calibration délicate du puissancemètre. On peut aussi les mesurer avec les photodiodes qui détectent les faisceaux de sortie, avant de mettre en place l'échantillon. On peut également détecter successivement les deux faisceaux avec l'échantillon en place (voir [Wang 99] sur un polymère photoréfractif). Ces techniques sont directes, mais imprécises si l'intensité du laser évolue au cours du temps.

Si les niveaux continus sont mesurés sur chaque voie juste avant les oscillations, les intensités incidentes sont évaluées de manière indirecte mais à l'instant de chaque décalage. C'est ainsi que procèdent Sutter et al. [Sutter 90], pour des intensités incidentes égales et des

réseaux de faible efficacité inscrits en incidences symétriques, dans des cristaux organiques photoréfractifs. Cette analyse a été facilement étendue au cas des incidences non symétriques dans un polymère photoréfractif [Walsh 92]. Ces analyses concernent uniquement les réseaux de faible efficacité. Dans ces deux cas, la pratique a été de travailler sur la somme et la différence des oscillations de sortie plutôt que sur les oscillations directement. Les effets des réseaux d'indice et d'absorption se trouvent ainsi découplés mais l'intérêt est simplement esthétique, car il est possible d'extraire les 4 *paramètres des réseaux* de l'une ou l'autre façon.

Kahmann a proposé une méthode d'analyse de la méthode rampe pour des réseaux uniformes mixtes *d'efficacité quelconque*, en incidences symétriques, et en mesurant aussi les niveaux continus avant chaque décalage [Kahmann 93].

Mais avec de fortes efficacités, les résultats peuvent être faussés par la *non uniformité des réseaux* (chapitre 2, §2). On peut envisager ce problème de plusieurs façons : soit on le prend en compte, soit on le néglige (chapitre 2, §2.3) auquel cas il est souhaitable de donner les limites de cette approximation. Dans le premier cas de figure, l'analyse devient plus ardue que pour des réseaux uniformes et nécessite d'effectuer certaines hypothèses sur les réseaux, à commencer par l'amplitude du réseau proportionnelle au taux de modulation local des franges, m (chapitre 2, §2.2).

La première publication sur la méthode rampe [Kondilenko 79] établit des expressions analytiques des oscillations pour un réseau dynamique d'indice pur en incidences symétriques, mais l'analyse n'est pas poursuivie davantage puisqu'il n'y a pas de non uniformité dans l'échantillon de LiNbO_3 étudié. Avec les mêmes hypothèses sur le réseau, Hofmeister et al. [Hofmeister 93] donnent aussi des expressions analytiques décrivant les oscillations, qui pourraient être ajustées pour trouver Δn et φ_n (voir chapitre 2, §2.2 pour la définition de Δn). Grunnet-Jepsen et al. [Gr-Jeps 97 (3)] supposent également que le réseau est d'indice pur et non incliné. Par un modèle entièrement numérique, ils évaluent les paramètres Δn et φ_n (2 *paramètres des réseaux mesurés*), et montrent que cet effet de courbure des franges peut expliquer la dépendance du déphasage du réseau d'indice avec la polarisation des faisceaux, dans un polymère photoréfractif. Cependant, la méthode est fastidieuse et n'a pas été reprise dans les travaux ultérieurs de ce groupe [Gr-Jeps 98 (1)].

Dans des études ultérieures, s'il est réellement justifié de prendre en compte la non uniformité des réseaux, on pourrait envisager une caractérisation plus complète dans l'idée de séparer les réseaux d'indice et d'absorption comme dans notre analyse des réseaux uniformes. On pourrait mesurer 4 *paramètres des réseaux non uniformes* : φ_n , Δn , et les quantités équivalentes pour un réseau d'absorption φ_α , $\Delta\alpha$. Cependant, il faut bien être conscient que prendre en compte la non-uniformité des réseaux nécessite une hypothèse sur ces réseaux, en

l'occurrence que le gain de couplage est proportionnel à m . Toutes les études citées ci-dessus partent de cette hypothèse.

Ce type d'analyse donnant tous les paramètres des réseaux non uniformes a été développé dans [Xia 94], mais en supposant $|m| \ll 1$, ce qui simplifie notablement les calculs. Comme l'un des faisceaux utilisés (la pompe) est très puissant par rapport à l'autre (la sonde), il est très difficile de détecter des oscillations sur ce faisceau. Par conséquent seul le niveau continu, l'amplitude et la phase des oscillations de la sonde sont mesurés. Pour accéder aux paramètres recherchés, il faut intervertir les rôles des faisceaux dans une seconde expérience.

2. La méthode sinusoïde

Dans d'autres études, le décalage relatif des franges et du réseau est sinusoïdal au cours du temps et de faible amplitude. D'une part, l'amplitude est faible afin de ne pas brouiller les franges, ce qui effacerait le réseau. D'autre part, la période de la translation doit être courte par rapport au temps de réponse du matériau pour éviter de perturber le réseau. Sous ces deux conditions, on peut se permettre de réaliser le décalage continuellement au cours de l'expérience.

D'après les relations (1-6), les oscillations de sortie contiennent toutes les harmoniques de la fréquence f du décalage. On verra ci-dessous que les signaux de fréquence 0, f et $2f$ suffisent à déterminer les paramètres des réseaux. La précision des mesures augmente avec le temps d'intégration choisi pour la détection de ces signaux. Cependant, celui-ci ne doit pas être trop long si l'on veut mesurer la cinétique des réseaux. Il faut donc trouver un compromis.

Le mode de détection et le traitement des signaux dépendent là aussi des paramètres des réseaux recherchés. Pour mesurer uniquement le déphasage φ_n d'un réseau d'indice pur (un seul paramètre), il suffit de mesurer les amplitudes des signaux aux fréquences f et $2f$ sur l'une des deux voies et de connaître l'amplitude de la translation μ [Dos Santos 88]. On obtient alors la tangente de φ_n . La précision de cette mesure du déphasage se détériore si φ_n est proche de $\pm 90^\circ$, car la valeur de la tangente est plus difficile à déterminer. Notons que ce dispositif avait été conçu pour stabiliser la position de l'interférogramme par un asservissement. Cela met en évidence une caractéristique fondamentale du dispositif (chapitre 4, §5) : le dispositif mesure non seulement le déphasage des réseaux causés par des phénomènes physiques inhérents au matériau, mais également les déphasages parasites provenant de vibrations ou de dérives thermiques, sans pouvoir les distinguer en principe. La même équipe a mesuré le déphasage du réseau d'indice dans $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ sans stabilisation ([Garcia 89]), et dans $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ([Freschi 97]) en stabilisant les franges. Pour faire la différence entre le déphasage recherché et les déphasages parasites, ils observent les interférences entre les faisceaux transmis et réfléchi issus d'une lame de verre placée à côté de l'échantillon.

Pour déterminer davantage de paramètres du réseau, il faut soit mesurer plus de paramètres, soit formuler certaines hypothèses sur la nature des réseaux.

Dans la première publication sur la méthode "sinusoïde" [Gehrtz 87], on mesure sur les deux voies les signaux à f et $2f$, les intensités continues et μ pour déterminer l'amplitude des réseaux d'indice et d'absorption (deux paramètres) supposés locaux dans un polymère holographique. Avec cette hypothèse de réseaux locaux, la mesure des signaux sur une seule voie suffirait pour trouver les amplitudes des réseaux. Ici, l'intérêt de détecter les deux voies est d'augmenter le rapport signal sur bruit.

Cudney et al. mesurent μ , le niveau continu et les amplitudes à f et $2f$ sur le faisceau sonde (le plus faible), pour en déduire l'intensité incidente de ce faisceau et les parties réelle g_r et imaginaire g_i du gain de couplage dans un cristal de BaTiO_3 photoréfractif (trois paramètres) [Cudney 92]. L'analyse, effectuée pour un réseau dynamique, suppose l'amplitude des réseaux proportionnelle au taux de modulation local m des faisceaux. Par ailleurs, m est très petit devant 1, le réseau est écrit en incidences symétriques, et l'absorption moyenne n'est pas prise en compte (bien que les résultats montrent la présence de réseaux d'absorption).

Comme les signaux sont mesurés sur une seule voie, on ne peut pas séparer les contributions des différents réseaux. Une méthode astucieuse [Cudney 92] permet d'y parvenir : différentes expériences sont réalisées dans des configurations géométriques où l'on sait par ailleurs qu'un seul type de réseau se forme, en l'occurrence un réseau d'indice pur photoréfractif ou un réseau mixte photochromique local. Cependant, les réseaux ne sont pas mesurés simultanément, les conditions expérimentales ne sont pas identiques et il est nécessaire de poser des hypothèses sur la nature des réseaux.

En mesurant les mêmes paramètres, Hofmeister et al. déduisent Δn et φ_n pour un réseau dynamique supposé d'indice pur, avec des puissances incidentes égales [Hofmeister 93]. Cette approche est d'abord utilisée dans les cristaux photoréfractifs LiNbO_3 , BaTiO_3 , puis dans KLTN où les effets électro-optique quadratique et ZEFPR sont séparés par des expériences en fonction du champ électrique appliqué.

Les travaux de la référence [Cudney 92] ont été repris ultérieurement [Liphardt 98] pour analyser des réseaux inclinés dans un polymère photoréfractif, en tenant compte de l'absorption moyenne mais toujours pour des réseaux dynamiques avec $m \ll 1$. Là aussi, pour séparer les réseaux, il est nécessaire de faire des hypothèses sur leur nature (réseau d'indice pur photoréfractif, réseau d'absorption pure photochromique et réseau d'absorption pure en phase avec le réseau d'indice). Ces différentes contributions sont séparées au moyen de deux expériences, en inversant le signe du champ électrique appliqué. Les auteurs signalent qu'en détectant les signaux DC, à f et $2f$ sur les deux voies avec m quelconque, il serait possible de

déterminer simultanément les amplitudes et les phases des contributions d'indice et d'absorption, mais l'analyse quantitative devient difficile.

Nous voyons que l'origine des difficultés provient de la prise en compte de la non uniformité des réseaux, d'ailleurs commune à toutes les méthodes "sinusoïde" excepté la première référence [Gehrtz 87]. Pourtant, les efficacités de diffraction dans tous ces travaux sont toutes très faibles. Dans bien des cas, on aurait pu se contenter de considérer les réseaux comme uniformes, sans fausser l'analyse. On peut alors se permettre de poser beaucoup moins d'hypothèses sur les réseaux. Il semble étrange que l'analyse de [Gehrtz 87] pour des réseaux uniformes n'ait pas été reprise et développée pour des réseaux mixtes de déphasages quelconques, car elle est de toute évidence plus simple (voir aussi les dernières lignes du paragraphe). Il apparaît clairement que les réseaux ont été considérés uniformes dans la plupart des analyses pour la méthode "rampe", et non uniformes dans les analyses de la méthode "sinusoïde". Ce constat paradoxal n'a pas de justification scientifique.

3. Les différentes technologies utilisées

Pour réaliser les décalages, on peut mettre en oeuvre une technique mécanique ou une technique électrique.

La solution mécanique consiste à traduire directement l'échantillon par rapport aux franges à l'aide d'une cale piézoélectrique. On peut aussi, ce qui revient au même, traduire les franges par rapport au matériau grâce à une cale piézoélectrique fixée sur un miroir, sur le trajet d'un faisceau incident. Cependant, dès que l'on veut mesurer la cinétique du réseau donc effectuer plusieurs mesures successives, il est nécessaire de replacer l'échantillon le plus précisément possible à sa position initiale, après chaque translation. Il n'est pas évident que les translations soient parfaitement reproductibles avec une cale piézoélectrique. Par ailleurs, la durée Δt de la translation mécanique est typiquement de quelques dizaines ou centaines de millisecondes (données publiées entre 37 ms [Wang 99], et 600 ms [Gr-Jeps 98] pour parcourir un interfrange). Etant donné que l'intervalle de temps entre deux mesures doit être grand par rapport à Δt , cela interdit l'étude de matériaux dont le temps de réponse est inférieur à quelques centaines de millisecondes.

Les systèmes électriques utilisent un modulateur de phase électro-optique positionné sur l'un des faisceaux incidents. Cette technique est reproductible et rapide comparée aux techniques mécaniques. Les vitesses répertoriées dans la littérature sont de 135 μs [Xia 94], 270 μs [Zha 90], et 55 μs (à 532 nm) dans notre propre dispositif (voir chapitre 4, §1.1) pour déphaser de 2π .

Chapitre 4 :

La technologie du dispositif

Performances et limitations

Chapitre 4 : La technologie du dispositif. Performances et limitations

Nous allons maintenant décrire le dispositif de décalage de franges que nous avons initialement mis en oeuvre [Frey 99 (2)]. Ce dispositif est bien adapté à l'analyse de matériaux rapides (temps de réponse inférieur à une minute environ). Nous verrons dans la partie 2 de quelle manière nous l'avons transformé pour étudier certains matériaux plus lents.

Les deux voies sont créées à partir d'un unique faisceau laser incident, par un cube séparateur de polarisations (figure 4-1). On insère une lame $\lambda / 2$ sur chacune des voies, pour rendre les polarisations parallèles à une direction choisie en fonction de l'expérience, souvent horizontale (TM) ou verticale (TE) (la figure 4-1 est une vue de dessus). Un cube non polarisant peut tout aussi bien convenir, si le faisceau laser incident est déjà polarisé. Les deux faisceaux sont recombinaisonnés à l'aide de miroirs, et l'échantillon à analyser est placé dans la zone d'interférences, à leur intersection.

Le modulateur électro-optique, réglé en configuration modulateur de phase, est placé sur l'une des voies, en l'occurrence la voie R pour être cohérent avec l'analyse du chapitre 2. Il est précédé d'un polariseur, pour parfaire la polarisation rectiligne, qui pourrait éventuellement être dégradée par la réflexion sur le miroir.

On réalise l'image de l'échantillon sur les deux photodiodes à l'aide de simples lentilles sur les faisceaux de sortie. Les photodiodes diaphragment ces images, pour ne détecter que la partie centrale de la zone illuminée du matériau. Les signaux continus sont envoyés au fur et à mesure de l'inscription du réseau à une carte d'acquisition, les oscillations à un oscilloscope numérique, puis à un ordinateur. Le traitement de ces données n'est pas effectué en temps réel, mais après une série de mesures.

Dans les paragraphes qui suivent, nous décrivons en détail la commande électrique du modulateur de phase, l'acquisition des signaux par les photodiodes, et les réglages optiques au niveau du modulateur, de l'échantillon et des détecteurs. Ensuite, nous identifions et quantifions les différentes sources d'erreur, qui déterminent les performances du dispositif.

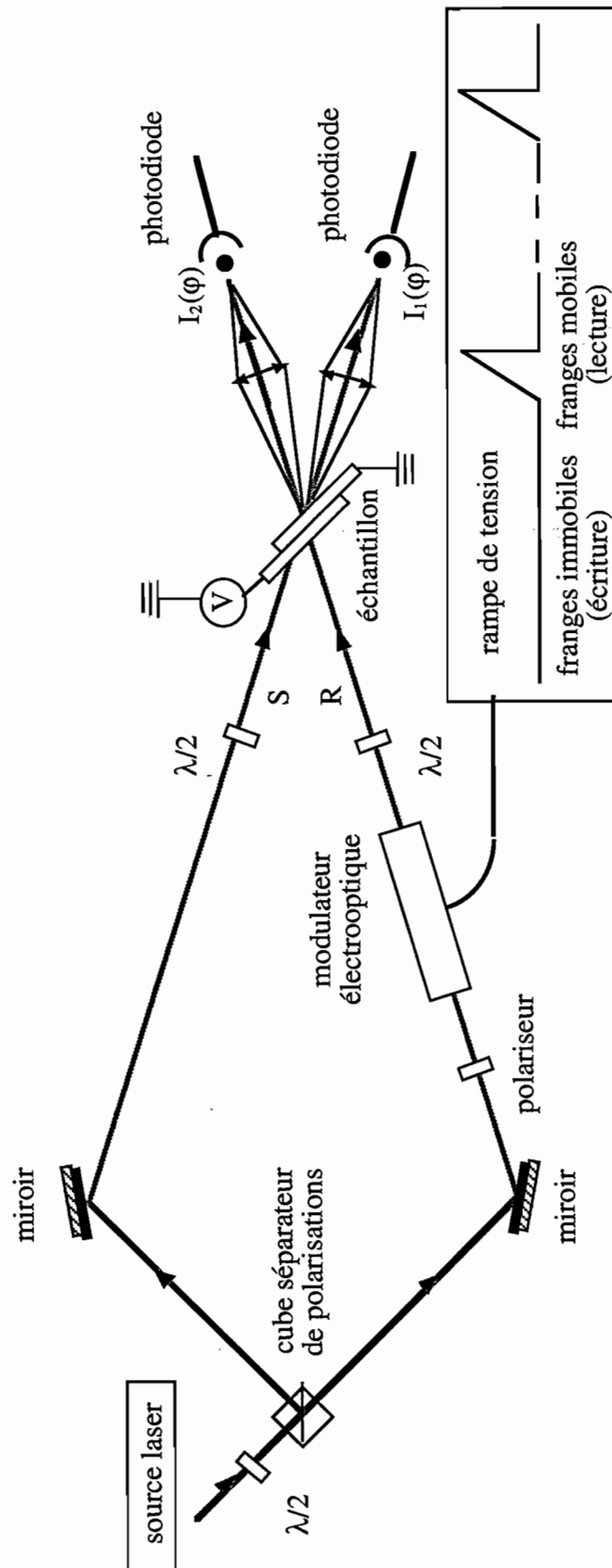


Figure 4-1 : Schéma du dispositif de décalage des franges

1. Caractéristiques techniques du dispositif

1.1. Le décalage de franges

Pour réaliser les décalages, une cellule de Pockels positionnée sur l'un des bras de l'interféromètre module linéairement la phase du faisceau concerné pendant la durée de la mesure. Le modulateur, modèle Gsänger LM002 PHAS IR, est de type transverse (champ électrique perpendiculaire au faisceau). Le matériau électro-optique est AD^*P . L'axe optique est parallèle au plan d'entrée. Avec la symétrie $\bar{4}2m$ de ce matériau, il n'y a pas de variation d'indice par effet électro-optique pour une onde polarisée selon l'axe optique. Pour réaliser la modulation de phase, la polarisation incidente doit donc être parallèle à l'autre axe neutre de la face d'entrée.

Il est équivalent de déphaser le faisceau incident de π ou de décaler les franges d'un demi-interfrange, ce qui induit un déphasage de $\pm\pi$ sur les faisceaux diffractés (voir chapitre 1, §2 pour les signes). Remarquons qu'une avance de phase sur le faisceau R, autrement dit un déphasage φ positif, décale les franges dans le sens des x positifs (figure 4-2).

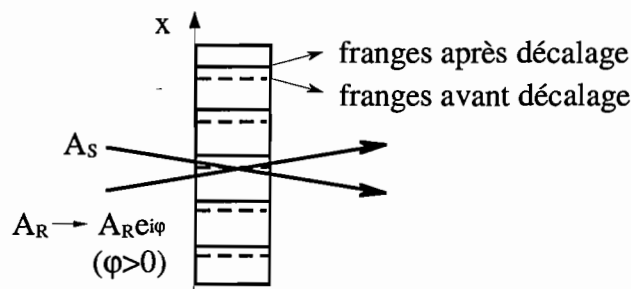


Figure 4-2 : Décalage des franges suite à un déphasage introduit sur un faisceau

Le modulateur est constitué de 4 cristaux alimentés en parallèle, ce qui permet de diviser par 4 la tension nécessaire pour obtenir un déphasage donné, pour une même longueur totale de cristal électro-optique. Le système électronique de commande a été réalisé par A. Villing, électronicien à l'Institut d'Optique. Entre deux mesures, une tension continue de -320 V est appliquée au modulateur. Pour réaliser une mesure, on déclenche une rampe de tension variant de -320 V à 320 V . C'est un signal constitué de 1000 incréments, produit à partir de deux alimentations continues de signes opposés. La tension à envoyer sur le modulateur pour obtenir un déphasage de 2π est $V_{2\pi} = 350\text{ V}$ à 532 nm . L'excursion du décalage est donc de 1,8 périodes à 532 nm et 1,5 périodes à 633 nm , ces longueurs d'onde sont celles utilisées au cours de la thèse (V_π est proportionnelle à la longueur d'onde).

La rampe est parcourue en $\Delta t = 100\text{ }\mu\text{s}$ au minimum, ce qui correspond à un balayage d'un interfrange en $55\text{ }\mu\text{s}$ à 532 nm , et en $65\text{ }\mu\text{s}$ à 633 nm . La rampe est linéaire avec une excellente approximation, ce qui facilite le traitement des résultats (§1.2). En effet, avec des

réseaux d'efficacité relativement forte, les oscillations d'intensité détectées ont un rapport signal sur bruit élevé, et on parvient dans ces conditions à les ajuster par des sinusoides avec une très bonne adéquation. Cela ne serait pas possible si la rampe n'était pas linéaire. D'autre part, la reproductibilité des translations est excellente, ce qui est fondamental quand on veut réaliser plusieurs points de mesure successifs. Nous l'avons aussi vérifié de façon indirecte, en observant un déphasage des réseaux parfaitement constant d'une mesure à l'autre, avec des matériaux de court temps de réponse, à l'état stationnaire. Dernier point, la durée du balayage est suffisamment courte pour ne pas perturber l'inscription des réseaux dans tous les matériaux que nous avons utilisés. On pourrait résoudre des transitoires de quelques millisecondes, mais la fréquence d'échantillonnage du dispositif est limitée par la détection (§1.2).

1.2. La détection

Les détecteurs ont deux sorties. L'une délivre le signal continu, obtenu par filtrage passe-bas (fréquence de coupure de 100 Hz), et envoyé vers la carte d'entrée / sortie d'un ordinateur. L'autre fournit le signal modulé, obtenu par soustraction du signal continu au signal total. Le signal modulé est ensuite amplifié d'un facteur 10 dans le détecteur, puis numérisé par un oscilloscope 8 bits relié à l'ordinateur par une carte IEEE. Cette séparation vise à détecter des efficacités de diffraction très faibles (§4.2). En effet, on peut utiliser toute la dynamique de l'oscilloscope pour visualiser et numériser les signaux modulés, puisque leur valeur moyenne est nulle.

En vue d'une utilisation pratique et systématique, nous avons automatisé le dispositif. Une expérience-type se déroule comme suit : d'abord, on ouvre un obturateur en sortie du laser. C'est l'instant $t = 0$ de l'expérience. Puis, à une cadence variable définie par l'utilisateur, un signal de synchronisation issu d'un générateur basse fréquence déclenche l'acquisition des niveaux continus. Immédiatement après, la rampe de tension est déclenchée.

Avec une durée $\Delta t = 100 \mu s$, la fréquence des oscillations détectées est de 10 kHz, soit 10 fois inférieure à la fréquence de coupure des amplificateurs. Et pourtant, il s'est avéré que cette fréquence de travail est trop haute, car les déphasages introduits par l'électronique ne sont pas négligeables, et ils ont un effet sur les signaux, qui dépend de la forme de ces signaux. Par conséquent, nous avons été amenés à travailler avec une rampe plus lente : à $\Delta t = 800 \mu s$, les effets de ces déphasages parasites sont négligeables. Cela ne constitue pas la limite de la fréquence d'échantillonnage du dispositif. Celle-ci est actuellement limitée à deux mesures par seconde par le transfert des données entre l'oscilloscope et l'ordinateur (1024 points à transférer sur chaque voie, correspondant aux oscillations).

Après une série d'acquisitions, on effectue le traitement des données enregistrées. Il suffit en principe de relever 3 points sur une sinusoïde pour en déterminer l'amplitude et la phase. En pratique, cette méthode est trop imprécise à cause du bruit (§4.2). On ajuste donc les

oscillations par des sinusoïdes pour améliorer la précision des résultats, puis on procède au traitement quantitatif des données (chapitre 2).

2. Réglages optiques

La façon dont les faisceaux de sortie sont détectés influe notablement sur les résultats. Nous y avons apporté un soin tout particulier afin d'éviter des erreurs d'interprétation, concernant la cinétique des réseaux aussi bien que leur état stationnaire. Nous avons donc jugé utile de détailler ici les précautions que nous avons prises pour détecter ces faisceaux.

La difficulté vient du fait qu'on travaille en général avec des faisceaux laser dont le profil est gaussien. Si la cinétique du matériau dépend de l'intensité, les temps de réponse seront différents au centre et sur les bords de la zone illuminée. De la même façon, il est possible que l'efficacité du réseau à l'état stationnaire dépende de l'intensité donc de la position. Le réseau est non uniforme. Si on détecte l'intégralité des faisceaux de sortie, on moyenne ces différents temps de réponse ou ces différentes efficacités.

Nous avons observé que dans certains cas, la non-uniformité est si forte que l'allure de la cinétique est complètement altérée (chapitre 6). Dans ces conditions, il devient difficile d'interpréter les signaux détectés, dans un modèle qui ne fait intervenir que des ondes incidentes planes. On peut envisager de résoudre ce problème de plusieurs façons. On pourrait tenir compte de la structure spatiale des faisceaux dans l'analyse des signaux [Gerhtz 87]. Cela nécessite cependant des hypothèses, à la fois sur la forme des faisceaux et sur la réponse du matériau. Nous voulons éviter de formuler ces hypothèses. Par suite, nous avons adopté une démarche plus pragmatique qui consiste à ne détecter que le centre des faisceaux, ce qui revient approximativement à utiliser des ondes planes. En pratique, il faut sélectionner une zone centrale des faisceaux au niveau de l'échantillon, ou de façon équivalente dans un plan image. Comme les faisceaux sont de petit diamètre (environ 1 mm, limité par l'ouverture du modulateur électro-optique, 3 mm), on réalise une image de l'échantillon sur les détecteurs avec un grandissement de 10, au moyen d'une unique lentille sur chaque voie, après l'échantillon. Les détecteurs, de surface sensible 2 mm, diaphragment directement le faisceau. Au besoin, on peut sélectionner une zone encore plus restreinte si les faisceaux transmis sont assez puissants.

Ce type de procédure utilisant des pinces lumineuses étroites est valable pour des échantillons minces, mais il est limité avec des échantillons épais car les faisceaux ne sont alors pas superposés dans toute l'épaisseur du matériau (figure 4-3). Dans ce cas, on ne sait pas définir correctement la zone d'interaction des faisceaux ; d'autre part, même en sélectionnant le centre des faisceaux, on recueille des signaux provenant du centre et des bords de l'échantillon,

ce qui pose problème en cas de non-uniformité. Il faut alors en principe éclairer l'échantillon par des faisceaux de plus grand diamètre.

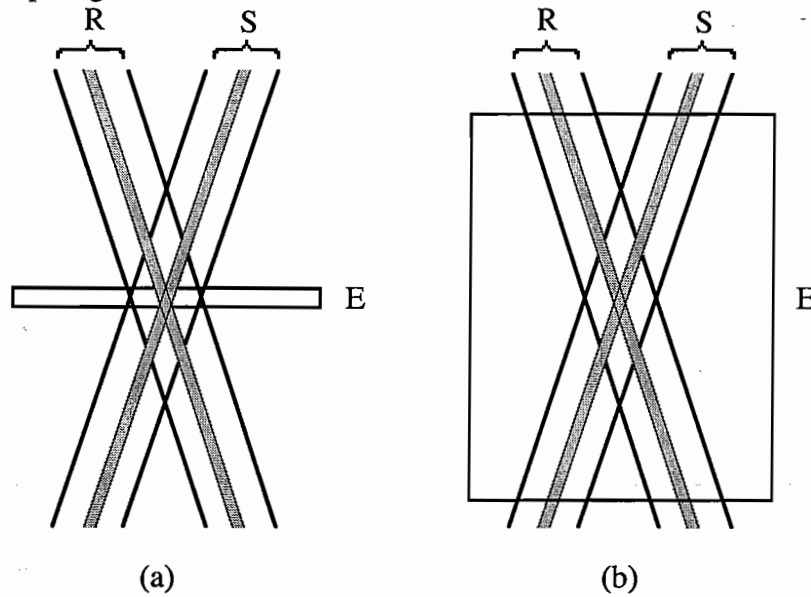


Figure 4-3 : Superposition des faisceaux dans un échantillon mince (a) ou épais (b).

E : échantillon, R, S : faisceaux d'écriture. Les zones grises représentent les parties centrales des faisceaux, sélectionnées sur les détecteurs.

3. Récapitulatif de la technique de réglage

Nous donnons ici la procédure expérimentale utilisée pour régler le dispositif.

- on commence par faire l'image du plan de l'échantillon sur les détecteurs, par exemple en faisant l'image d'un bord éclairé en lumière diffusante.
- on règle le modulateur électro-optique : pour aligner le faisceau incident sur l'axe de la cellule, on superpose le faisceau direct et le centre de la figure d'interférences (hyperboles) observée en faisant diffuser la lumière, entre polariseur et analyseur croisés et à 45° des axes du modulateur. Par la suite, on garde le polariseur d'entrée pour garantir une polarisation rectiligne, et on retire l'analyseur de sortie. On oriente la cellule en configuration modulateur de phase ; la polarisation incidente doit être parallèle à l'axe neutre dont l'indice est modulé avec la tension. Ce réglage est optimisé quand la modulation résiduelle d'intensité (§4.2) est minimisée.
- on règle précisément la superposition des faisceaux sur l'échantillon : étant donné qu'on ne détecte que le centre des faisceaux, il convient de veiller à ce que la superposition des faisceaux sur l'échantillon soit la plus parfaite possible, pour que les zones détectées dans les images correspondent au même point de l'échantillon. Ce réglage est aussi nécessaire pour assurer la

reproductibilité des résultats. On peut d'abord faire la superposition à l'oeil, puis réaliser un réglage plus fin par l'une des méthodes suivantes :

- pour les échantillons sous forme d'un film mince déposé sur une lame de verre ou situé entre deux lames de verre, on superpose les faisceaux en utilisant un échantillon d'épaisseur identique (afin de ne pas décaler les faisceaux), dans lequel le film de matériau a été remplacé par un petit diaphragme.

- pour les matériaux dont le temps de réponse est long (au moins quelques secondes), on peut se permettre de superposer à l'oeil, au niveau des détecteurs, les faisceaux transmis et diffractés, visibles en coupant alternativement l'un et l'autre faisceau incident. Cette méthode est valable à partir du moment où les détecteurs sont dans un plan image de l'échantillon. Elle est très précise car le grandissement utilisé pour l'imagerie est important (10).

- pour les matériaux dont le temps de réponse est court, on superpose les faisceaux de sorte de maximiser simultanément les signaux continus (centrage optimum sur les détecteurs) et les oscillations (recouvrement optimum des faisceaux sur l'échantillon). Cette méthode est encore plus précise.

Dans tous les cas, on évite de dérégler le faisceau qui traverse le modulateur. On joue sur la position de l'échantillon et de l'autre faisceau.

- on termine en sélectionnant précisément le centre des faisceaux de sortie sur les détecteurs.

4. Les sources d'erreur dans le dispositif

Dans ce paragraphe, nous allons discuter des sources d'erreurs systématiques du dispositif. On pourrait passer en revue toutes les sources de bruit (bruit d'intensité du laser, bruit des détecteurs, etc.). Plutôt que de procéder à une énumération exhaustive, nous considérerons en détail les deux principales causes d'erreur, qui conditionnent les performances du dispositif. Premièrement, la précision sur la mesure du facteur de calibration relatif des photodiodes détermine la précision avec laquelle on peut détecter un petit réseau d'absorption en présence d'un grand réseau d'indice, ou l'inverse (§4.1). Deuxièmement, la modulation résiduelle d'intensité en sortie du modulateur de phase limite la plus petite efficacité de diffraction mesurable (§4.2).

4.1. Sensibilité et facteur de calibration relatif

4.1.a. Introduction

On a vu (chapitre 1, §4) que la mesure des signaux continus et des oscillations issus des photodiodes permet d'évaluer les intensités incidentes ainsi que les 4 paramètres des réseaux. Pour être plus précis, le calcul de diffraction (chapitre 2) fournit les valeurs des intensités juste

avant la face de sortie $I_R(d)$ et $I_S(d)$ en fonction des paramètres du réseau, de l'absorption du matériau et des intensités juste après la face d'entrée $I_R(0)$ et $I_S(0)$. Or, dans l'expérience, ce sont les tensions V_R^{avec} et V_S^{avec} fournies par les détecteurs, en présence de l'échantillon, que l'on mesure (figure 4-4).

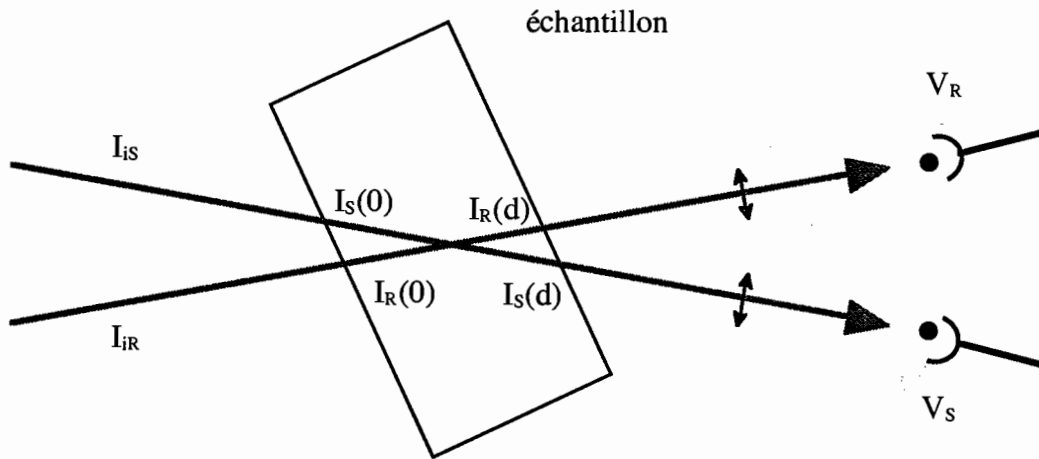


Figure 4-4 : Schéma des voies R et S.

D'une part, on ne connaît pas exactement la sensibilité des détecteurs utilisés. D'autre part, la transmission de l'optique placée entre le matériau et le détecteur, et la transmission de la face arrière de l'échantillon ne sont pas rigoureusement les mêmes sur les deux voies (de fait, il serait inutile de se procurer des détecteurs appariés). On a donc besoin de connaître le rapport des coefficients qui relient $I_R(d)$ à V_R^{avec} et $I_S(d)$ à V_S^{avec} . C'est le facteur de calibration relatif des deux voies l'une par rapport à l'autre, noté *cal*.

4.1.b. Méthode de mesure du facteur de calibration

Etant donné l'importance de cette mesure, nous présentons ici en détail notre façon de procéder.

On note I_{iR} et I_{iS} les intensités incidentes des faisceaux R et S, T_{avR} et T_{avS} les coefficients de transmission en intensité de la face avant de l'échantillon pour les faisceaux R et S. On a donc : $I_R(0) = I_{iR}T_{avR}$ et $I_S(0) = I_{iS}T_{avS}$.

On note T_{absR} et T_{absS} les coefficients de transmission dus à l'absorption ou à la diffusion pour les faisceaux R et S, et donc : $I_R(d) = I_R(0)T_{absR}$ et $I_S(d) = I_S(0)T_{absS}$.

On note T_{arR} et T_{arS} les coefficients de transmission en intensité de la face arrière, σ_R et σ_S les sensibilités en A/W des photodiodes R et S, en tenant compte des pertes entre l'échantillon et les détecteurs. Les tensions V_R^{avec} et V_S^{avec} (resp. V_R^{sans} et V_S^{sans}) détectées par ces photodiodes en présence de l'échantillon mais sans réseau photoinduit (resp. en l'absence de l'échantillon) s'écrivent :

$$\begin{aligned} V_R^{avec} &= I_R(d)T_{arR}\sigma_R & V_S^{avec} &= I_S(d)T_{arS}\sigma_S, \\ V_R^{sans} &= I_{iR}\sigma_R & V_S^{sans} &= I_{iS}\sigma_S. \end{aligned}$$

On peut maintenant évaluer $cal = \frac{T_{arR}\sigma_R}{T_{arS}\sigma_S}$. Avec cette définition, il faut multiplier les

signaux continus et les oscillations de la voie S par cal pour effectuer la correction. Nous avons distingué deux cas pour mesurer le facteur de calibration :

- faisceaux d'incidences symétriques

On commence par égaliser les puissances des deux faisceaux incidents. Pour cela, on place un autre détecteur relié à un oscilloscope numérique au point de superposition des faisceaux. Une roue à palettes coupe alternativement l'un et l'autre faisceau incident. On peut ainsi égaliser les intensités incidentes à mieux que 0,5%. Ensuite, comme les angles d'incidence des faisceaux sont les mêmes, on suppose que $T_{avR} = T_{avS}$, $T_{arR} = T_{arS}$, $T_{absR} = T_{absS}$. Par conséquent on a directement $cal = V_R^{avec} / V_S^{avec}$. Attention toutefois, il est préférable de mesurer les tensions V_R^{avec} et V_S^{avec} successivement, afin d'éviter la formation d'un réseau et d'un éventuel couplage d'ondes, qui induirait un transfert d'énergie entre les deux voies. Si la cinétique du réseau est très lente, V_R^{avec} et V_S^{avec} sont aussi donnés avec une bonne approximation par les tensions continues du premier point de mesure.

L'incertitude sur la valeur du facteur de calibration est estimée à 10% avec des faisceaux d'incidences symétriques.

- faisceaux d'incidences non symétriques

Avec des faisceaux incidents de même puissances réglés comme indiqué ci-dessus, on mesure les tensions V_R^{sans} et V_S^{sans} sans l'échantillon. Puis on mesure au puissancemètre les puissances des deux faisceaux incidents ainsi que leurs réflexions sur la première face de l'échantillon pour en déduire les coefficients T_{avR} et T_{avS} , qu'on supposera égaux à T_{arR} et T_{arS} . On peut alors calculer $cal = V_R^{sans}T_{arS} / V_S^{sans}T_{arR}$.

En pratique, le rapport T_{arS} / T_{arR} est souvent proche de 1 à quelques % près. Avec des faisceaux d'incidences non symétriques, la principale source d'erreur vient du fait que le facteur de calibration n'est pas évalué exactement dans les mêmes conditions que dans l'expérience. En effet, après avoir déterminé le facteur de calibration, on place l'échantillon à analyser sur le dispositif. De ce fait, les faisceaux se décalent transversalement après l'échantillon, et en particulier au niveau des détecteurs. Il faut alors recentrer les images sur les détecteurs, et on n'est pas certain de sélectionner exactement la même zone des faisceaux que celle utilisée lors de la mesure du facteur de calibration.

L'incertitude sur la valeur du facteur de calibration est estimée à 15% avec des faisceaux d'incidences non symétriques.

Comme les deux faisceaux ne parcourent pas la même longueur de trajet dans le matériau, on pourrait penser qu'il faut tenir compte, dans la définition du facteur de calibration, de la différence entre les pertes par absorption dans les deux voies. En réalité, nous ne procédons pas ainsi. Nous mesurons l'absorption moyenne au préalable, et ce paramètre est une donnée pour le traitement des signaux par ajustement des expressions (2-40). Compte tenu de cette valeur de l'absorption et du facteur de calibration, le programme calcule les valeurs des intensités juste après la première face de l'échantillon.

4.1.c. Erreur introduite par un facteur de calibration mal évalué

Prenons l'exemple d'un réseau d'indice pur d'efficacité en amplitude P (relation 2-27) écrit en incidences symétriques, ou en incidences non symétriques avec des pertes par absorption et par réflexion très faibles. Si $cal = 1$, les oscillations de sortie sont en opposition de phase et de même amplitude. Si $cal \neq 1$, elles sont en opposition de phase mais d'amplitudes différentes avant correction, et d'amplitudes égales après correction c'est-à-dire multiplication des signaux S par cal . Si cal est mal évalué, les oscillations sont d'amplitudes différentes avant et après correction. Pour de faibles efficacités de diffraction, nous avons vu que les oscillations des réseaux purs s'ajoutent simplement. Par conséquent, une erreur sur cal se traduit lors du traitement des données par un petit réseau d'absorption artificiel d'efficacité en amplitude A , déphasé de $\pm\pi/2$ par rapport aux franges selon le signe de l'erreur sur la calibration.

Pour un matériau comportant des pertes significatives par absorption ou par réflexion éclairé par des faisceaux d'incidences non symétriques, on doit déjà obtenir des oscillations d'amplitudes différentes si $cal = 1$. La dissymétrie des oscillations sera modifiée avec un mauvais facteur de calibration, ce qui donne également un réseau d'absorption artificiel.

Cela introduit un autre paramètre définissant la sensibilité du dispositif. On définit :

$$r = P / A, \quad (4-1)$$

le rapport des efficacités de diffraction en amplitude des réseaux d'indice et d'absorption. Compte tenu de la précision de mesure sur le facteur de calibration, on ne peut pas mesurer de façon fiable des valeurs de r arbitrairement grandes ou petites. Nous avons cherché à estimer les valeurs limites acceptables pour r . On considèrera que le petit réseau n'est pas détectable lorsque l'erreur sur le facteur de calibration provoque une erreur de 100% sur l'amplitude de ce petit réseau. Cette erreur vaut au maximum 10% en incidences symétriques et 15% en incidences dissymétriques.

type de réseau	paramètres des réseaux					commentaires
		n_1	α_1 (cm ⁻¹)	φ_n	φ_α	
indice local pur	sans erreur	10^{-6}	0	0°	—	apparition d'un réseau d'absorption (à $\pi / 2$ du réseau d'indice)
	avec erreur	10^{-6}	$5,6 \cdot 10^{-3}$ ($r = 21$)	0°	90°	
indice local prédominant, absorption locale	sans erreur	10^{-6}	$2,36 \cdot 10^{-2}$	0°	0°	forte erreur sur φ_α
	avec erreur	10^{-6}	$2,43 \cdot 10^{-2}$ (+3%)	-0.5°	+13°	
indice à $\pi / 2$ prédominant, absorption locale	sans erreur	10^{-6}	$2,36 \cdot 10^{-2}$	-90°	0°	forte erreur sur α_1
	avec erreur	10^{-6}	$2,93 \cdot 10^{-2}$ (+24%)	-90°	0°	
indice local, absorption locale (même efficacité)	sans erreur	10^{-6}	0,119	0°	0°	faible erreur sur les deux phases
	avec erreur	10^{-6}	0,119	-3°	+3°	
indice à $\pi / 2$, absorption locale (même efficacité)	sans erreur	10^{-6}	0,119	-90°	0°	faible erreur sur les deux amplitudes
	avec erreur	$1,05 \cdot 10^{-6}$ (+5%)	0,125 (+5%)	-90°	0°	
absorption locale pure	sans erreur	0	0,119	—	0°	apparition d'un réseau d'indice (à $\pi / 2$ du réseau d'absorption)
	avec erreur	$4,8 \cdot 10^{-8}$ ($1/r = 21$)	0,119	-90°	0°	

Tableau 4-1 : Erreurs sur les paramètres de réseaux évalués avec un facteur de calibration surévalué de 10%

Pour des faisceaux d'incidences symétriques, nous avons pris l'exemple typique d'un réseau écrit à 532 nm dans un matériau d'épaisseur 5 mm . Par simulation numérique, on trouve pour r une valeur maximale de 20. On dira que le réseau est d'indice pur si $r > 20$, d'absorption pure si $r < 1/20$.

Le tableau 4-1 illustre les conséquences d'une surestimation de 10% du facteur de calibration sur les paramètres de quelques réseaux typiques, inscrits dans un échantillon d'épaisseur 5 mm à la longueur d'onde de 532 nm . L'erreur est très faible si les réseaux d'indice et d'absorption ont la même efficacité. Si les efficacités sont différentes, l'erreur sur le petit réseau est plus forte. A la limite, dans le cas d'un réseau pur (par exemple indice pur), une mauvaise évaluation du facteur de calibration fait artificiellement apparaître, lors du traitement, l'autre contribution (absorption) décalée de $\pm \pi/2$, comme nous l'avons expliqué ci-dessus.

Pour les réseaux inclinés, nous avons pris l'exemple d'un réseau écrit à 633 nm avec des faisceaux d'incidences 30° et 60° dans un matériau d'épaisseur $100 \mu\text{m}$, d'indice $n_0 = 1,6$ et d'absorption $\alpha_0 = 130 \text{ cm}^{-1}$ (exemple d'un photoréfractif organique, voir chapitre 6). r peut varier entre 8 et $1/8$. Ces valeurs ne changent pas beaucoup avec α_0 .

Notons que les erreurs relatives sur les amplitudes et les erreurs absolues sur les déphasages ne dépendent pas de l'efficacité globale du réseau, c'est-à-dire qu'elles seraient inchangées avec des contributions d'indice et d'absorption simultanément deux fois plus faibles, ou deux fois plus fortes.

4.1.d. Illustration : réseaux induits dans des cristaux photoréfractifs

Nous avons été confrontés à ces erreurs systématiques introduites par l'évaluation du facteur de calibration lors de nos premières expériences pour tester le dispositif, avec des cristaux photoréfractifs inorganiques [Günter 88].

Dans un cristal de $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NbO}_3$ (SBN) non dopé, nous avons inscrit des réseaux dans les conditions suivantes :

Echantillon : SBN 60, symétrie 4mm. Epaisseur 5 mm .

Indice $n_0 \approx 2,5$ à 532 nm [Pauliat (1)].

Longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ (laser YAG doublé).

Incidences symétriques, demi-angle externe $\theta = 15^\circ$ soit un pas $\Lambda = 1 \mu\text{m}$.

Puissance : $215 \mu\text{W}$ par faisceau, diamètre à $1/e^2$: $2,2 \text{ mm}$, soit $5,6 \text{ mW/cm}^2$.

Polarisations rectilignes TM-TM. Pas de champ électrique appliqué à l'échantillon.

Le vecteur réseau est parallèle à l'axe [001] (dit "axe c").

Après correction par le facteur de calibration relative des photodiodes (§4.1.c), les oscillations d'intensité des faisceaux dans un plan image de l'échantillon sont pratiquement en opposition de phase (figure 4-5). Le réseau est donc presque d'indice pur. Les oscillations débutent en cosinus, par conséquent le réseau d'indice est déphasé de $\pm\pi/2$ par rapport aux franges.

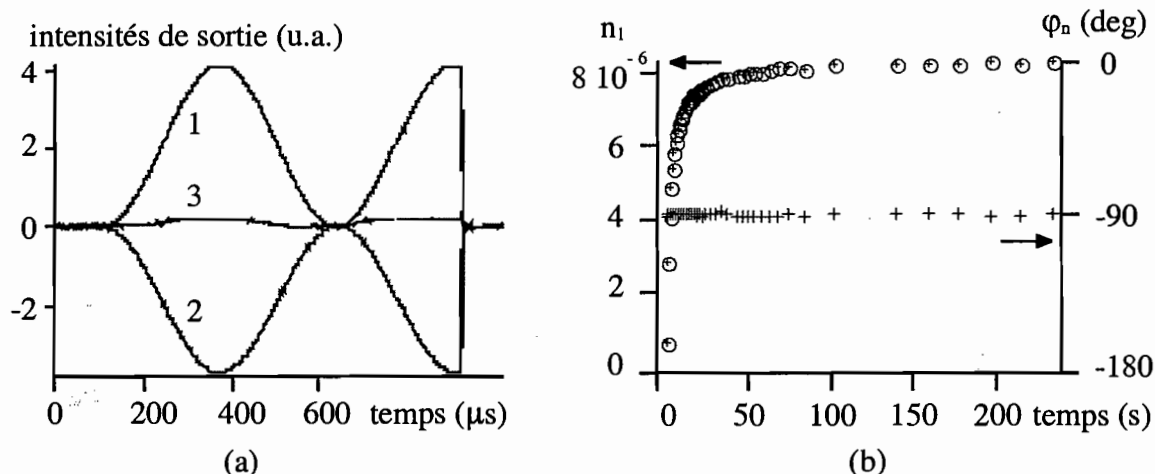


Figure 4-5 : Oscillations d'intensité (1, 2) et leur demi-somme (3) pendant un décalage des franges (a) et évolution temporelle des paramètres du réseau inscrit dans SBN (b).

On rappelle que chaque couple de paramètres du réseau à un instant donné est obtenu par traitement des oscillations (a) et des niveaux continus.

Pour obtenir des résultats quantitatifs, nous avons utilisé le programme de traitement des signaux pour les réseaux non inclinés (chapitre 2, §1.2.e), en régime de Bragg. On est effectivement en régime de Bragg, puisque $\rho \approx 16000 > 10$ (2-2). On obtient les valeurs à l'état stationnaire $n_1 = 8,2 \cdot 10^{-6} \pm 10\%$ et $\varphi_n = -91^\circ \pm 2^\circ$.

Nous avons estimé l'incertitude sur n_1 en tenant compte de deux sources d'erreur, la qualité de la superposition des faisceaux, et la variation du taux de modulation des faisceaux dans l'épaisseur de l'échantillon, qui induit une erreur d'environ 6% (2-74). Le réseau est suffisamment efficace ($\eta = 5,9\%$) pour que l'erreur causée par la modulation résiduelle d'intensité (§4.2) soit négligeable. L'incertitude sur φ_n , très faible, provient des vibrations qui affectent le montage. Avec $\varphi_n = -90^\circ$, il n'y a pas de courbure de franges.

En fait, les oscillations n'ont pas exactement la même amplitude. Leur demi-somme n'est pas nulle (figure 4-5a). Le traitement fait donc apparaître un petit réseau d'absorption, $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, 400 fois moins efficace que le réseau d'indice ($r = 21$). Comme les extrema des oscillations sont bien en phase, le réseau d'absorption doit être en quadrature avec le réseau d'indice. Effectivement, $\varphi_\alpha = 6^\circ$, soit $\varphi_\alpha - \varphi_n = 97^\circ$. En réalité, on est ici en limite de détection pour le réseau d'absorption (§4.1.c). Cet exemple illustre l'erreur systématique résultant de l'incertitude sur la détermination du facteur de calibration cal . En effectuant le traitement avec $cal = 0,64$ au lieu de $cal = 0,71$, on annule le réseau d'absorption ($r = 126$).

On peut donc affirmer que dans les limites de fiabilité du dispositif, le réseau observé est d'indice pur.

Dans $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), nous avons aussi inscrit des réseaux d'indice purs ($r = 17$), et mesuré l'évolution de leurs paramètres en fonction du champ électrique appliqué, dans les conditions suivantes :

Echantillon : BGO n°9, symétrie 23. Epaisseur 5 mm.

Indice $n_0 \approx 2,5$ à 532 nm [Pauliat (1)].

Longueur d'onde $\lambda = 532$ nm (laser YAG doublé).

Incidences symétriques, demi-angle externe $\theta = 15^\circ$ soit un pas $\Lambda = 1$ μm .

Puissance : 1,12 mW par faisceau, diamètre à $1/e^2$: 2,2 mm, soit 114 mW / cm².

Polarisations rectilignes TM.

Configuration dite de "couplage d'ondes" [Pauliat (1)] : la face d'entrée est $[\bar{1}10]$, le vecteur réseau (et le champ électrique appliqué) est suivant l'axe [001].

Les résultats de la figure 4-6a montrent sont en accord avec le modèle de transport de charges [Kukhtarev 79]. n_1 est indépendante du champ électrique appliqué si celui-ci est inférieur au champ de diffusion E_d ([Pauliat (1)], et chapitre 5, §3.2.a). Lorsque le champ est plus fort, n_1 augmente linéairement avec le champ.

On voit sur la figure 4-6b que sous champ, le déphasage φ_n s'écarte de sa valeur initiale de -90° . Cependant, nous n'avons pas pu appliquer une tension suffisante pour voir φ_n revenir vers -90° comme le prédit le modèle de l'effet photoréfractif [Kukhtarev 79] (voir aussi chapitre 5, figure 5-7).

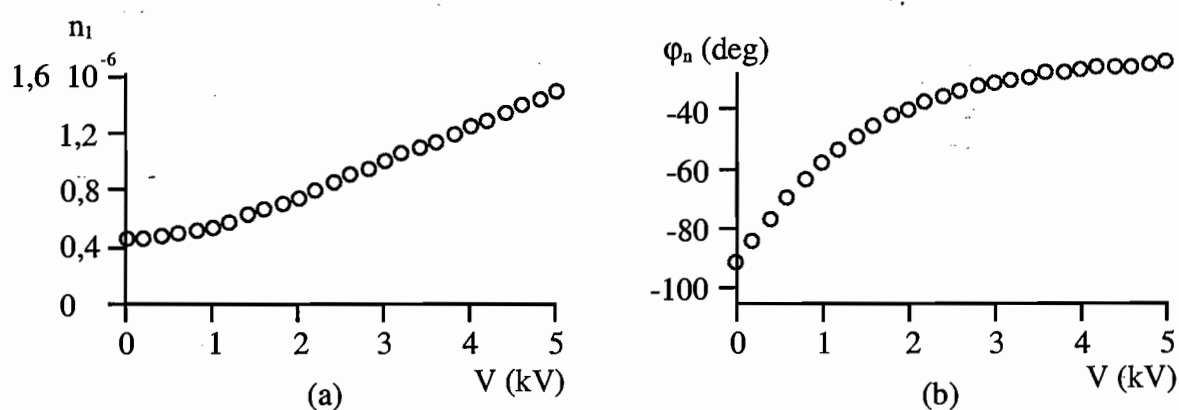


Figure 4-6 : Evolution de l'amplitude et du déphasage du réseau d'indice dans BGO en fonction de la tension appliquée

4.2. Sensibilité et minimum d'efficacité mesurable

4.2.a. Introduction : modulation résiduelle d'intensité

Le facteur de calibration n'influence que le rapport entre les réseaux d'indice et d'absorption, mais d'autres sources d'erreur détériorent les conditions de détection des réseaux de faible efficacité.

Par exemple, la résolution de l'oscilloscope numérique limite la précision de mesure des oscillations. On peut fixer un critère arbitraire définissant la limite de détection des oscillations, en estimant que l'amplitude des oscillations doit être digitalisée sur au moins 20 niveaux. Cela correspond très grossièrement à une précision de $180^\circ/20 = 9^\circ$ sur le déphasage du réseau, et $1/20 = 5\%$ sur son amplitude, au cas où on peut négliger le bruit sur les oscillations.

Considérons un réseau d'indice pur déphasé de $\pi/2$ écrit par des faisceaux d'égalles intensités. On note ici DC la valeur du niveau continu et AC l'amplitude des oscillations. Si on détectait le signal (continu+oscillations) non découplé sur l'oscilloscope 8 bits (soit 256 niveaux), la plus petite efficacité détectable correspondrait à un rapport $AC/DC = 20/236 = 8,5\%$. On peut voir à partir de la relation (1-8) que pour de faibles efficacités, ce rapport vaut $AC/DC \approx 2\sqrt{\eta}$, ce qui donne une efficacité minimale de 0,2%. Le bruit sur le signal n'est pas assez important pour être pris en considération ici.

En découplant les niveaux continus et les oscillations, on peut en principe utiliser toute la dynamique verticale de l'oscilloscope pour visionner des oscillations aussi faibles que possible, avec le plus petit calibre de l'oscilloscope, ce qui est éventuellement facilité par l'amplification d'un facteur 10 des oscillations. Dans ce cas, la précision est meilleure. Grâce à la détection séparée des oscillations et des niveaux continus, en l'absence de tout bruit sur les signaux, l'incertitude sur les résultats obtenus suite à un seul décalage est très grossièrement de $180/128 = 1,4^\circ$ sur le déphasage du réseau, et $1/128 = 0,8\%$ sur son amplitude. En réalité, la précision est alors limitée par le bruit sur les oscillations.

Quelles sont les origines de ce bruit ? Dans notre dispositif, le bruit électronique des détecteurs est négligeable par rapport aux autres sources de bruit, bien visibles sur les signaux. Le bruit d'intensité du laser a typiquement une amplitude (notée "bruit laser") de 0,4% du niveau continu si celui-ci est d'environ 1 mW, pour le laser He-Ne utilisé. Il s'agit d'un bruit à haute fréquence, dont on s'affranchit dans une large mesure en ajustant les oscillations par des sinusoïdes. La qualité de cet ajustement est garantie pour deux raisons : les oscillations sont enregistrées sur plus d'une période, et la linéarité de la rampe de tension est excellente.

Une autre source d'erreur provient du modulateur électro-optique qui introduit un signal parasite, même au meilleur réglage, sous la forme d'une modulation résiduelle d'intensité (notée "signal EO") au cours du décalage. Il s'agit donc d'un signal parasite variant dans le temps. Elle trouve son origine dans les imperfections du modulateur, en l'occurrence probablement un alignement imparfait des 4 cristaux. Cette modulation résiduelle est souvent linéaire en première approximation. On parvient assez facilement à régler l'orientation du modulateur de telle sorte que $\text{signal EO} / DC < 0,2\%$. Les défauts d'alignement des cristaux dégradent le taux d'extinction du modulateur. Nous avons mesuré avec un laser He-Ne (faible divergence) une valeur de 1:210 (± 30) pour notre cellule, en configuration modulateur d'amplitude (1:250 d'après le constructeur). On cherchera à optimiser ce paramètre si l'on veut réduire davantage la modulation d'intensité résiduelle. Cependant, le taux d'extinction dépend aussi de la diffusion et des variations accidentelles de la biréfringence dans la section du cristal. On peut facilement trouver des modulateurs électro-optiques de taux d'extinction 1:1000, mais ils sont généralement de type longitudinal, ce qui nécessite des tensions de commande beaucoup plus élevées (typiquement 10 à 20 fois plus élevées).

En général, nous avons travaillé avec le modulateur Gsänger présenté dans le §1.1. Mais dans certains cas, il est nécessaire de minimiser ce signal. Nous avons alors utilisé trois modulateurs transverses en série optiquement et en parallèle électriquement, avec des réglages d'orientation indépendants (chapitre 8).

4.2.b. Erreur introduite par la modulation résiduelle d'intensité

Quelle est l'influence de ce signal parasite sur les signaux détectés en présence d'un réseau ? On peut montrer que seules les oscillations de la voie comportant le modulateur sont affectées et ce, quelle que soit l'efficacité de diffraction. A l'oscillation sinusoïdale attestant de l'existence d'un réseau, s'ajoute un signal parasite qui n'est autre que la modulation résiduelle d'intensité en sortie du modulateur. L'ajustement des sinusoïdes permet de réduire cette modulation de façon partielle seulement, car sa composante à la fréquence des sinusoïdes (notée "signal EO à f ") est plus importante que celle du bruit d'intensité du laser. Avec une modulation résiduelle proportionnelle à la tension appliquée, cette composante vaut $\text{signal EO à } f = \text{signal EO} / \pi$, c'est-à-dire, pour un réglage convenable du modulateur, $\text{signal EO à } f = 0,2\% DC / \pi$.

On peut se donner un second critère : les oscillations sont détectables si $AC / \text{signal EO à } f > 1$, c'est-à-dire si $AC / DC > 1 \times 0,2\% / \pi \approx 6,4 \cdot 10^{-4}$, ce qui correspond à une efficacité minimale de 10^{-7} . En découplant les signaux continus et les oscillations, on gagne donc un facteur 20000 sur ce seuil de détection pour l'efficacité de diffraction minimale, soit environ 140 sur la sensibilité de détection des oscillations. C'est comme si l'on gagnait 7 bits sur l'oscilloscope, pour la détection des oscillations du plus petit réseau mesurable.

Nous avons simulé les résultats qu'on obtiendrait si l'une des oscillations était entâchée d'une modulation résiduelle linéaire, pour un échantillon d'épaisseur 5 nm , à la longueur d'onde de 532 nm . Nous avons traité les cas typiques des réseaux purs, locaux ou déphasés de $\pi/2$, d'abord au seuil de détection pour l'efficacité ($\eta = 10^{-7}$, c'est-à-dire $n_1 = 10^{-8}$ pour un réseau d'indice, ou $1,2 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ pour un réseau d'amplitude), et pour des réseaux de modulation 4 fois plus forte. Le tableau 4-2 regroupe les résultats numériques, et le tableau 3 ci-dessous donne les conclusions dans chaque cas.

Chaque type de réseau analysé donne principalement une erreur sur un seul paramètre du réseau, à moins que l'efficacité ne soit très faible (proche du seuil de détection). Dans le cas de réseaux purs, la contribution absente apparaît artificiellement, comme dans le paragraphe précédent.

Notons que pour évaluer les erreurs causées par la modulation résiduelle d'intensité sur un réseau mixte quelconque de faible efficacité, il suffit de cumuler les erreurs des contributions pures d'indice et d'absorption qui composent le réseau. Nous insistons à nouveau sur le fait que toutes ces erreurs ont lieu uniquement pour des réseaux de faible efficacité, inférieure à environ 10^{-3} (au-delà, l'erreur sur les amplitudes est inférieure à 1%, l'erreur sur les phases inférieure au degré).

type de réseau	paramètres des réseaux				
		n_1	α_1 (cm ⁻¹)	φ_n (deg)	φ_α (deg)
indice pur local	sans erreur avec erreur	10^{-8} $5 \cdot 10^{-9}$ (-47%)	— $1.8 \cdot 10^{-3}$ ($r = 0.35$)	0° 0°	— -90°
indice pur à $\pi / 2$	sans erreur avec erreur	10^{-8} $1.13 \cdot 10^{-8}$ (+13%)	— $6.3 \cdot 10^{-4}$ ($r = 2$)	-90° -62° (+28°)	— -90°
absorption pure locale	sans erreur avec erreur	— $5.35 \cdot 10^{-9}$ ($1/r = 2$)	$1.2 \cdot 10^{-3}$ $1.35 \cdot 10^{-3}$ (+13%)	— 0°	0° -28° (-28°)
absorption pure à $\pi / 2$	sans erreur avec erreur	— $5.35 \cdot 10^{-9}$ ($1/r = 2.9$)	$1.2 \cdot 10^{-3}$ $1.8 \cdot 10^{-3}$ (+50%)	— 0°	-90° -90°

type de réseau	paramètres des réseaux				
		n_1	α_1 (cm ⁻¹)	φ_n (deg)	φ_α (deg)
indice pur local	sans erreur avec erreur	$4.3 \cdot 10^{-8}$ $4.8 \cdot 10^{-8}$ (+12%)	— $6.4 \cdot 10^{-4}$ ($r = 9$)	0° 0°	— -90°
indice pur à $\pi / 2$	sans erreur avec erreur	$4.3 \cdot 10^{-8}$ $4.8 \cdot 10^{-8}$	— $6.3 \cdot 10^{-4}$ ($r = 8$)	-90° -83° (+7°)	— -90°
absorption pure locale	sans erreur avec erreur	— $5.35 \cdot 10^{-9}$ ($1/r = 8$)	$5.1 \cdot 10^{-3}$ $5.1 \cdot 10^{-3}$	— 0°	0° -7° (-7°)
absorption pure à $\pi / 2$	sans erreur avec erreur	— $5.4 \cdot 10^{-9}$ ($1/r = 9$)	$5.1 \cdot 10^{-3}$ $5.7 \cdot 10^{-3}$ (+11%)	— 0°	-90° -90°

Tableau 4-2 : Erreurs sur les paramètres de réseaux purs, causées par la modulation résiduelle d'intensité. En haut : réseaux d'efficacité très faible (10^{-7} , au seuil de détection).
En bas : réseaux de faible efficacité ($1,6 \cdot 10^{-6}$).

type de réseau	efficacité	erreur sur
indice pur local	η faible η très faible	n_1 n_1, α_1
indice pur à $\pi / 2$	η faible η très faible	φ_n φ_n, n_1
absorption pure locale	η faible η très faible	φ_α φ_α, α_1
absorption pure à $\pi / 2$	η faible η très faible	α_1 α_1, n_1

Tableau 3 : Erreurs sur les paramètres des réseaux causées par la modulation résiduelle d'intensité

4.3. Autres erreurs systématiques

Citons pour mémoire d'autres erreurs systématiques, de moindre importance.

On n'ajuste jamais parfaitement la polarisation des faisceaux incidents. Par exemple, si on veut travailler avec des polarisations rectilignes identiques, un léger défaut dans l'orientation de la polarisation se traduira par une légère chute de la modulation des franges, et par l'effacement partiel du réseau à cause de la composante orthogonale de la polarisation du faisceau dérégulé. Des expériences effectuées en modifiant volontairement l'orientation de la polarisation d'un faisceau ont montré que ce paramètre n'est pas extrêmement sensible.

Un autre cas de figure est celui d'une polarisation rectiligne qui ne l'est pas parfaitement, notamment en sortie du modulateur électro-optique. Nous avons conclu que ce réglage n'est pas critique, en jouant sur l'orientation d'une lame $\lambda / 4$ introduite pour l'occasion sur une voie, avec un axe neutre approximativement aligné sur la polarisation du faisceau. Ces conclusions sont valables pour des réseaux inscrits dans des matériaux peu ou pas sensibles à des réseaux de polarisation lumineuse, ce qui était le cas pour tous les matériaux étudiés dans la thèse.

Nous avons vu que l'imprécision sur la valeur de l'absorption moyenne α_0 n'a aucune conséquence si les faisceaux ont des incidences symétriques, puisque α_0 n'intervient pas dans le traitement des signaux. Dans le cas d'incidences non symétriques, α_0 n'est pas un paramètre très critique, ce que l'on peut voir en faisant varier sa valeur lors de l'ajustement des signaux pendant le traitement informatique.

L'imprécision sur la valeur de l'épaisseur d de l'échantillon n'influe que sur les amplitudes estimées des réseaux, et pas sur leurs déphasages. En effet, le dispositif mesure $n_1 d$, les variations du chemin optique, et $\alpha_1 d$, les variations de l'absorption intégrée sur l'épaisseur. L'erreur relative sur les amplitudes est donc la même que sur d .

On notera aussi une indétermination qui n'est pas une erreur systématique à proprement parler. Nous n'avons pas cherché à connaître le signe du déphasage φ introduit par la rampe. Dans le traitement des résultats, une inversion du signe de φ transforme φ_n en $\pi - \varphi_n$, et φ_α en $-\varphi_\alpha$. En particulier, on a une indétermination entre 0 et π pour les réseaux d'indice, et entre $\pi/2$ et $-\pi/2$ pour tous les réseaux. Dans l'étude des matériaux, il nous a semblé inutile de lever cette indétermination, sauf dans certains cas (chapitres 7, 8).

5. Matériaux très lents et dérives thermiques

5.1. Instabilités des franges d'interférence

5.1.a. Origine des instabilités

Jusqu'ici, nous avons discuté des erreurs du dispositif que l'on pourrait qualifier d'"invariables", c'est-à-dire qui affectent de la même façon le premier et le dernier point de mesure. Ce sont des erreurs systématiques.

Il existe un autre type d'erreur, variable aléatoirement pendant la durée de l'expérience. Il s'agit de l'instabilité du système de franges d'interférences, qui se manifeste dans notre montage comme dans tout dispositif interférométrique. Ce problème est seulement mentionné dans les références [Woods 83] et [Gerhtz 87]. Les franges bougent par rapport à un référentiel fixe, dès que la différence de chemin optique entre les deux voies varie. Cette erreur est aléatoire dans sa nature, cependant elle peut se manifester sous la forme d'un signal en cas de dérive, et donc prendre l'apparence d'une erreur systématique.

Ces instabilités proviennent en partie de vibrations mécaniques qui font varier la longueur des bras, de façon différente sur chacun des bras à un instant donné. Elles peuvent aussi être d'origine thermique. Des courants d'air induisent des variations de température, modifiant la longueur optique des bras. En particulier, la longueur optique du modulateur de phase change du fait des variations de température provoquées par les courants d'air, et éventuellement par le faisceau qui chauffe le modulateur. Heureusement, si la variation d'indice qui en découle tend à diminuer la longueur optique, la dilatation du matériau compense pratiquement cet effet dans AD^*P . Notons n_0 l'indice ordinaire du cristal (c'est l'indice vu par une onde polarisée suivant l'axe neutre sujet à l'effet électro-optique), l la longueur du cristal, T la température. La variation de phase induite sur le faisceau par une variation de température δT est :

$$\delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left(\frac{\partial n_0}{\partial T} + n_0 \frac{\partial l}{l \partial T} \right) l \delta T$$

Pour AD^*P , $n_0 = 1,5275$ à 532 nm , $\partial n_0 / \partial T = -4,93 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\partial l / l \partial T = 39,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Landolt].

Le cristal de notre modulateur mesure $l = 130,2 \text{ mm}$. Pour une variation de température de $0,1 \text{ K}$ par exemple, la variation de phase vaut $\delta\varphi = +95^\circ$ pour AD^*P à la longueur d'onde $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$.

Si la précision souhaitée sur la mesure des déphasages est de $\pm 5^\circ$, la température de la cellule de Pockels doit être stabilisée à mieux que $5 \cdot 10^{-3} \text{ K}$.

5.1.b. Illustration : réseaux induits dans des polymères dopés

Au cours de la phase de validation du dispositif, nous avons voulu tester le dispositif dans une situation différente de celle du §4.1.d, sur un matériau où l'on aurait quasiment la certitude d'écrire un réseau local. Nous avons choisi un polymère organique, le poly (methyl methacrylate) (PMMA), dopé à 5% en poids par des molécules de colorant, le "disperse red 1" (DR1), déjà bien caractérisé dans des expériences pompe-sonde pour mesurer le dichroïsme [thèse El Osman]. Nous rappelons ici brièvement l'origine des effets photoinduits dans ce matériau.

Le DR1 est une molécule anisotrope, en forme de bâtonnet, connue pour ses propriétés de photoisomérisation (chapitre 7). La molécule initialement sous la forme "trans" absorbe la lumière polarisée suivant son grand axe et passe ainsi dans la conformation "cis" instable. Au cours des cycles de photoisomérisation / relaxation, elle subit des rotations aléatoires, conduisant à une redistribution angulaire : les molécules s'orientent peu à peu perpendiculairement à la polarisation. Des variations d'indice et d'absorption apparaissent par ces deux mécanismes : (i) par photoisomérisation, car les formes "cis" et "trans" n'ont pas les mêmes courbes de dispersion et d'absorption, et (ii) par redistribution angulaire, car ce sont des molécules biréfringentes et dichroïques.

Les échantillons sont des films déposés à la tournette sur une lame de verre carrée, de côté 15 mm . Voici les conditions expérimentales utilisées :

Echantillon : PMMA-DR1. Epaisseur $1,25 \mu\text{m}$. Absorption initiale $\alpha_0 = 7400 \text{ cm}^{-1}$ (DO 0,4).
 Indice $n_0 \approx 1,5$ à 633 nm [thèse El Osman].
 Longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$ (laser He-Ne).
 Incidences symétriques, demi-angle externe $\theta = 8^\circ$ soit un pas $\Lambda = 2,3 \mu\text{m}$.
 Puissance : $45 \mu\text{W}$ par faisceau, diamètre à $1/e^2$: $1,8 \text{ mm}$, soit $1,8 \text{ mW} / \text{cm}^2$.
 Polarisations rectilignes TM.

Les premières expériences sur ce matériau ont mis en évidence l'instabilité du dispositif. Comme le temps de réponse du matériau à cette longueur d'onde et à cette puissance est relativement long, le réseau n'a pas le temps de suivre les mouvements des franges. On mesure donc les fluctuations aléatoires du déphasage relatif entre les franges et le réseau, et les

variations associées de l'amplitude du réseau, qui s'efface en partie et se reconstruit, alternativement (figure 4-7a).

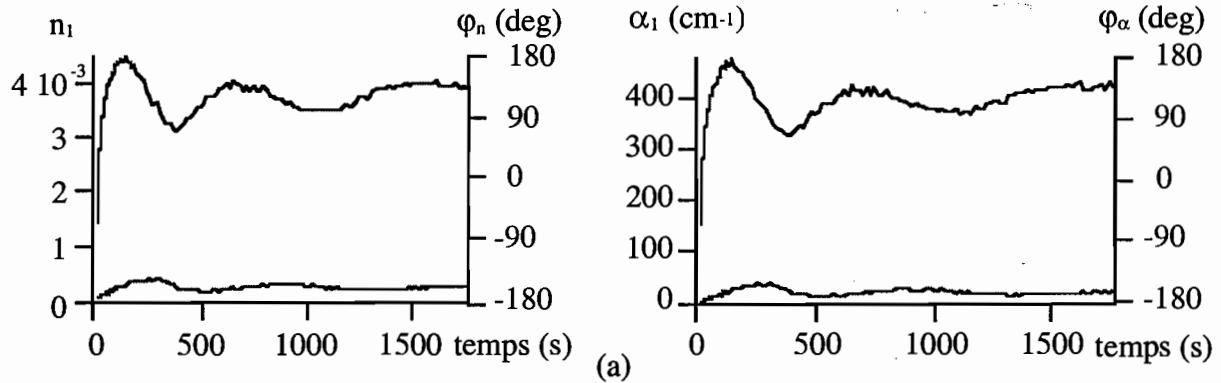


Figure 4-7a : Evolution temporelle des paramètres du réseau d'indice dans PMMA-DR1, avec un montage non protégé des vibrations et courants d'air

Par la suite, nous avons amélioré la stabilité mécanique en remplaçant dans le montage tous les supports sur tiges par des supports stables, isolé les faisceaux par des tubes métalliques et entouré les éléments du montage, notamment la cellule de Pockels, par du polystyrène afin de limiter les variations de température causées par les courants d'air. Le dispositif est aussi protégé par une cage en plastique. Dans ces conditions, une fois l'état stationnaire atteint, les paramètres du réseau restent bien stables (figure 4-7b).

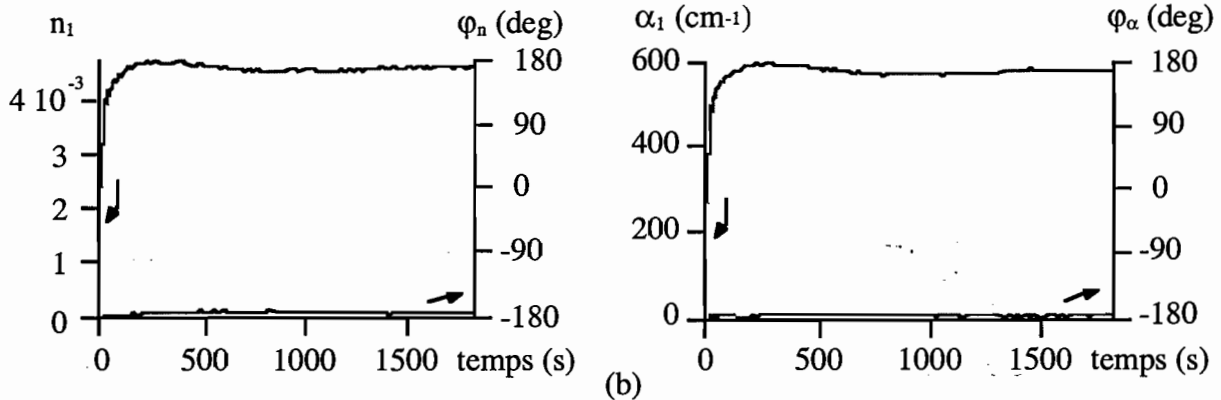


Figure 4-7b : Idem figure 4-7a, avec un montage protégé

Les oscillations d'intensité détectées pendant le décalage des franges ne sont ni en phase, ni en opposition de phase (figure 4-8). Le réseau est donc mixte. Les modulations d'indice $n_1 = 4,6 \cdot 10^{-3}$ et d'absorption $\alpha_1 = 580 \text{ cm}^{-1}$ ont la même efficacité $\eta_n \approx \eta_\alpha \approx 0,13\%$, très faible, ce qui assure la validité du traitement des signaux. On a vu (chapitre 2, §1.4) qu'avec de faibles efficacités, la description de la diffraction établie en régime de Bragg est valable quel que soit le régime de diffraction. Ici, on est en régime de Raman-Nath, car $Q\gamma = 0,01 \leq 1$ (2-43). Par ailleurs, conformément à nos attentes, le réseau est local : $\varphi_n = \varphi_\alpha = \pi$. Cette diminution de l'indice et de l'absorption est compatible avec le signe de la

biréfringence et du dichroïsme du DR1, et avec les expériences réalisées auparavant avec un seul faisceau [thèse El Osman].

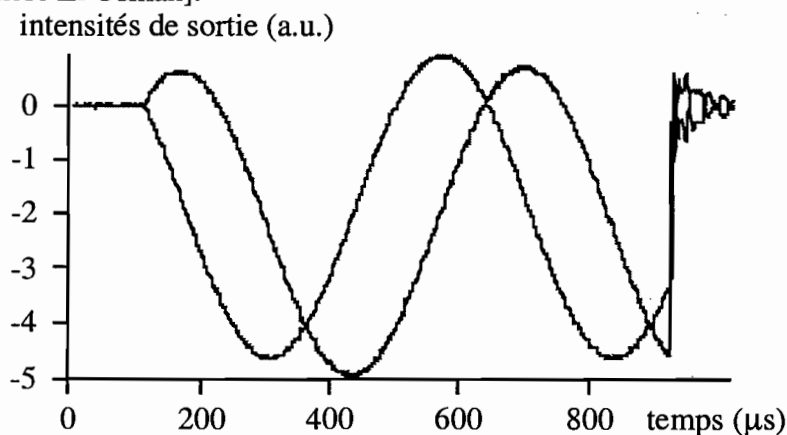


Figure 4-8 : Oscillations d'intensité des faisceaux de sortie pendant un décalage des franges

En étudiant la reproductibilité de l'inscription, nous avons remarqué que l'erreur sur les amplitudes des réseaux ($\pm 10\%$) provient essentiellement de la qualité de la superposition des faisceaux. Nous avons estimé l'erreur sur les déphasages à $\pm 5^\circ$; cette faible valeur est liée à la précision avec laquelle les détecteurs sont positionnés au centre de l'image de l'échantillon, et à l'imprécision sur le facteur de calibration (§4.1). L'efficacité est assez forte pour que l'erreur causée par la modulation résiduelle d'intensité soit négligeable (§4.2).

5.2. Influence du temps de réponse des matériaux

Bien entendu, ce phénomène a lieu en permanence, mais ses effets diffèrent suivant le temps de réponse du matériau analysé. Si le matériau est très rapide, le réseau photoinduit a le temps de réagir. A chaque mouvement des franges, l'ancien réseau s'efface partiellement, et un nouveau réseau se reconstruit de sorte de conserver un déphasage constant entre les franges et le réseau, déphasage imposé par la nature du phénomène physique à l'origine du réseau. Dans les expériences, ces fluctuations et mouvements des franges sont pratiquement toujours continus, par conséquent avec un matériau rapide, les franges et le réseau se déplacent à la même vitesse dans le même sens. Comme le dispositif mesure le déphasage du réseau par rapport aux franges et non par rapport à un référentiel fixe, ces fluctuations ont un effet négligeable sur les résultats.

Pour ces matériaux rapides (temps de réponse inférieur à quelques dizaines de secondes), la précision de mesure des déphasages est très bonne (1 à 2°), sauf pour certains types de réseaux, à cause des erreurs liées au facteur de calibration et à la modulation résiduelle d'intensité (§4.2 et 4.3). Cette précision sur la mesure du déphasage est comparable à celle obtenue dans d'autres travaux [Zha 90, Freschi 97].

En revanche, si le temps de réponse du matériau est lent par rapport à la durée caractéristique des variations de la différence de marche, le réseau n'a pas le temps de suivre les franges. Le système de franges et le réseau sont tous deux mobiles, mais pas à la même vitesse. Le réseau "essaye de rattraper" les franges. Dans ce cas, le dispositif détecte cette variation parasite du déphasage entre le réseau et les franges. Si cette variation est une dérive, il devient difficile de faire une distinction entre cet artéfact et la cinétique d'un déphasage réel. Cela nous paraît être à l'origine de détections erronées de l'effet photoréfractif dans certains matériaux lents. Nous l'illustrerons sur plusieurs exemples dans la seconde partie de ce manuscrit. Si le matériau est extrêmement lent, le montage devient, à la limite, un bon moyen de mesurer les fluctuations de la différence de marche.

Ce problème est de première importance dans notre dispositif, étant donné que l'on souhaite mesurer le déphasage du réseau à quelques degrés près. Pour fixer les idées, considérons un montage avec un angle $2\theta = 10^\circ$ entre les faisceaux d'incidences symétriques, à la longueur d'onde de 532 nm . L'interfrange est de $3 \mu\text{m}$. Une variation du déphasage du réseau par rapport aux franges de 5° correspond à un déplacement relatif de $x = 42 \text{ nm}$, c'est-à-dire à une variation de la différence de marche de seulement $2x \sin \theta = 7 \text{ nm}$.

Le déphasage n'est pas le seul paramètre dont l'évaluation est faussée par les instabilités mécaniques et thermiques. L'amplitude du réseau est également affectée, car le réseau doit sans cesse se reconstruire. Dans le cas limite où le déphasage a varié d'un demi-interfrange, le réseau s'efface.

Il est relativement facile de s'affranchir dans une large mesure des instabilités mécaniques, dont la fréquence ne dépasse pas quelques Hertz en général. Il suffit de réaliser le montage sur un marbre lourd et stable, de fixer solidement tous les composants, et d'éviter les montures en porte-à-faux. Pour limiter les instabilités thermiques, nous avons protégé le dispositif à l'aide d'une cage en plastique. De plus, nous avons isolé les éléments du montage avec du polystyrène, et les faisceaux ont été protégés par des tubes métalliques dans la mesure du possible. Ces précautions ont permis d'améliorer sensiblement la stabilité interférométrique.

5.3. Dérivées de fréquence du laser

Les variations de la différence de marche peuvent être causées par un autre phénomène d'origine thermique, moins évident que les courants d'air. Il s'agit de la dérive de fréquence du laser. Elle peut être provoquée par la dilatation de la cavité et par le déplacement de la courbe de gain en fonction de la température. Dans les lasers monomodes longitudinaux et les lasers fonctionnant simultanément sur quelques modes, les deux phénomènes sont nécessaires pour interpréter la dérive de fréquence. Dans les lasers fonctionnant sur de nombreux modes à la fois, on observe aussi une dérive de fréquence, attribuable au seul déplacement de la courbe de

gain. La dérive de fréquence n'est probablement minimisée que dans les lasers stabilisés en température ou asservis en fréquence.

La variation de la longueur d'onde est suffisamment faible pour ne modifier l'interfrange que de façon infime. Cependant, seule la frange centrale, d'ordre d'interférence nul, reste immobile. Les autres franges se resserrent ou s'écartent par rapport à la frange centrale d'autant plus que l'ordre d'interférence est élevé. Ce phénomène est exactement celui qui explique l'irisation des franges, de part et d'autre de la frange centrale achromatique, dans un interférogramme en lumière blanche. Dans notre dispositif, si la différence de marche est suffisamment importante, les ordres d'interférence des franges qui éclairent le matériau sont voisins d'une unique valeur élevée. Dans ce cas, l'effet visible de la dérive de fréquence est une translation de l'interférogramme, d'autant plus importante que la différence de marche diffère de zéro. L'équivalent de cette idée dans le domaine temporel constitue le principe de fonctionnement du Fabry-Perot à balayage utilisé comme spectromètre.

Nous allons voir qu'il est facile d'obtenir des translations importantes. Prenons l'exemple de deux faisceaux à 532 nm faisant un angle de $2\theta = 10^\circ$. Si la différence de marche vaut $\Delta = 5\text{ cm}$, la distance entre la frange située au centre de la zone de superposition des faisceaux et la frange d'ordre 0 est $\Delta / 2\sin\theta = 29\text{ cm}$. L'ordre d'interférence dans la zone de superposition est $p = \Delta / \lambda \approx 94000$. Une dérive de la fréquence du laser de $\delta\nu = 6\text{ GHz}$ en 30 min (valeur typique pour le laser YAG doublé) provoque un glissement des franges avoisinant $\delta\varphi = 2\pi\Delta.\delta\nu / c \approx 360^\circ$ en 30 min.

La présence du modulateur électro-optique dans un bras et pas dans l'autre rend le montage dissymétrique. De ce fait, il est facile d'avoir une différence de marche assez importante si l'on n'y prend pas garde.

Pour pallier ce problème, il faut soit éliminer la dérive de fréquence en utilisant un laser stabilisé en fréquence, soit la rendre invisible pour le réseau en réalisant un montage avec une différence de marche pratiquement nulle. Pour l'étude de matériaux lents, c'est cette dernière solution que nous avons choisie, en utilisant une ligne à retard sur une voie de l'interféromètre, ou en réalisant un montage symétrique (chapitre 6).

Pour ces matériaux lents (temps de réponse supérieur à quelques minutes), la précision sur la mesure des déphasages est très bonne (1 à 2°) au début de l'expérience, puis se dégrade petit à petit à cause des dérives de franges. La dérive de franges est typiquement d'un interfrange (360°) en 10 à 20 min pour un montage calfeutré mais non symétrique, à un interfrange en 4 à 5 jours pour un montage calfeutré et parfaitement symétrique, décrit dans la seconde partie de ce manuscrit.

6. Identification d'effets par leur cinétique (BGO:Cu)

BGO dopé au Cu est un cristal photoréfractif dans lequel on peut s'attendre à observer simultanément plusieurs effets physiques, car des phénomènes de révélation de réseaux y ont été observés [Pauliat (2)]. La révélation est une augmentation brutale de l'efficacité de diffraction à la coupure des faisceaux d'écriture, laissant présager la coexistence de deux réseaux en compétition (de signes contraires) et de temps de décroissance différents. Nous avons voulu différencier ces phénomènes à l'aide de l'expérience de décalage des franges, dans les conditions expérimentales suivantes :

Echantillon : BGO:Cu, symétrie 23. Epaisseur 11 mm.

Indice $n_0 \approx 2,5$ à 633 nm [Pauliat (2)].

Longueur d'onde $\lambda = 633$ nm (laser He-Ne).

Incidences symétriques, demi-angle externe $\theta = 7^\circ$ soit un pas $\Lambda = 2,6$ μm .

Puissance : 300 μW par faisceau, diamètre à $1/e^2$: 1,8 mm, soit 12 mW / cm².

Polarisations rectilignes TM.

Configuration dite de "couplage d'ondes" puis d'"efficacité de diffraction" [Pauliat (1)] : la face d'entrée est $[\bar{1}10]$ dans les deux cas, le vecteur réseau (et le champ électrique appliqué) est respectivement suivant l'axe [001], puis suivant [110]. Le cristal est simplé tourné de 90° entre ces deux configurations.

L'expérience 1 est réalisée dans la configuration "couplage". Un réseau d'indice se forme en quelques secondes, en quadrature avec les franges ($\varphi_n = 90^\circ$). C'est selon toute vraisemblance un réseau photoréfractif (figure 4-9). Ensuite, n_i diminue, φ_n s'écarte de sa valeur initiale et monte jusqu'à 125° , et un réseau d'absorption approximativement local ($\varphi_a = \pi$) apparaît. A plus long terme, subsiste uniquement le réseau d'indice photoréfractif déphasé de 90° , le réseau d'absorption disparaît.

Les amplitudes de tous les réseaux sont sous-estimées, car les faisceaux ne se recouvrent pas dans toute l'épaisseur de l'échantillon, très épais. Toutes les courbes devraient être corrigées par le même facteur d'échelle, mais cela n'a aucune incidence sur les observations qui suivent.

Compte tenu des cinétiques observées, il semble que deux réseaux existent : un réseau d'indice rapide, d'origine photoréfractive, et un réseau mixte plus lent, local, causé par un phénomène de photochromisme, comme nous allons en discuter plus loin. Ce réseau disparaît à long terme, probablement par saturation, c'est-à-dire que le réseau perd sa forme sinusoïdale initiale, et finit par disparaître, car la variation d'indice ou d'absorption est devenue spatialement uniforme. On n'est pas dans un cas simple où l'un des effets provoque une variation d'indice, et l'autre provoque une variation d'absorption, auquel cas une seule expérience de décalage des

franges suffirait pour les distinguer. Ici, les deux effets ne sont pas séparés, mais la cinétique des paramètres des réseaux nous donne des indications intéressantes. Avec ce matériau, il est possible de confirmer notre interprétation intuitive de cette première expérience. Nous avons réalisé deux autres expériences dans des conditions expérimentales différentes, dans lesquelles un seul des mécanismes intervient.

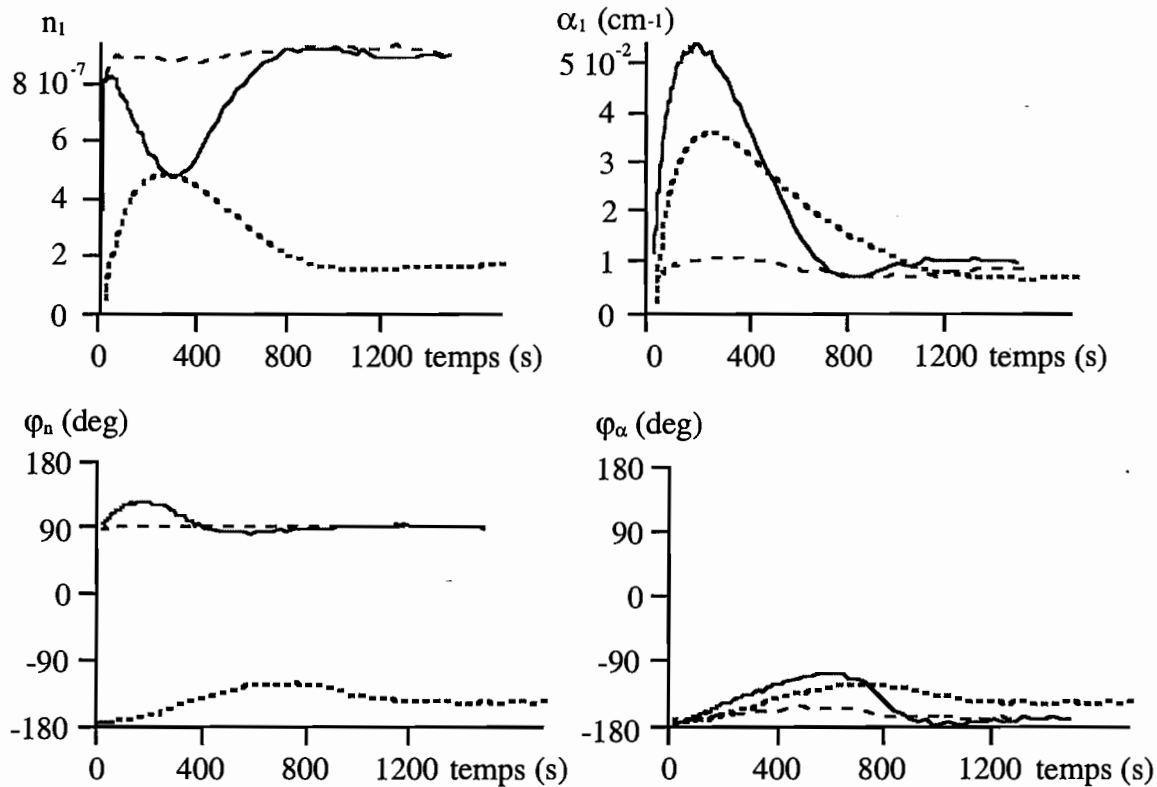


Figure 4-9 : Evolution temporelle des paramètres des réseaux dans BGO:Cu, dans les configurations "couplage d'ondes" (traits continus), "efficacité de diffraction" (pointillés), et après blanchiment par un faisceau uniforme (points).

Dans l'expérience 2, l'échantillon a été éclairé par un faisceau uniforme, l'un des faisceaux d'écriture, pendant 25 min, pour blanchir le matériau. Les variations d'indice et d'absorption induites par le photochromisme devraient déjà être saturées avant d'inscrire le réseau. C'est bien ce que l'on observe, puisque disparaissent à la fois le creux dans la courbe de n_1 , la variation de φ_n et le réseau d'absorption (figure 4-9). Il ne reste plus que le réseau d'indice photoréfractif.

Dans l'expérience 3, le cristal a été tourné de 90° . Dans la configuration dite d'"efficacité de diffraction", les ondes transmise et diffractée ont des polarisations orthogonales, donc n'interfèrent pas. On n'observe plus de réseau d'indice photoréfractif. Les modulations d'indice et d'absorption observées suggèrent une origine commune, l'effet photochromique. Ce réseau est local ($\varphi_n = \pi$, $\varphi_\alpha = \pi$). Pour être plus exact, ces déphasages évoluent lentement au cours du temps à partir de cette valeur, sans doute en raison d'un lent glissement des franges dû à la

dérive de fréquence du laser (§5.3). Le réseau photochromique n'a pas le temps de suivre les franges, ce qui explique la variation du déphasage. On pourrait penser que la disparition du réseau photochromique provient de son effacement, quand les franges se sont suffisamment déplacées. Cette explication n'est pas viable car le réseau devrait alors s'effacer et se reconstruire périodiquement (chapitre 6), ce qui n'est pas le cas ici. Ce phénomène n'a pas lieu avec le réseau photoréfractif qui est beaucoup plus rapide.

Nous avons mis en évidence des réseaux d'indice photoréfractif ($\varphi_n = \pi/2$) et photochromique ($\varphi_n = \pi$) en quadrature. Par conséquent, lorsque ces deux réseaux coexistent, la variation d'indice résultante devrait augmenter. Et pourtant, nous avons observé le contraire. Cela signifie que les deux réseaux ne sont pas en quadrature. En fait, c'est ce que nous venons de remarquer quelques lignes plus haut : le réseau d'indice photoréfractif se déplace à la vitesse des franges, alors que le réseau d'indice photochromique se déplace moins vite. Leur déphasage relatif s'écarte donc de sa valeur initiale $\pi/2$.

Interprétation microscopique : l'effet photochromique dans BGO:Cu a fait l'objet de travaux antérieurs, en particulier des mesures de spectres d'absorption [thèse Marquet]. Dans la bande interdite de BGO se trouvent des centres dits photochromiques (PC). Sous illumination rouge, les centres PC se dépeuplent, libérant des électrons dans la bande de conduction. Comme il y a moins d'électrons à exciter, l'absorption diminue (blanchiment).

La condition d'existence du photochromisme est donc que l'état fondamental des centres PC soit peuplé d'électrons. Des centres donneurs profonds (bande B) excités en lumière bleue fournissent des électrons à des centres pièges à électrons superficiels (centres T), qui se dés excitent en cédant ces électrons aux centres PC. La composante bleue de la lumière ambiante suffit à remplir partiellement de cette façon les centres PC. Pour cette raison, les mesures de photochromisme en lumière bleue doivent être précédées d'un blanchiment thermique ou optique en lumière rouge [thèse Marquet, thèse Hamri].

Ces phénomènes ont lieu à basse température ($T < 250K$) dans les cristaux de sillénites non dopés. A température ambiante, les centres T sont en équilibre thermique avec la bande de conduction et donc vides d'électrons, interdisant le photochromisme. C'est compatible avec l'absence de réseau d'absorption et donc de photochromisme dans BGO non dopé (§4.1.d). En revanche, dans BGO:Cu, le photochromisme est stable jusqu'à $720K$, car la présence de Cu crée de nouveaux centres profonds, qui alimentent les centres PC en électrons.

Etant donné que nous n'avons pas pris de précaution particulière pour protéger notre échantillon de la lumière ambiante, il est probable que les centres PC soient déjà partiellement remplis, ce qui explique le blanchiment observé. Il s'agit d'une dés excitation optique des centres PC. On notera que la variation d'absorption que nous avons observée est négative ($\varphi_\alpha = \pi$), en cohérence avec cette explication.

7. Justification et originalité de notre dispositif

- **type du montage** : pour des raisons de disponibilité du matériel, nous avons opté pour la méthode rampe avec modulateur électro-optique. On aurait indifféremment pu choisir la méthode sinusoïde (chapitre 3). Nous n'avons pas d'argument permettant de dire quelle est la méthode la plus précise. Quoiqu'il en soit, pour toutes les mesures réalisées, nous n'avons jamais été en limite de détection.

- **hypothèses sur les réseaux** : notre objectif a été de mettre au point un dispositif dont l'usage soit le plus large possible, c'est-à-dire capable de mesurer le plus grand nombre possible de paramètres des réseaux, dans la plupart des matériaux holographiques. L'idée est de ne poser aucun a priori sur le matériau à étudier, en quelque sorte considéré comme une "boîte noire". Par conséquent, nous n'avons pratiquement fait aucune hypothèse sur les réseaux. Cet état d'esprit est proche de celui des références [Sutter 90], [Walsh 92] et [Xia 94] qui sont les seules à considérer d'un point de vue pratique et théorique des réseaux mixtes avec des amplitudes et des déphasages inconnus. Cela conditionne le nombre de paramètres à mesurer et donc le modèle théorique d'analyse. Avec 6 paramètres mesurés (les niveaux DC, l'amplitude et la phase des oscillations), nous déterminons 6 paramètres physiques (les intensités incidentes, les amplitudes et les déphasages des réseaux d'indice et d'absorption), ce qui caractérise complètement les réseaux photoinduits.

Par rapport aux trois références citées ci-dessus, nous avons adapté notre analyse pour ne pas avoir à formuler certaines hypothèses, à savoir : réseaux écrits par des faisceaux d'incidences symétriques [Sutter 90] ou contrapropageants [Xia 94], $m \ll 1$ [Xia 94], $m = 1$ [Sutter 90], [Walsh 92] ou encore faible efficacité de diffraction [Sutter 90], [Walsh 92]. Notre seule restriction est de négliger la non uniformité des réseaux supposés sinusoïdaux, pour des raisons de simplicité d'analyse.

- **séparation des réseaux** : le but est de séparer au maximum les différentes contributions dans l'hologramme. Nous effectuons cette séparation à deux niveaux.

D'une part, lors de chaque décalage des franges, comme [Sutter 90] et [Walsh 92], nous séparons le réseau d'indice du réseau d'absorption, ce qui ne pouvait être fait en une seule mesure dans [Xia 94] à cause de l'hypothèse $m \ll 1$.

D'autre part, lorsque cela est possible et utile, nous séparons différentes contributions physiques à l'origine des réseaux. C'est la raison majeure qui nous a conduits à réaliser un montage capable de mesurer la cinétique des différents paramètres des réseaux simultanément. De plus, les réseaux résultant de certains phénomènes physiques se construisent dans des conditions expérimentales très spécifiques. Il suffit donc de réaliser des expériences dans des conditions différentes pour séparer ces contributions d'origines physiques différentes, comme

nous l'avons vu dans [Cudney 92] et [Liphardt 98]. Pour les matériaux que nous avons étudiés, ces conditions concernent la polarisation des faisceaux, la configuration géométrique ou même la présence d'un liquide d'indice. On pourrait imaginer d'autres exemples, comme l'intensité incidente, le champ électrique appliqué.

- **intérêt de la cinétique** : la plupart des montages décrits dans les paragraphes 4.1 et 4.2 auraient pu être utilisés pour mesurer des cinétiques, mais les auteurs n'en ont pas vu l'intérêt, ou ils ont préféré se limiter à l'étude de l'état stationnaire qui est elle-même souvent suffisamment complexe.

Citons ici les 3 références qui ont fait état de résultats expérimentaux avec mesure de cinétiques :

Avec un décalage linéaire des franges provoqué par une cale piézoélectrique, [Sutter 90] a mesuré la construction d'un réseau de blanchiment local de cinétique lente, superposé à un réseau d'indice non local plus rapide. Dans ce cas, les cinétiques des amplitudes des réseaux d'indice et d'absorption sont différentes, et les phases sont constantes. C'est bien la cinétique qui indique des origines physiques différentes pour les contributions d'indice et d'absorption. L'expérience de décalage des franges est ici pleinement justifiée, car on ne pourrait pas séparer les effets de ces différents réseaux par une simple mesure de l'efficacité de diffraction, même résolue temporellement.

Nous n'avons pas présenté les deux montages qui suivent dans l'historique (chapitre 3), car ils sont de nature particulière.

Dans [Ing 93], l'un des faisceaux d'écriture a une composante de polarisation parallèle à celle de l'autre faisceau, et une composante perpendiculaire. Ces deux composantes interfèrent à la sortie, par projection sur un polariseur, et après passage par une lame de phase qui compense le déphasage introduit par l'échantillon entre les deux polarisations. Ce système ne nécessite pas de décaler les franges. Il a été utilisé pour mesurer les cinétiques de l'amplitude et de la phase (trouvée constante) d'un réseau d'indice pur dans BaTiO_3 .

Le montage de [Lawler 91] met en oeuvre un réseau de diffraction et deux modulateurs acousto-optiques pour réaliser le décalage. Ce sont aussi des échantillons de BaTiO_3 qui ont été analysés par cette méthode, pour mesurer les cinétiques de l'amplitude et de la phase du réseau supposé d'indice pur.

Dans la plupart de nos expériences, nous avons observé des déphasages constants au cours du temps, comme dans [Sutter 90], [Ing 93] et [Lawler 91].

Nous avons observé dans plusieurs cas des déphasages évoluant dans le temps. Dans $\text{BGO}:\text{Cu}$ (§6), cette évolution temporelle est liée à la construction simultanée de deux réseaux de temps de réponse et de déphasages différents. Dans les cristaux liquides dopés, les variations de π du déphasage indiquent une compétition entre deux réseaux (chapitre 8). Par ailleurs, avec la

plupart des matériaux lents (chapitres 6, 7, 8), la variation du déphasage est causée par des mouvements des franges d'inscription, provenant du dispositif expérimental. La mesure du déphasage permet justement de les mesurer. Ces mouvements sont aussi présents dans les montages insensibles à la phase, mais ne peuvent être identifiés que par un dispositif comme le nôtre.

En résumé, l'intérêt de la mesurer la cinétique des paramètres des réseaux est d'identifier des réseaux d'origines physiques différentes, ou de mettre en évidence et de mesurer les éventuelles dérives des franges d'interférence.

- analyse approfondie de la précision des mesures et des limitations du montage : pour ce dispositif, nous nous étions aussi fixés comme objectif majeur la fiabilité des résultats obtenus. Dans quelle mesure peut-on croire aux valeurs mesurées ?

Parmi les travaux effectués sur les différentes techniques de décalage des réseaux, nous sommes les seuls avec [Gerhtz 87] à présenter une analyse des sources de bruit et d'erreur (§4, §5). Cependant, cette analyse est surtout théorique dans [Gerhtz 87], où les deux principales sources d'erreur sont omises. Au contraire, nous prenons en compte la modulation résiduelle d'intensité de la cellule électro-optique, et la calibration des détecteurs, qui déterminent la sensibilité du dispositif.

Nous insistons sur la facilité avec laquelle des résultats factices peuvent apparaître, suite à des problèmes expérimentaux, comme des dérives de température, ou une mauvaise calibration relative des détecteurs. A ce sujet, il est fort probable que le faible réseau d'absorption détecté dans [Walsh 92] n'ait aucune réalité physique, étant donné la valeur extrêmement élevée du rapport $r = 220$ que l'on peut déduire des données présentées. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant que le déphasage de ce réseau soit entâché d'une très grande incertitude ($\varphi_\alpha = 0^\circ \pm 50^\circ$).

En ce qui concerne l'analyse théorique, parmi les études également fondées sur l'hypothèse des réseaux uniformes, nous sommes les seuls à en formuler approximativement les conditions de validité. Notons par ailleurs que parmi les études prenant en compte la non uniformité des réseaux, seul [Gr-Jeps 97 (3)] en justifie la nécessité. D'autre part, notre analyse permet d'interpréter les signaux en régime de Bragg, mais aussi en régime de Raman-Nath pour la première fois, avec de faibles efficacités.

Partie 2

Etude de matériaux par le dispositif de réseaux mobiles

Etude de matériaux rapides

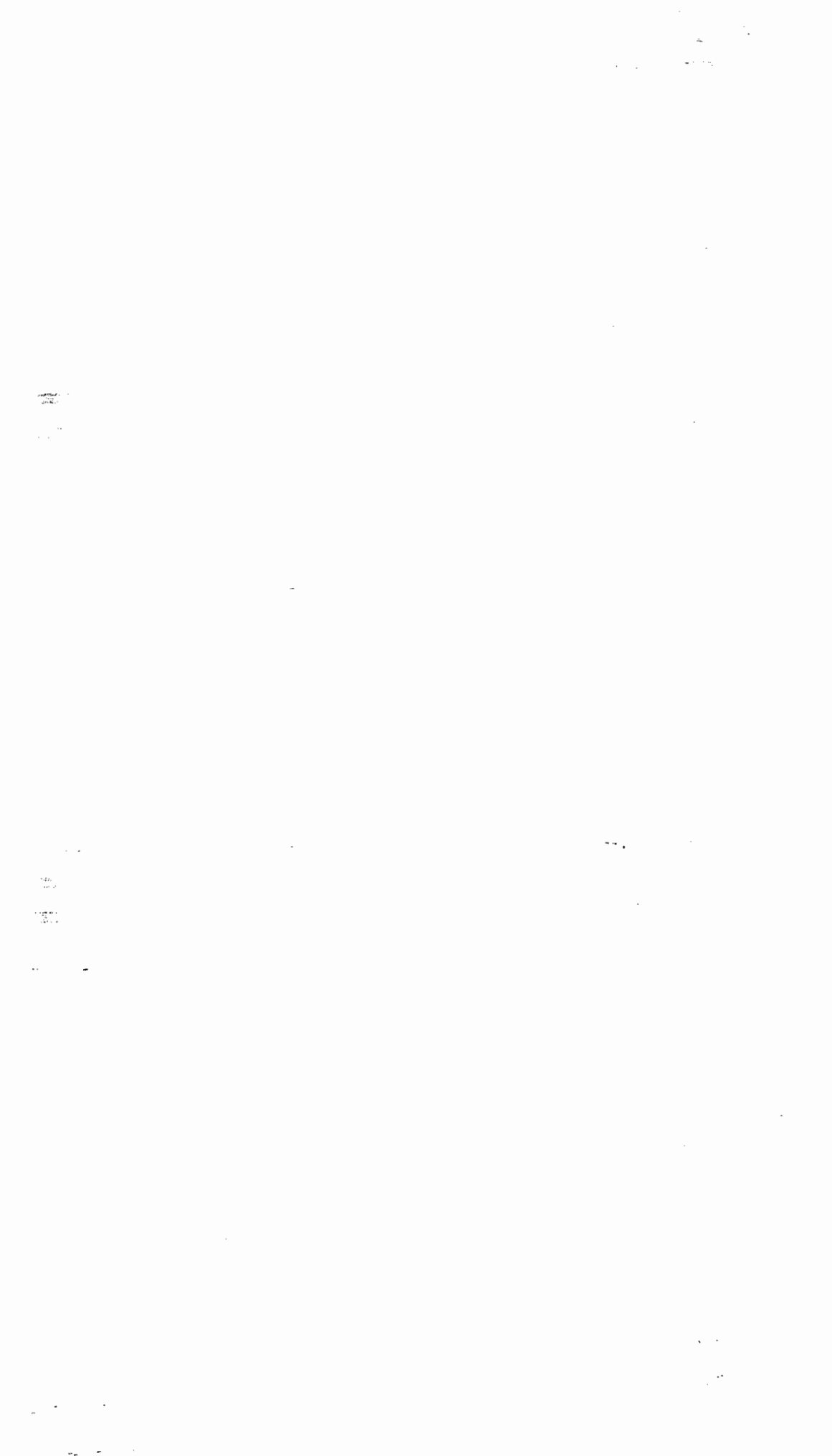
Chapitre 5. Les matériaux photoréfractifs organiques

Etude de matériaux lents

Chapitre 6. Les sol-gels silice / PPV

Chapitre 7. Les sol-gels Sik / DR1 /TEOS

Chapitre 8. Les cristaux liquides dopés



Introduction

Nous allons à présent exposer les résultats obtenus avec la technique des réseaux mobiles sur différents matériaux, dans le cadre de collaborations avec des laboratoires de synthèse. Si le dispositif présenté dans la première partie est opérationnel pour analyser des matériaux rapides, dont le temps de réponse est inférieur à une minute (chapitre 5), il doit en revanche être adapté dans le cas des matériaux lents (chapitres 6, 7, 8), car il devient alors sensible aux dérives des franges d'écriture (chapitre 1, §5.3). Nous montrerons que ces dérives de franges ont été à plusieurs reprises à l'origine d'erreurs d'interprétation sur la nature des effets photoinduits (chapitres 6, 7, voir aussi [Levi 98]). En particulier, dans des expériences de couplage à deux ondes, l'observation d'un transfert d'énergie peut laisser penser à tort qu'un réseau est non local, et par suite causé par l'effet photoréfractif.

L'effet photoréfractif est une modulation spatiale de l'indice de réfraction, due au champ électrique induit par une répartition de charges inhomogène dans un matériau soumis à une illumination non uniforme [Günter 88, Kukhtarev 79, Pauliat (1)].

Les matériaux photoréfractifs sont des semi-isolants ou des semi-conducteurs rendus *photoconducteurs* par des impuretés appelées pièges ou sites photoréfractifs, sous deux états de valence : l'un occupé par une charge électrique, l'autre vide. Dans les franges brillantes issues des interférences entre deux ondes incidentes, les sites occupés sont photoexcités (*absorption*) et libèrent des charges. Ces charges peuvent migrer par diffusion ou par entraînement sous un champ électrique, vers les franges sombres où elles se recombinent avec les sites vides (*piégeage*). Il se forme donc un réseau de charges, qui donne naissance à un réseau de champ électrostatique appelé champ de charge d'espace. Ce réseau est en quadrature avec le réseau de charges, il induit un réseau d'indice par *effet électro-optique*. Nous venons d'énoncer les quatre propriétés nécessaires à l'effet photoréfractif : absorption, photoconduction, présence de pièges, effet électro-optique.

Un réseau d'indice photoréfractif est non-local, c'est-à-dire que son déphasage φ_n par rapport aux franges est différent de 0 et π . Dans le cas du transport de charges par diffusion, $\varphi_n = \pm\pi/2$. Sous champ électrique, φ_n diffère de $\pm\pi/2$. Ce déphasage non local entraîne un transfert d'énergie entre les deux faisceaux d'écriture (chapitre 1, §3).

Pour démontrer l'existence de l'effet photoréfractif dans un matériau donné, il ne suffit pas de montrer la simultanéité des quatre propriétés énoncées ci-dessus. Il faut aussi observer un réseau d'indice et retrouver les caractéristiques de l'effet photoréfractif. La première d'entre elles est le déphasage du réseau, mais il faut aussi vérifier l'effet d'un champ électrique appliqué, de l'intensité d'écriture, ou les symétries de l'effet électro-optique concerné.

La technique des réseaux mobiles est la seule à pouvoir mesurer directement le déphasage du réseau. Bien plus qu'une simple conséquence de l'effet photoréfractif, il s'agit pratiquement d'une signature. L'effet photoréfractif est le seul processus connu à ce jour pour donner des réseaux d'indice non locaux. En tout cas, nous ne connaissons pas de contre-exemple.

On peut aussi déduire l'existence de l'effet photoréfractif de l'observation d'un transfert d'énergie. Nous entendons ici par transfert d'énergie une variation temporelle du rapport des deux intensités de sortie, qui doit être compatible avec les symétries de l'effet électro-optique (dépendance avec la polarisation, changement de signe avec l'orientation de l'échantillon car ces matériaux sont non centrosymétriques). Il est indispensable de vérifier ce changement de signe. En effet :

- si les faisceaux ont des angles d'incidence dissymétriques ou des puissances différentes, on obtient une variation relative des intensités de sortie avec des réseaux d'indice ou d'absorption locaux. Cependant, c'est toujours le faisceau le plus fort qui cède de l'énergie au faisceau le plus faible. Ce n'est donc pas à proprement parler du transfert d'énergie.
- même si les faisceaux ont des angles d'incidence symétriques et ont même puissance, on peut observer une variation relative des intensités de sortie à cause des dérives de franges (chapitre 1, §5.3), mais elle n'est pas forcément reproductible, et ne dépend pas de l'orientation de l'échantillon.

A la différence de la technique des réseaux mobiles, cela nécessite donc plusieurs expériences successives.

Chapitre 5 :

Les matériaux photoréfractifs organiques

Chapitre 5 : Les matériaux photoréfractifs organiques

Introduction

L'effet photoréfractif a été observé pour la première fois dans les années 1960, sous forme d'une dégradation de la structure spatiale d'un faisceau laser ("dommage optique", [Ashkin 66], [Chen 67]). Depuis, il a été étudié et utilisé en vue d'applications potentielles qui ont fait l'objet de nombreuses applications en laboratoire, dans le visible et l'infra-rouge : conjugaison de phase pour la correction d'aberrations sur des faisceaux laser, interférométrie holographique, mémoire optique, réseau de neurones, holographie dynamique intracavité pour contrôler le spectre de lasers, corrélateur optique, filtre de nouveautés, détecteur de vibrations ultrasonores, vélocimètre, gyromètre. Certaines de ces fonctions nécessitent un transfert d'énergie entre deux faisceaux. C'est l'une des propriétés de l'effet photoréfractif.

Une partie de la recherche dans ce domaine s'est concentrée sur l'étude des matériaux, leur fabrication et leur caractérisation optique. Pendant 20 ans, les efforts ont essentiellement porté sur les cristaux inorganiques comme $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{NbO}_3$, LiNbO_3 , BaTiO_3 , InP:Fe ou GaAs . Une autre approche a été développée depuis le début des années 1990, donnant naissance à une nouvelle classe de matériaux : les photoréfractifs organiques. Des cristaux organiques photoréfractifs ont d'abord été synthétisés [Sutter 90], puis une nouvelle étape a été franchie avec les polymères photoréfractifs qui sont des matériaux amorphes. Plutôt que le coût moins élevé résultant d'un mode de fabrication plus simple, l'avantage est de pouvoir varier facilement la composition des matériaux, pour en optimiser les propriétés. Chaque constituant a un rôle bien déterminé, fournir l'une des quatre propriétés nécessaires à l'effet photoréfractif. Il faut un sensibilisateur (photogénération de charges), un photoconducteur (transport de charges), un élément jouant le rôle de piège de charges, et une molécule non-linéaire appelée chromophore (effet électro-optique). Dans ces polymères amorphes, l'effet électro-optique est quadratique. La période du réseau d'indice induit est la moitié de celle de la figure d'interférences. Pour induire reproduire la figure d'illumination, on induit un effet électro-optique linéaire en orientant les chromophores par un champ électrique, ce qui permet aussi d'obtenir un réseau d'indice plus efficace. Les polymères haut T_g (température de transition vitreuse) sont orientés à chaud pendant leur synthèse et conservent ensuite leur orientation ; les polymères bas T_g sont orientés à température ambiante, pendant les expériences, par une tension appliquée à des électrodes sur les interfaces.

Après la première démonstration de l'effet photoréfractif dans un polymère électro-optique dopé par des molécules photoconductrices [Ducharme 91], les performances des polymères photoréfractifs ont été largement améliorées. Les polymères photoconducteurs dopés par des molécules électro-optiques se sont avérés les plus efficaces (100% d'efficacité de diffraction obtenus en 1994 [Meerholz 94]). Le meilleur temps de réponse a été réduit à quelques millisecondes [Wright 98]. Des applications ont été démontrées avec des organiques :

interférométrie holographique [Volodin 95], mémoire optique [Lundquist 96 (2)], conjugaison de phase [Volodin 96], limitation optique [Gr-Jeps 97 (2)], détection de vibrations ultrasonores [Klein 99]. Pendant longtemps, la qualité optique des polymères a été dégradée par la recristallisation des chromophores et l'aggrégation des dopants (séparation de phase), limitant la durée de vie des échantillons. Ces problèmes liés au vieillissement ont été fortement réduits dans certains matériaux [Cox 96, Gr-Jeps 97 (1)]. Les verres organiques photoréfractifs [Lundquist 96 (1), Mager 98] ne présentent pas cet inconvénient. Ils sont constitués de molécules bifonctionnelles, qui possèdent un groupement photoconducteur et un groupement électro-optique. On trouvera un tour d'horizon détaillé des matériaux organiques photoréfractifs dans les références [Moerner 94 (1)] et [Moerner 97].

Aujourd'hui, le dernier problème important de toutes ces structures est le claquage trop fréquent des échantillons sous champ électrique. En effet, il est nécessaire d'appliquer des tensions de plusieurs kilovolts entre les deux interfaces séparées de $100\text{ }\mu\text{m}$ typiquement. En général, les échantillons claquent au-delà de $100\text{ V}/\mu\text{m}$ environ.

Parallèlement à l'optimisation des matériaux destinée à améliorer les performances, un travail d'analyse a été mené pour comprendre et identifier clairement les mécanismes physiques qui interviennent dans ces matériaux, comme la photoconduction [Scott 92], le transport de charges [Schildkraut 92 (1), (2)] dont la description a été adaptée par rapport au modèle le plus courant utilisé pour les inorganiques [Kukhtarev 79], ou l'orientation moléculaire. A ce sujet, une avancée importante a été réalisée en 1994, avec la mise en évidence, dans les polymères bas T_g , d'un accroissement de l'effet électro-optique ("orientational enhancement effect", [Moerner 94 (2)]), grâce à l'orientation in situ des molécules selon la direction du champ électrique total, somme du champ appliqué et du champ de charge d'espace photoinduit. Une figure de mérite au niveau microscopique a été établie, tenant compte de la biréfringence et de la polarisabilité des chromophores [Wortmann 96].

Ne disposant pas à l'Institut d'Optique de laboratoire de synthèse de matériaux, notre objectif n'était pas de concevoir et de caractériser le meilleur matériau photoréfractif organique. En étudiant des verres organiques et des polymères dopés en provenance de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux (Strasbourg), et de Photonics Research Laboratory (SUNY, Buffalo, Etats-Unis), notre intention était d'analyser les phénomènes physiques à l'origine des réseaux photoinduits observés. La technique de décalage des réseaux avait déjà été mise en oeuvre dans des organiques photoréfractifs pour mesurer le déphasage à l'état stationnaire φ_n du réseau d'indice, et ainsi mettre en évidence la non-localité de l'effet [Walsh 92], ou en déduire la densité effective de pièges N_{eff} en mesurant φ_n en fonction du pas du réseau [Gr-Jeps 98 (1)]. Les seules études en dynamique concernaient les variations temporelles de l'efficacité de diffraction (mélange à quatre ondes dégénéré). Nous avons voulu extraire un maximum d'informations des expériences réalisées avec notre dispositif de décalage des réseaux, qui fonctionne en temps réel. Il donne tous les résultats de la technique de

diffraction et permet d'accéder à davantage de paramètres : les amplitudes et les déphasages des réseaux d'indice et d'absorption.

1. Présentation des matériaux

Nous avons étudié plusieurs types de matériaux, conçus pour être photoréfractifs.

L'essentiel des analyses présentées dans ce chapitre est consacré au verre organique Si_3 (Cz-Cz / TCNE) : TNFDM (figure 5-1) fabriqué à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, Groupe des Matériaux Organiques.

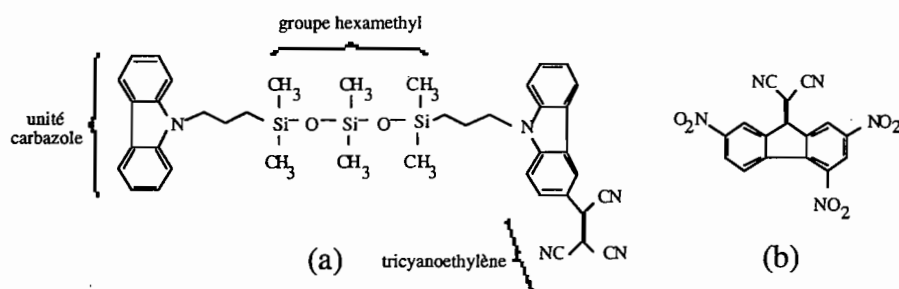


Figure 5-1 : a) Molécule bifonctionnelle Si_3 (Cz-Cz / TCNE), b) TNFDM

Les molécules Si_3 (Cz-Cz / TCNE) sont bifonctionnelles, c'est-à-dire qu'elles possèdent deux propriétés nécessaires à l'effet photoréfractif. Le groupement carbazole est photoconducteur, et le groupement carbazole greffé avec du tricyanoéthylène est à l'origine de l'effet électro-optique, en raison de son hyperpolarisabilité. En outre, l'alignement des molécules sous champ contribue aussi à l'effet électro-optique, par l'intermédiaire de la polarisabilité de ces molécules (§3.2.a). Par rapport à l'approche qui consiste à utiliser des molécules différentes pour réaliser chaque fonction, les molécules bifonctionnelles permettent d'éviter les problèmes de recristallisation et d'agrégation.

Le groupe hexaméthyltrisiloxane a pour rôle de connecter ces deux éléments. Sa longueur permet de diminuer la température de transition vitreuse ($T_g = 10^\circ C$), ce qui facilite l'orientation des molécules. A titre d'exemple, $T_g = 26^\circ C$ dans le matériau contenant la même molécule avec seulement deux atomes de Si. Quant à TNFDM (2,4,7-trinitro-9-fluorenylidene), c'est un dopant (0,1% en poids) qui joue le rôle de photosensibilisateur, en assurant la génération des charges.

Les échantillons sont fabriqués en mélangeant les molécules bifonctionnelles avec le photosensibilisateur dans une solution de chloroforme. On élimine ensuite le solvant par évaporation dans un four. Le matériau est introduit par capillarité entre deux lames de verre séparées de $d = 105 \mu m$ par des cales de mylar, et recouvertes d'électrodes transparentes en ITO. On obtient ainsi des échantillons relativement opaques, de couleur rouge sombre.

2. Nature des réseaux photoinduits

Nous avons réalisé les expériences de couplage à deux ondes [Frey 99 (3)] avec le dispositif expérimental décrit dans la partie 1 (figure 5-10). Voici les conditions expérimentales utilisées pour les expériences présentées dans la suite, sauf indication contraire :

Matériau : verre organique Si_3 (Cz-Cz / TCNE) : TNFDM. Epaisseur $105 \mu\text{m}$.
 Indice $n_0 = 1,62$ à 633 nm , absorption initiale 130 cm^{-1} (DO 0,5).
 Longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$ (laser He-Ne).
 Angles d'incidences externes $\theta_1 = 30^\circ$, $\theta_2 = 60^\circ$, internes $\theta_1^{\text{int}} = 18^\circ$, $\theta_2^{\text{int}} = 32^\circ$ soit un pas $\Lambda = 1,6 \mu\text{m}$.
 Puissance : 1 mW par faisceau, diamètre à $1/e^2$: $1,15 \text{ mm}$, soit $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$.
 Champ électrique appliqué : $15 \text{ V} / \mu\text{m}$.
 Polarisation rectilignes : TE ou TM.
 Température ambiante, entre 21°C et 23°C .

Pour ces expériences, les photodiodes détectent une partie centrale des faisceaux qui mesure environ 20% du diamètre. La zone de recouvrement utile des faisceaux est bien définie (chapitre 4, §1.2), c'est l'épaisseur de l'échantillon. Dans ces conditions, un réseau se forme en quelques secondes. Les oscillations d'intensité résultantes détectées par les photodiodes ont l'allure suivante en polarisation TM-TM (figure 5-2) :

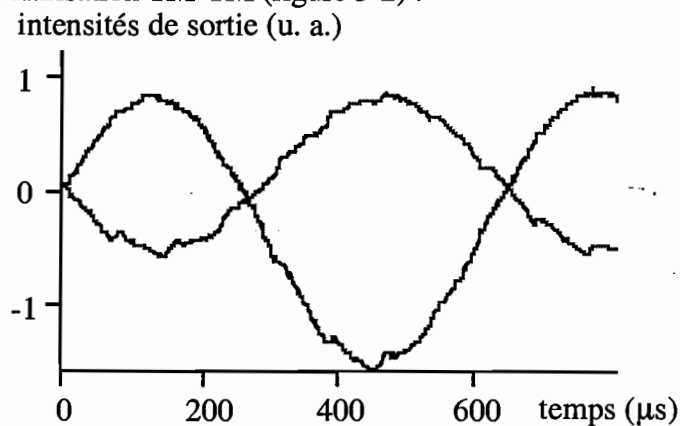


Figure 5-2 : Oscillations d'intensités typiques obtenues sur les détecteurs

En première approximation, les intensités sont en opposition de phase, signature d'un réseau d'indice prédominant. Comme les oscillations ne débutent pas en sinus, le déphasage de ce réseau est différent de 0 et π . On voit tout de suite que le réseau n'est pas local, de déphasage différent de $\pm\pi/2$ puisque le début des courbes ne correspond pas à un extremum. Il est également bien visible que les oscillations ont des amplitudes différentes sur les deux voies. Par conséquent, il existe aussi un réseau d'absorption. Son déphasage est de $\pm\pi/2$ par rapport au réseau d'indice, car les extrema des oscillations ne sont pas décalés.

Le traitement quantitatif de ces signaux donne les paramètres des réseaux suivants :

$$\begin{aligned} n_1 &\approx 10^{-4} \quad (\text{efficacité } \eta_n = 0,9\%), & \varphi_n &\approx -160^\circ \\ \alpha_1 &\approx 3,5 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{efficacité } \eta_n = 3 \cdot 10^{-4}, r = \sqrt{\eta_n / \eta_\alpha} = 2,8), & \varphi_\alpha &\approx 113^\circ \\ & & (\varphi_\alpha - \varphi_n &\approx -87^\circ). \end{aligned}$$

Etant donné la faible valeur des efficacités, la méthode de traitement est valable quel que soit le régime de diffraction. On peut néanmoins vérifier qu'on est en régime de Bragg : $\rho \approx 600 > 10$ (2-2).

3. Analyse du réseau d'indice

Le réseau d'indice non local est compatible avec un effet photoréfractif. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons fait varier les conditions expérimentales, de sorte de confronter les résultats au modèle usuel de transport de charges dans les photoréfractifs inorganiques [Kukhtarev 79]. Les séries d'expériences sont réalisées sur un même point de l'échantillon. Nous avons auparavant observé une très bonne reproductibilité des réseaux : dix inscriptions successives aboutissent au même réseau, avec la même cinétique. Pour effacer un réseau, il suffit d'éclairer l'échantillon par un faisceau uniforme, comme dans les cristaux photoréfractifs inorganiques.

3.1. Influence de la polarisation d'écriture

Comme indiqué dans le paragraphe 1, ce matériau a un T_g faible. Il est donc probablement sujet aux effets orientationnels ("orientational enhancement effect", [Moerner 94 (2)], annexe). Pour le vérifier, nous avons écrit des réseaux en polarisations TM et TE.

3.1.a. Variations d'indice à l'état stationnaire

D'après le modèle orientationnel, la polarisation d'écriture n'intervient pas dans la formation du réseau. En revanche, les variations d'indice observées en lecture donnent des informations sur les paramètres microscopiques. Si le rapport $\Delta n^{TM} / \Delta n^{TE}$ à l'état stationnaire est différent de 1, le matériau est soumis à l'"orientational enhancement effect" et la valeur du rapport renseigne sur l'importance relative des contributions dues à la polarisabilité et à l'hyperpolarisabilité des chromophores (voir annexe). Si $\Delta n^{TM} / \Delta n^{TE}$ est proche de 1, on ne peut pas savoir si l'"orientational enhancement effect" est présent, car l'effet électro-optique purement électronique (sans orientation) est aussi caractérisé par une absence d'anisotropie.

Nous avons obtenu les évolutions temporelles suivantes pour l'amplitude et le déphasage du réseau d'indice, avec le dispositif de décalage des réseaux (figure 5-3, sous $15 \text{ V} / \mu\text{m}$). Le traitement des signaux est valable car la polarisation est inchangée lors de la diffraction, en polarisation TM ou TE (voir annexe).

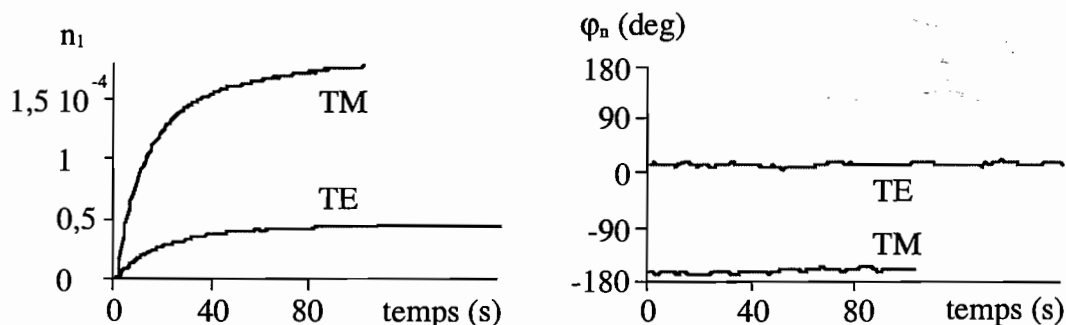


Figure 5-3 : Effet de la polarisation sur l'amplitude et le déphasage du réseau d'indice

Le déphasage du réseau est de -160° en polarisation TM, et 20° en TE. Cet écart de 180° indique un changement du signe de la variation d'indice. Cela ne peut pas se produire sans orientation in situ des chromophores sur la direction du champ total (annexe). Nous avons donc une preuve de l'existence de l'"orientational enhancement effect", à température ambiante dans ce matériau.

On mesure $\Delta n^{TM} = -3,9 \Delta n^{TE}$, d'où l'on déduit $x = C_{BR} / C_{EO} = 2,4$ (annexe). La contribution de la polarisabilité est donc majoritaire, ce que l'on peut quantifier en évaluant les variations d'indice associées à la polarisabilité et à l'hyperpolarisabilité : $\Delta n_{BR}^{TM} / \Delta n_{EO}^{TM} = 2,4$ et $\Delta n_{BR}^{TE} / \Delta n_{EO}^{TE} = -3,6$ (annexe). La polarisabilité joue un plus grand rôle en TE qu'en TM. On peut aussi estimer dans quelle mesure l'"orientational enhancement effect" augmente les variations d'indice (annexe). En TM, Δn_{BR}^{TM} et Δn_{EO}^{TM} s'ajoutent comme on vient de le voir, et cela conduit à une augmentation d'un facteur 10. En TE, bien que Δn_{BR}^{TE} et Δn_{EO}^{TE} se compensent partiellement, Δn_{BR}^{TE} l'emporte et permet une augmentation d'un facteur -2,6.

Nous venons de constater l'importance des effets orientationnels sur les valeurs des variations d'indice à l'état stationnaire. Quel est leur rôle dans la cinétique du réseau ? La cinétique est-elle limitée par le champ de charge d'espace, ou par la réorientation ?

3.1.b. Cinétique du réseau d'indice dans un matériau soumis à l'"orientational enhancement effect"

Les deux mécanismes fondamentaux responsables de la formation des réseaux sont le champ de charge d'espace et l'orientation moléculaire. Suivant les temps de réponse de ces deux effets, nous avons distingué les deux cas limites suivants :

- l'orientation des chromophores est beaucoup plus rapide que la formation du champ de charge d'espace. Dans ce cas, le réseau se construit au rythme du champ de charge d'espace. Au fur et à mesure que le champ apparaît, les molécules tournent, instantanément. On est en droit de comparer la cinétique du réseau aux prédictions du modèle classique de transport de charges.

- l'orientation des chromophores est beaucoup plus lente que la formation du champ de charge d'espace. Dans les premiers instants de l'illumination, les molécules sont encore immobiles mais elles ont déjà été pré-orientées par le champ $\vec{E}_0$ avant l'allumage des faisceaux. Un champ de charge d'espace peut donc se former, et donner naissance à un réseau d'indice par effet électro-optique purement électronique. Par la suite, les chromophores s'alignent sur le champ total, ce qui renforce le réseau par "orientational enhancement effect", effet électro-optique quadratique faisant intervenir la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité des chromophores (communément appelés "biréfringence" et "effet électro-optique"). On notera Δn^{champ} la variation d'indice d'origine électronique, qu'on obtiendrait si l'orientation était infiniment lente (pas d'orientation), et Δn^{orient} la variation d'indice causée par l'orientation sur le champ total. Δn^{orient} est la variation d'indice à l'état stationnaire dans notre expérience.

On doit donc observer deux cinétiques différentes lors de la formation du réseau : une cinétique rapide correspondant à l'établissement du champ de charge d'espace, et une cinétique lente associée à la réorientation moléculaire. On peut là aussi confronter la partie rapide de la cinétique au modèle classique, sous réserve qu'elle soit mesurable, c'est-à-dire que Δn^{champ} ne soit pas négligeable par rapport à Δn^{orient} . Il faut donc que le rapport $x = C_{BR} / C_{EO}$ (voir annexe) ne soit pas trop élevé.

Ces deux situations correspondent à une température de transition vitreuse T_g inférieure ou supérieure à la température ambiante, tout au moins dans les polymères à base de polyvinylcarbazole (PVK) [Bittner 98]. On trouvera une étude détaillée de l'évolution temporelle de la réorientation moléculaire dans cette même référence [Bittner 98]. En général, la réorientation contient elle-même plusieurs constantes de temps dont l'origine physique est complexe.

D'une part, la variation d'indice causée par la polarisabilité des chromophores présente deux constantes de temps $1/2D$ et $1/6D$, où D est une constante de diffusion, et la variation d'indice associée à l'hyperpolarisabilité varie avec la constante de temps $1/2D$ [Wu 91]. Cela provient des différents paramètres d'ordre qui décrivent les susceptibilités, or les paramètres d'ordres ont des cinétiques différentes.

D'autre part, les molécules ne voient pas toutes le même environnement, ce qui modifie leur énergie d'interaction avec le milieu, et donc la cinétique d'orientation. On peut décrire la dispersion de ces constantes de temps en ajustant l'évolution temporelle de l'amplitude du réseau par une fonction exponentielle étendue $1 - e^{-(t/\tau)^\beta}$, appelée fonction de Kohlrausch-Williams-Watts [Wright 98]. L'ajustement par une fonction biexponentielle suffit pour les polymères étudiés dans [Bittner 98].

On peut déterminer le temps de réponse des effets orientationnels à partir d'expériences où l'orientation moléculaire est le seul phénomène qui entre en jeu :

- mesure de l'évolution temporelle de la génération de seconde harmonique sous un champ électrique modulé temporellement en créneau [Schloter 97].
- mesure de la cinétique de la biréfringence photoinduite par un faisceau unique, sous champ électrique [Herlocker 99]. Cette technique a été appelée "ellipsométrie", dans le sens où elle détermine le déphasage introduit entre les deux lignes neutres. Elle a souvent été utilisée pour mesurer les contributions de la polarisabilité, de l'hyperpolarisabilité du premier [Moerner 94 (2)] et même du second ordre [Kippelen 96] dans les variations d'indice, en appliquant à l'échantillon une tension continue et une tension sinusoïdale de fréquence variable.

La température de transition vitreuse de Si_3 (Cz-Cz / TCNE) est $T_g = 10^\circ \text{C}$. En première approximation, on peut donc supposer que la cinétique du réseau est celle du champ de charge d'espace. La réorientation, plus rapide, n'influe pas sur la cinétique, mais sur la valeur de la variation d'indice à l'état stationnaire.

D'ailleurs, on peut ajuster correctement l'évolution temporelle de la variation d'indice par une monoexponentielle (figure 5-4) : $n_1(t) = n_{1\infty}(1 - e^{-t/\tau})$. C'est ainsi que nous avons défini la constante de temps τ des réseaux (4-1). On peut cependant s'interroger sur la valeur de cette comparaison, car c'est seulement dans des conditions bien précises que la cinétique est théoriquement une monoexponentielle. Ce sont les conditions du modèle de transport de charges le plus simple, avec un seul type de pièges, et avec un taux de modulation des faisceaux petit ($m \ll 1$), ce qui n'est pas le cas de nos expériences.

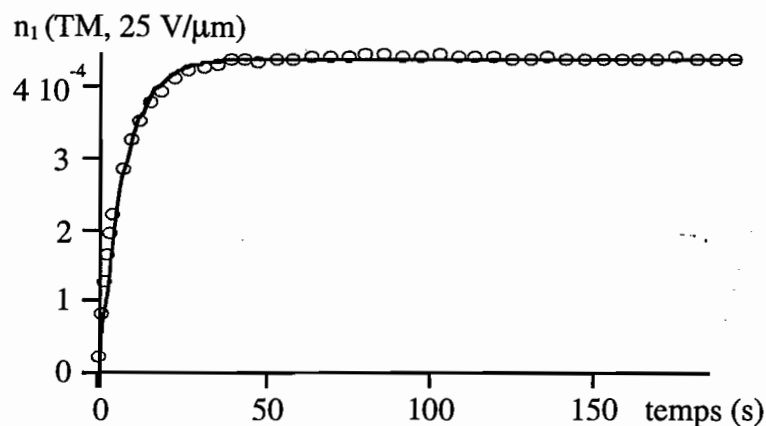


Figure 5-4: Ajustement de la cinétique du réseau d'indice (points expérimentaux : cercles) par une fonction monoexponentielle (en trait plein)

On remarque aussi que la cinétique du réseau est la même en polarisations TM et TE (figure 5-5, identique à la figure 5-3 mais avec des échelles différentes). C'est aussi un signe que la vitesse est limitée par la cinétique de formation du champ de charge d'espace. En effet, on a vu que la contribution de la polarisabilité est plus importante en polarisation TE, or cette contribution est plus rapide que celle de l'hyperpolarisabilité. Dans le cas où la vitesse serait limitée par la réorientation, la cinétique devrait être plus rapide en polarisation TE, ce qui n'est

pas le cas. Au contraire, si c'est le champ de charge d'espace qui limite la vitesse, la cinétique doit être indépendante de la polarisation.

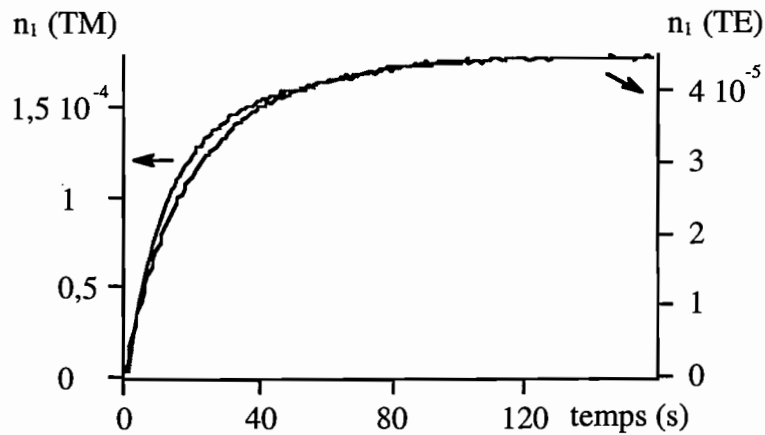


Figure 5-5 : Cinétiques des variations d'indice en polarisations TM et TE, sous $15 \text{ V} / \mu\text{m}$

3.2. Influence du champ électrique

Le champ électrique appliqué sur les électrodes a plusieurs rôles simultanés.

- (i) Il augmente la photogénération des charges et la photoconductivité [Moerner 94 (1)].
- (ii) Il autorise le déplacement des charges par entraînement sous champ, car la diffusion des charges est généralement très faible dans ces matériaux. Pour cela, le champ électrique doit avoir une projection non nulle sur le vecteur réseau, ce qui nécessite d'écrire les réseaux avec des faisceaux d'incidences dissymétriques (figure 5-6).
- (iii) Il oriente éventuellement les molécules non linéaires pour induire l'effet électro-optique. La symétrie du matériau est alors $C_{\infty v}$. Il est essentiel que le réseau soit incliné, pour une seconde raison : le coefficient de couplage électro-optique est nul si les faisceaux sont d'incidences symétriques.

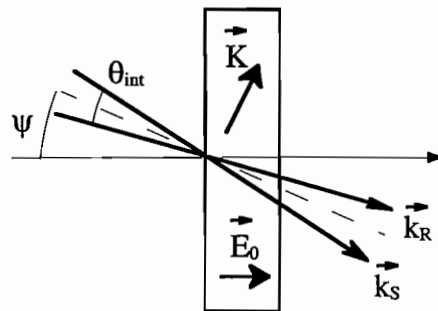


Figure 5-6 : Géométrie inclinée utilisée avec les matériaux de symétrie $C_{\infty v}$

- mesure de l'évolution temporelle de la génération de seconde harmonique sous un champ électrique modulé temporellement en créneau [Schloter 97].
- mesure de la cinétique de la biréfringence photoinduite par un faisceau unique, sous champ électrique [Herlocker 99]. Cette technique a été appelée "ellipsométrie", dans le sens où elle détermine le déphasage introduit entre les deux lignes neutres. Elle a souvent été utilisée pour mesurer les contributions de la polarisabilité, de l'hyperpolarisabilité du premier [Moerner 94 (2)] et même du second ordre [Kippelen 96] dans les variations d'indice, en appliquant à l'échantillon une tension continue et une tension sinusoïdale de fréquence variable.

La température de transition vitreuse de $\text{Si}_3(\text{Cz-Cz} / \text{TCNE})$ est $T_g = 10^\circ \text{C}$. En première approximation, on peut donc supposer que la cinétique du réseau est celle du champ de charge d'espace. La réorientation, plus rapide, n'influe pas sur la cinétique, mais sur la valeur de la variation d'indice à l'état stationnaire.

D'ailleurs, on peut ajuster correctement l'évolution temporelle de la variation d'indice par une monoexponentielle (figure 5-4) : $n_1(t) = n_{1\infty}(1 - e^{-t/\tau})$. C'est ainsi que nous avons défini la constante de temps τ des réseaux (4-1). On peut cependant s'interroger sur la valeur de cette comparaison, car c'est seulement dans des conditions bien précises que la cinétique est théoriquement une monoexponentielle. Ce sont les conditions du modèle de transport de charges le plus simple, avec un seul type de pièges, et avec un taux de modulation des faisceaux petit ($m \ll 1$), ce qui n'est pas le cas de nos expériences.

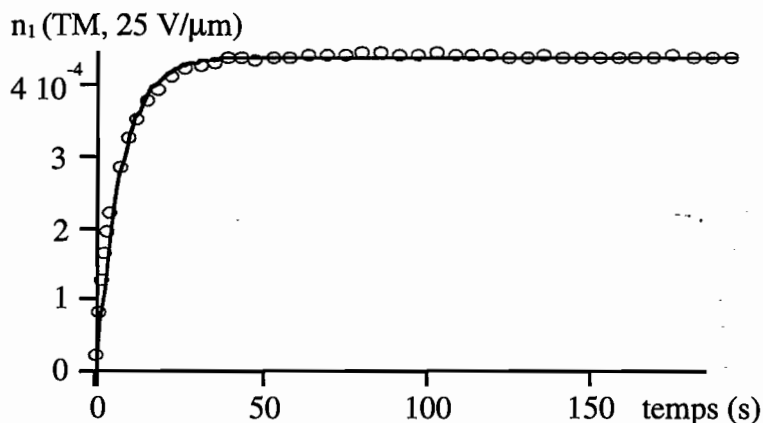


Figure 5-4: Ajustement de la cinétique du réseau d'indice (points expérimentaux : cercles) par une fonction monoexponentielle (en trait plein)

On remarque aussi que la cinétique du réseau est la même en polarisations TM et TE (figure 5-5, identique à la figure 5-3 mais avec des échelles différentes). C'est aussi un signe que la vitesse est limitée par la cinétique de formation du champ de charge d'espace. En effet, on a vu que la contribution de la polarisabilité est plus importante en polarisation TE, or cette contribution est plus rapide que celle de l'hyperpolarisabilité. Dans le cas où la vitesse serait limitée par la réorientation, la cinétique devrait être plus rapide en polarisation TE, ce qui n'est

pas le cas. Au contraire, si c'est le champ de charge d'espace qui limite la vitesse, la cinétique doit être indépendante de la polarisation.

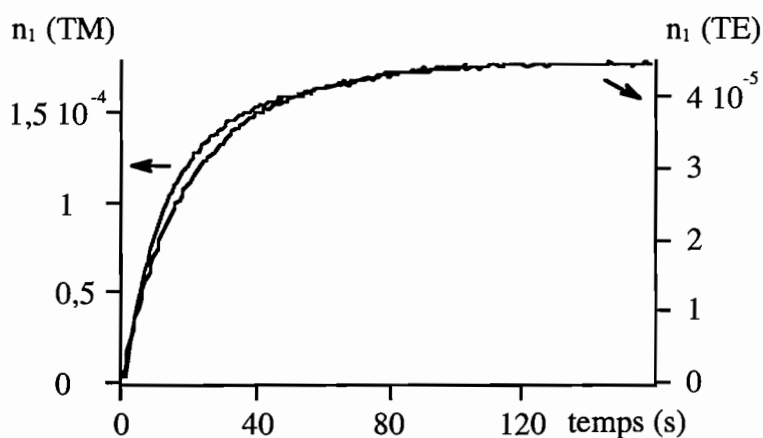


Figure 5-5 : Cinétiques des variations d'indice en polarisations TM et TE, sous $15 \text{ V} / \mu\text{m}$

3.2. Influence du champ électrique

Le champ électrique appliqué sur les électrodes a plusieurs rôles simultanés.

- (i) Il augmente la photogénération des charges et la photoconductivité [Moerner 94 (1)].
- (ii) Il autorise le déplacement des charges par entraînement sous champ, car la diffusion des charges est généralement très faible dans ces matériaux. Pour cela, le champ électrique doit avoir une projection non nulle sur le vecteur réseau, ce qui nécessite d'écrire les réseaux avec des faisceaux d'incidences dissymétriques (figure 5-6).
- (iii) Il oriente éventuellement les molécules non linéaires pour induire l'effet électro-optique. La symétrie du matériau est alors $C_{\infty v}$. Il est essentiel que le réseau soit incliné, pour une seconde raison : le coefficient de couplage électro-optique est nul si les faisceaux sont d'incidences symétriques.

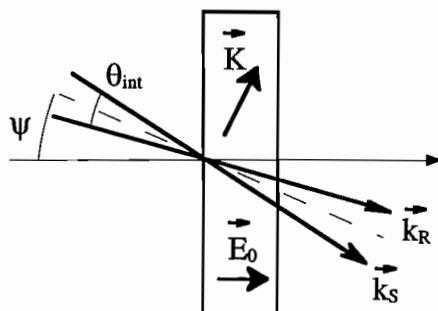


Figure 5-6 : Géométrie inclinée utilisée avec les matériaux de symétrie $C_{\infty v}$

Les caractéristiques des réseaux dépendent fortement de la tension appliquée aux bornes de l'échantillon. Nous avons appliqué des tensions maximales de 3500 V, soit 35 V / μm . Au-delà, le risque de claquage devient beaucoup plus important.

3.2.a. Evolution de la variation d'indice avec le champ

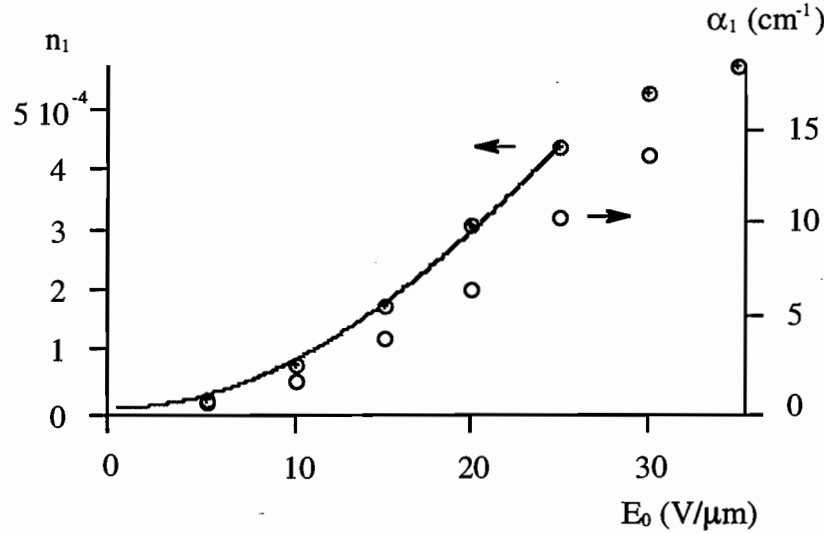


Figure 5-7 : Effet du champ appliqué sur l'amplitude des réseaux (polarisation TM).
En trait continu, ajustement de la variation d'indice par la fonction (5-1).

Pour interpréter l'évolution de l'amplitude de la variation d'indice avec le champ (figure 5-7 en polarisation TM), il faut prendre en compte l'alignement des chromophores sur le champ total (§3.1.a). La variation d'indice est proportionnelle au produit $E_0 E_1$, où E_0 est le champ appliqué, et E_1 le champ de charge d'espace (annexe). De façon équivalente, on peut exprimer la variation d'indice en termes d'effet électro-optique linéaire : $n_1 = r E_1$ avec r proportionnel à E_0 (annexe). Il reste à savoir comment E_1 évolue avec E_0 .

Le modèle classique de transport de charges [Kukhtarev 79] donne :

$$E_1 = -M \frac{E_q (E_K + iE_d)}{E_q - i(E_K + iE_d)} \quad \text{d'où} \quad E_1 = m E_q \sqrt{\frac{E_K^2 + E_d^2}{E_K^2 + (E_K + E_q)^2}} \quad (5-1)$$

où $\vec{E}_K = \vec{E}_0 \sin \psi$ est la projection de $\vec{E}_0$ sur le vecteur réseau $\vec{K}$, c'est la composante utile pour l'entraînement des charges. ψ est l'angle entre $\vec{E}_0$ et les franges (ici $\psi = 25^\circ$).

$$E_d = K k_B T / e \quad (5-2)$$

est le champ de diffusion, avec k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue et e la charge élémentaire. Ici, $E_d \approx 0,1 \text{ V} / \mu\text{m}$.

$$E_q = e N_{\text{eff}} / \epsilon_0 \epsilon_r K \quad (5-3)$$

est le champ de saturation, avec N_{eff} la densité effective de pièges, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et ϵ_r la permittivité relative. M est le taux de modulation complexe du système d'interférences entre les deux ondes incidentes, et m sa norme.

Si $E_d \ll E_K \ll E_q$, le champ varie linéairement avec E_K : $E_1 \approx mE_K$. Si $E_K \gg E_q$, le champ sature : $E_1 \approx mE_q$. Par conséquent, le modèle prévoit une dépendance quadratique de n_1 pour les champs faibles, et une dépendance linéaire pour les champs forts. Dans notre matériau, l'allure de n_1 en fonction de E_0 (figure 5-6) semble compatible avec cette description, sauf pour les champs les plus élevés où la courbe devient concave, ce que nous n'avons pas expliqué. En ôtant les deux derniers points, nous avons ajusté cette courbe par l'expression (5-1) (figure 5-7), ce qui fournit $E_q \approx 20 \text{ V} / \mu\text{m}$, et par suite $N_{eff} = 1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-1}$ (5-3) en prenant $\epsilon_r \approx 3$ [Mager]. Cette valeur de N_{eff} est assez élevée par rapport à celles mesurées dans les cristaux photoréfractifs inorganiques, mais l'ordre de grandeur est le même.

L'angle de rotation des chromophores augmente avec le rapport E_1 / E_0 , qui est maximal dans la plage de champs E_K compris entre E_d et E_q . Dans nos expériences, $m \approx 1$, donc $E_1 \approx E_K$. Compte tenu des valeurs numériques ci-dessus, les chromophores ont tourné de 18° dans les extrema du champ, et cet angle est inchangé pour toutes les valeurs accessibles de E_0 . Cette rotation relativement faible est dans le cadre des hypothèses du modèle de l'alignement des chromophores sur le champ total (§3.2.a). Si on pouvait appliquer des champs beaucoup plus forts, les molécules auraient tendance à se réaligner parallèlement à E_0 , et la contribution de l'"orientational enhancement effect" serait moindre.

Remarque sur la validité de l'analyse : Vérifions que les erreurs causées par la non-uniformité des réseaux (chapitre 2, §2) sont négligeables. Pour donner un ordre de grandeur, on supposera que le réseau est d'indice pur. L'erreur sur le déphasage engendrée par la courbure des franges vaut $\xi = 2,5^\circ$ sous $35 \text{ V} / \mu\text{m}$, où $n_1 = 5,8 \cdot 10^{-4}$ et $\varphi_n \approx -160^\circ$ (relation 2-71). L'erreur relative sur l'amplitude du réseau d'indice vaut 0,6% (relation 2-74).

En principe, on peut aussi évaluer E_q à partir du déphasage φ_n du réseau d'indice. Celui-ci est soit en phase, soit en opposition de phase avec le réseau de champ. En considérant un réseau en phase avec le champ ($\varphi_n = \varphi_{E_1}$), on déduit de (5-1) :

$$\cos \varphi_n = \frac{-E_K E_q}{\sqrt{E_K^2 + E_d^2} \sqrt{(E_d + E_q)^2 + E_K^2}} \text{ et } \sin \varphi_n = -\frac{-E_K^2 + E_d(E_d + E_q)}{\sqrt{E_K^2 + E_d^2} \sqrt{(E_d + E_q)^2 + E_K^2}}$$

$$\text{d'où } \tan \varphi_n = \frac{E_K^2 + E_d(E_d + E_q)}{E_K E_q} \quad (5-4)$$

Dans l'expérience, on ne connaît pas le signe de E_K , les relations ci-dessus donnent par conséquent deux valeurs possibles, φ_n (entre $-\pi/2$ et $-\pi$) et $\pi - \varphi_n$ (entre $-\pi/2$ et 0). On ne connaît pas non plus le signe du déphasage introduit par le modulateur électro-optique, le dispositif mesure soit φ_n , soit $\pi - \varphi_n$. Cela conduit finalement à deux valeurs possibles pour

φ_n . Nous avons choisi la solution compatible avec les résultats expérimentaux, comprise entre $-\pi/2$ et $-\pi$.

L'évolution théorique de φ_n en fonction de E_K est représentée sur la figure 5-8, avec les paramètres de l'expérience $E_d \approx 0,1 \text{ V}/\mu\text{m}$, et $E_q \approx 20 \text{ V}/\mu\text{m}$, jusqu'à $E_K = 16 \text{ V}/\mu\text{m}$ comme dans l'expérience.

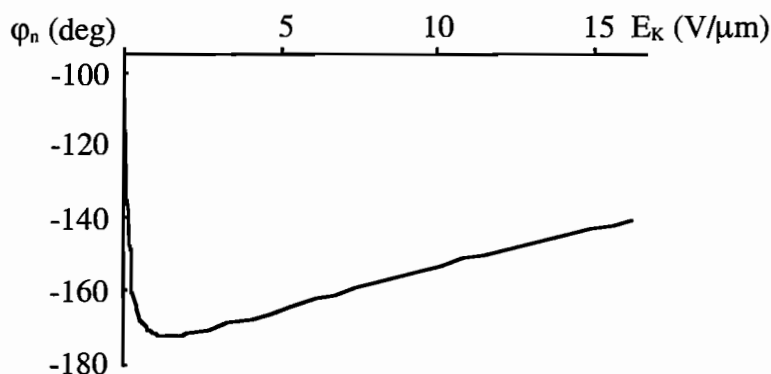


Figure 5-8 : déphasage théorique du réseau d'indice en fonction du champ E_K

Pour les champs $E_0 < 5 \text{ V}/\mu\text{m}$, on ne peut pas mesurer le déphasage, à cause de l'amplitude très faible du réseau. Cela nous prive de la partie de la courbe où les variations de φ_n sont rapides. Pour E_0 entre 5 et $35 \text{ V}/\mu\text{m}$, on devrait voir φ_n remonter de -170° à -140° . Au contraire, nous n'avons pas observé de changements nets. En tout cas, la variation est inférieure à 10° et nous n'avons pu la quantifier plus précisément, à cause des vibrations et des fluctuations thermiques sur le montage. A l'époque de ces mesures, le dispositif n'était pas encore isolé thermiquement à l'aide de polystyrène. Pour être cohérente avec cette évolution du déphasage, la valeur de E_q doit être remontée jusqu'à au moins $40 \text{ V}/\mu\text{m}$.

En conclusion, le paramètre E_q ne peut pas être déterminé correctement, ni à partir de l'amplitude, ni à partir du déphasage. La valeur de $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ déduite de l'amplitude du réseau est visiblement sous-estimée, peut-être en raison de la saturation de n_1 observée aux forts champs, qui influencerait les mesures déjà pour les champs moins forts. On pourrait peut-être trouver E_q par des mesures du déphasage en fonction du pas du réseau [Gr-Jeps 98 (1)].

On peut encore tester la compatibilité des mesures avec le modèle classique en inversant le signe du champ électrique. Pour prédire le résultat, il suffit de considérer le produit $E_0 E_1$ (annexe). L'inversion de $\vec{E}_0$ ne modifie pas la norme de $\vec{E}_1$. $\cos \varphi_{E_1}$ change de signe, mais $\sin \varphi_{E_1}$ reste inchangé, c'est-à-dire que φ_{E_1} est transformé en $-\varphi_{E_1} - \pi$. Sur l'exemple simple d'un champ très faible, on voit bien que l'inversion du champ fait passer d'un déphasage légèrement inférieur à $-\pi/2$ à un déphasage légèrement supérieur. Si l'on considère un réseau d'indice en phase avec le champ ($\varphi_n = \varphi_{E_1}$), l'inversion de $\vec{E}_0$ introduit un déphasage de π entre ces deux réseaux (relations A-8, A-9 dans l'annexe). φ_n est donc transformé en $-\varphi_{E_1} - \pi + \pi = -\varphi_{E_1} = -\varphi_n$. On doit donc passer d'un déphasage de -160° à 160° . Cela ne

correspond pas à une inversion du signe de l'amplitude de modulation du réseau, idée qu'on pourrait avoir intuitivement, et qui aboutirait à un déphasage de $-160^\circ + 180^\circ = 20^\circ$. Expérimentalement, φ_n change de signe comme prévu (figure 5-9).

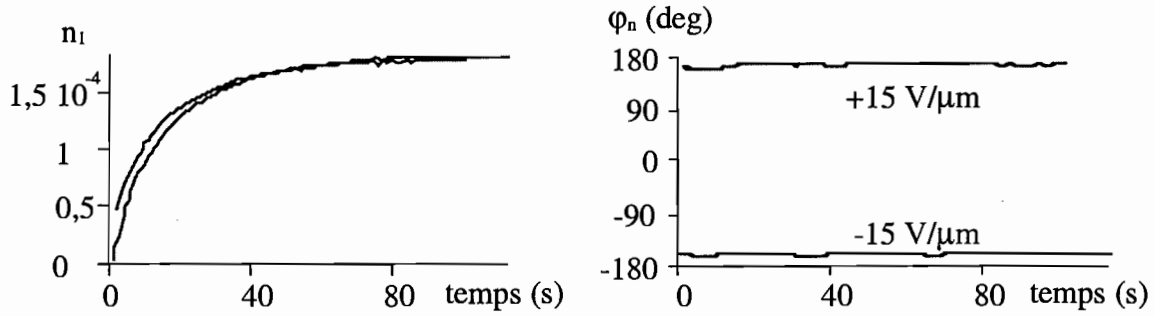


Figure 5-9 : amplitude et déphasage du réseau d'indice, pour un champ appliqué positif et négatif

3.2.b. Evolution de la cinétique avec le champ

Le réseau d'indice se forme environ 5 fois plus vite à $35 \text{ V} / \mu\text{m}$ qu'à $5 \text{ V} / \mu\text{m}$ (figure 5-10). Peut-on interpréter cette accélération avec le modèle de transport de charges ?

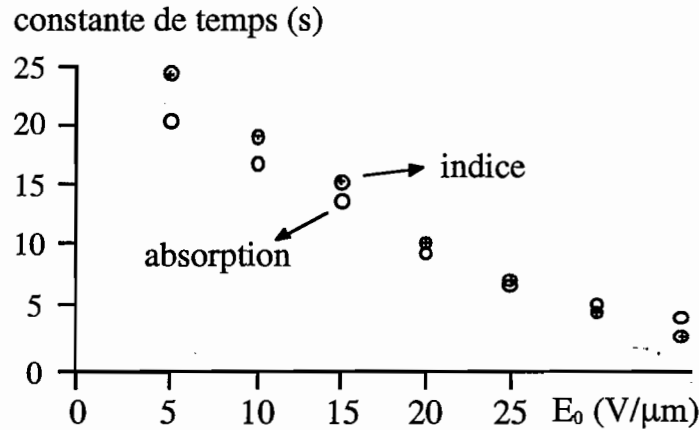


Figure 5-10: Effet du champ électrique sur la cinétique des réseaux

Si un champ électrique est appliqué au matériau, le modèle prévoit que la constante de temps est complexe, de sorte que la variation d'indice peut s'écrire sous la forme [Pauliat (1), Jonathan 86] :

$$n_1 \propto 1 - e^{-\left(\frac{1}{\tau_e} + i\omega_e\right)t}$$

avec
$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_i} \frac{(K^2 + k_D^2)(K^2 + 1/L^2) + (Kk_E)^2}{(K^2 + 1/L^2)^2 + (Kk_E)^2} \text{ et } \omega_e = \frac{1}{\tau_i} \frac{Kk_E(k_D^2 - 1/L^2)}{(K^2 + 1/L^2)^2 + (Kk_E)^2}$$

où K est le nombre d'onde du réseau, $k_E = KE_K / E_d$, τ_i une constante de temps dépendant de l'illumination, $k_D = K\sqrt{E_q / E_d}$ ($l_D = 1/k_D$ est appelée longueur d'écran de Debye), et L la longueur de diffusion. Ces trois derniers paramètres sont des inconnues.

La partie imaginaire se traduit par l'apparition d'oscillations lors de l'établissement du réseau, accompagnées de variations du déphasage, à condition que $\omega_e \tau_e > 1$. Physiquement, cela correspond à la coexistence d'un réseau fixe et d'un réseau mobile qui s'amortit. La figure 5-11 donne l'allure de ces oscillations pour $\omega_e \tau_e = 10$.

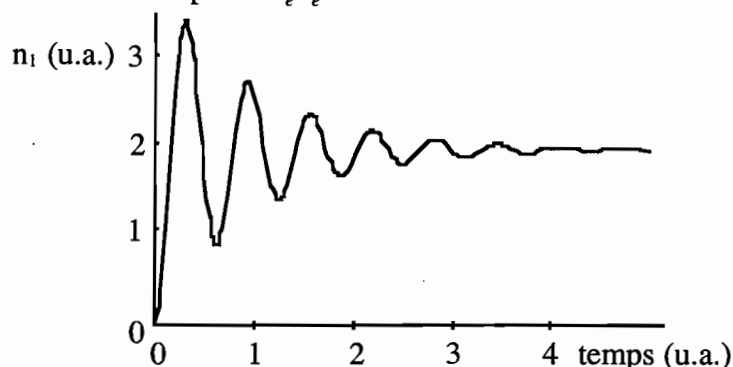


Figure 5-11 : Evolution temporelle de la variation d'indice sous champ électrique avec $\omega_e \tau_e = 10$

Nous avons effectué des simulations numériques pour déterminer les conditions dans lesquelles ces oscillations doivent apparaître, et nous avons abouti aux conclusions suivantes :

- si $L \approx 1/k_D$, on ne voit pas d'oscillations.
- si $L \ll 1/k_D$, des oscillations existent pour des champs très forts.
- si $L \gg 1/k_D$, des oscillations existent dans une plage de champs relativement faibles.

Cette évolution temporelle oscillatoire a déjà été observée dans un polymère photoréfractif, PVK:PDCST:BBP:C₆₀ [Gr-Jeps 98 (2)]. A partir des données publiées dans cette référence, on peut évaluer $L = 2,74 \cdot 10^{-2} \mu m$ et $1/k_D = 8,6 \cdot 10^{-3} \mu m$, ce qui situe le matériau dans le dernier cas cité ci-dessus. Le produit $\omega_e \tau_e = 3$, ce qui est à l'origine de l'effet observé.

L'absence d'oscillations dans nos expériences peut s'interpréter de plusieurs façons :

- on est dans l'un des cas théoriques qui ne présentent pas d'oscillations
- le modèle considéré n'est pas valable pour la dépendance de la cinétique avec le champ
- les conditions expérimentales ne permettent pas d'observer ces oscillations. Les conditions idéales sont les suivantes [Jonathan 86] : (i) un taux de modulation des franges $m \ll 1$, hypothèse à la base du modèle, (ii) une intensité constante dans tout le volume du matériau. Avec cette dernière condition, l'intensité donc le temps de réponse sont identiques en tout point. m n'est pas constant dans le matériau, mais les oscillations sont en phase en chaque point. Cette condition peut être approximativement réalisée en éclairant le matériau avec un faisceau annexe de plus forte puissance.

Nous détectons le centre des faisceaux, mais les intensités des faisceaux d'écriture sont égales ($m = 1$) dans les expériences de la figure 5-4. Sans faisceau d'éclairage supplémentaire, m est constant dans toute l'épaisseur, mais l'intensité a diminué d'un facteur 70% en sortie, ce

qui doit brouiller les éventuelles oscillations. Ultérieurement, nous avons réalisé les mêmes expériences dans les conditions idéales avec 4 faisceaux et $m \approx 0,05$, mais on n'a toujours pas vu d'oscillations. φ_n est constant tout au long de l'expérience, en cohérence avec l'absence d'oscillations. En effet, l'observation de ces oscillations indique la présence d'un réseau de charges mobile [Pauliat (1)].

Quant à la partie réelle de la constante de temps (figure 5-10), il s'est avéré difficile d'en déduire des informations quantitatives. En effet, il faudrait ajuster la courbe avec 3 paramètres inconnus, donnant des résultats peu fiables. L'ajustement aurait été possible si on avait pu déterminer E_q (§3.2.a).

3.3. Evolution avec l'intensité

Pour des intensités supérieures à environ 75 mW/cm^2 , la variation d'indice ne dépend pas de l'illumination, comme attendu dans le modèle classique. On dit que la variation d'indice est saturée [Kukhtarev 79]. En-dessous de cette valeur, l'amplitude du réseau décroît avec l'intensité des faisceaux d'écriture (figure 5-12, en polarisation TM, sous $15 \text{ V}/\mu\text{m}$). On peut expliquer cette dépendance par l'excitation thermique des charges, qui rend la conductivité dans le noir non négligeable par rapport à la photoconductivité, sous faible illumination [Pauliat (1)]. Pour établir une comparaison avec les résultats du modèle de Kukhtarev dans les conditions de saturation, il faut donc veiller à ce que l'intensité soit suffisante. Nous insistons sur ce point, car il apparaît dans très peu de rapports sur les réseaux inscrits dans les photoréfractifs organiques [Volodin 95]. L'intensité de saturation est relativement faible dans notre matériau, comparée aux 800 mW/cm^2 dans DMNPAA : PVK : ECZ : TNF [Volodin 95], le célèbre polymère d'efficacité 100% [Meerholz 94]. Cela nous autorise à utiliser un laser de puissance modérée.

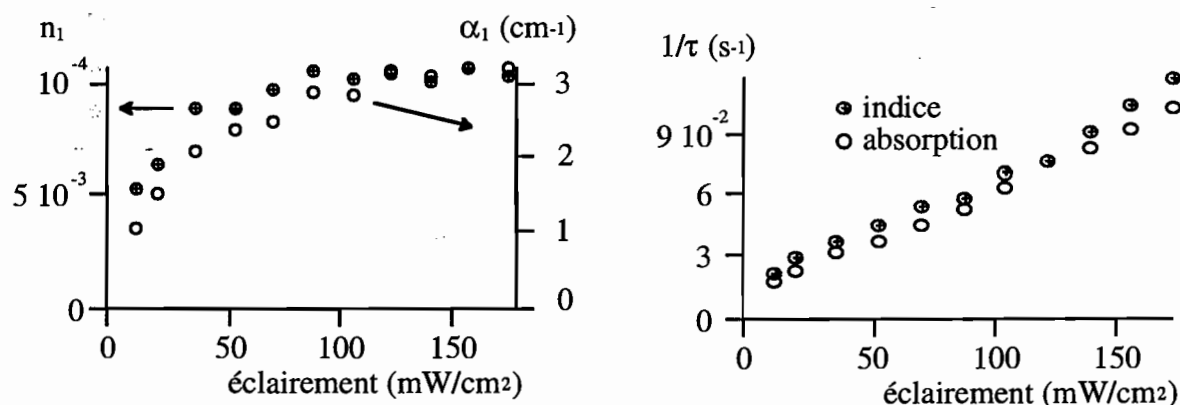


Figure 5-12 : Amplitude et inverse de la constante de temps τ des réseaux en fonction de l'éclairement, polarisation TM, sous $15 \text{ V}/\mu\text{m}$

Quant à la cinétique du réseau, on est en droit de l'interpréter avec le modèle de Kukhtarev à condition qu'elle soit contrôlée par le champ de charge d'espace, et non par

l'orientation moléculaire, c'est-à-dire dans l'un des deux cas suivants : (i) la réorientation des chromophores est quasiment inexistante (cas des matériaux à haut T_g), (ii) le champ de charge d'espace est beaucoup plus lent que la réorientation. Cette condition (ii) est réalisée dans notre matériau (§3.1.b). Le modèle classique prévoit une constante de temps d'écriture inversement proportionnelle à l'intensité, ce qui est réalisé en première approximation dans nos expériences (figure 5-12). Dans d'autres photoréfractifs organiques, la cinétique de construction est plus complexe. L'inverse de la constante de temps évolue en $\tau^{-1} \propto I^\alpha$ avec $0 < \alpha < 1$ [Silence 92, Donckers 93], ce qui a souvent été attribué à la coexistence de centres photoréfractifs (pièges) de niveaux d'énergie différents, dits centres "profonds" et "superficiels" [Ducharme 84]. Cela ne semble pas être le cas dans Si_3 (Cz-Cz / TCNE) : TNFDM.

D'autre part, en conformité avec le modèle de Kukhtarev, le déphasage du réseau d'indice ne dépend pas de l'intensité.

4. Analyse du réseau d'absorption

Nous avons vu (§2) que l'effet principal dans ce matériau est une modulation d'indice, mais ce n'est pas un réseau pur. Il existe un effet secondaire reproductible, un réseau d'absorption. Avant de s'interroger sur son origine physique, il convient de donner des preuves de son existence.

4.1. Preuves de l'existence du réseau d'absorption

Avec un réseau d'indice pur, si les faisceaux ont des angles d'incidence différents, il est normal que les oscillations d'intensité détectées en sortie du matériau soient dissymétriques (voir l'expression des amplitudes diffractées, chapitre 2, §1.2.d, 1.2.e):

Si le programme informatique de traitement des signaux indique la présence d'un petit réseau d'absorption en quadrature avec le réseau d'indice, c'est que la valeur de cette dissymétrie ne correspond pas à celle attendue pour un réseau d'indice pur, avec les angles d'incidence de l'expérience. En effet, un réseau d'absorption en quadrature avec le réseau d'indice modifie la dissymétrie de l'amplitude des oscillations (chapitre 1, §5-2, 5-3).

Cependant, une mauvaise évaluation de la calibration relative des photodiodes peut aussi modifier la dissymétrie des oscillations. Nous avons estimé la limite de détection du réseau d'absorption (chapitre 4, §4.1) à $r \approx 8$ pour les réseaux inclinés dans des conditions comparables à celles de nos expériences. Si $r = 8$, une erreur potentielle de 15% sur le facteur de calibration entraîne une erreur de 100% sur α_1 . Dans nos expériences, r varie entre 2,5 et 4. Cela suffit à démontrer l'existence du réseau d'absorption. Si $r = 2,8$, l'erreur potentielle sur α_1 n'est que de 20%.

Pour en être parfaitement convaincus, nous avons cherché d'autres preuves, qui sont en réalité équivalentes, mais sans doute plus explicites.

1) Nous avons tenté d'ajuster les oscillations en bloquant le paramètre α_1 à 0. Il est clair que le meilleur ajustement (figure 5-13) n'est pas satisfaisant.

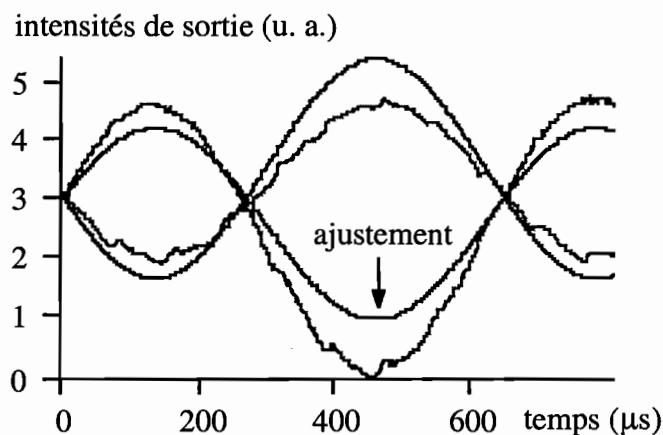


Figure 5-13 : Oscillations d'intensité expérimentales, et ajustement par les sinusoïdes d'un réseau d'indice pur (même expérience que la figure 5-3)

2) Dans l'expérience, le facteur de calibration vaut $cal = 0,92$. Nous avons cherché pour quel facteur les oscillations seraient celles d'un réseau d'indice pur. Nous avons trouvé la valeur $cal \approx 2,1$. Il semble difficilement concevable de commettre une telle erreur sur le facteur de calibration.

3) Dans l'expérience, l'absorption moyenne vaut $\alpha_0 = 130 \text{ cm}^{-1}$. Nous avons cherché pour quelle valeur de α_0 les oscillations seraient celles d'un réseau d'indice pur. Pour $\alpha_0 > 130 \text{ cm}^{-1}$, l'amplitude calculée du réseau d'absorption augmente. Pour $\alpha_0 < 130 \text{ cm}^{-1}$, elle diminue mais relativement peu, de sorte qu'en ajustant les oscillations avec $\alpha_0 = 0$, α_1 n'a diminué que de 30%.

Mais peut-être n'avions nous pas pensé à tous les artefacts expérimentaux possibles. Pour cette raison, nous avons inscrit dans les mêmes conditions des réseaux inclinés dans un autre matériau, un cristal photoréfractif inorganique de BGO, d'épaisseur 5 mm, d'indice $n_0 = 2,5$ et d'absorption $\alpha_0 = 0,66 \text{ cm}^{-1}$. Il ne se forme pas de réseau d'absorption détectable avec des faisceaux d'incidences symétriques, et il n'y a aucune raison pour qu'un réseau d'absorption apparaisse en inclinant l'échantillon. C'est bien ce que nous avons observé. Des faisceaux d'écriture à 633 nm, d'incidences 41° et 22°, n'induisent aucun réseau d'absorption ($r \approx 26$). La seule différence a priori avec le matériau organique est l'absorption beaucoup plus faible.

En définitive, nous confirmons l'existence dans ce verre organique d'un faible réseau d'absorption, en quadrature avec le réseau d'indice photoréfractif.

4.2. Tentatives d'interprétation du réseau d'absorption

Le réseau d'absorption se comporte de la même façon que le réseau d'indice. Les évolutions des amplitudes à l'état stationnaire en fonction de l'intensité et du champ électrique sont semblables (figures 5-8, 5-13). Les cinétiques des deux réseaux sont toujours identiques, quelles que soient les conditions expérimentales (figures 5-11, 5-13). Ces observations suggèrent une origine physique commune. Le réseau d'absorption dépend probablement du champ de charge d'espace photoinduit, comme le réseau d'indice. Nous avons cherché à préciser le mécanisme en question.

4.2.a. Electroabsorption locale

Des réseaux d'absorption ont aussi été observés dans un autre matériau, le polymère photoréfractif BDMNPAB:PVK:TNF [Wang 99]. Pour les distinguer des réseaux d'indice, ces auteurs ont utilisé la technique de décalage des réseaux. La valeur du déphasage n'est malheureusement pas mentionnée. Le rapport r vaut ici 3,6, à peu près comme dans notre matériau. α_0 et α_1 augmentent tous deux avec le champ électrique appliqué, ce qui suggère qu'il s'agit du même phénomène aux fréquences spatiales 0 et K. Cette hypothèse est confirmée en évaluant le champ électrostatique total dans le matériau. Les variations d'amplitude et de direction du champ total semblent bien être à l'origine du réseau d'absorption.

Le terme "électroabsorption" a en fait une signification assez vague ; il désigne une variation d'absorption avec le champ électrique, mais cela ne renseigne pas sur la nature du processus physique impliqué. L'absence de réseau d'absorption dans un matériau légèrement différent suggère que l'effet provient des chromophores BDMNPAB, des azobenzènes en l'occurrence.

Il est probable que les réseaux d'absorption observés dans BDMNPAB:PVK:TNF et dans Si₃ (Cz-Cz / TCNE) soient causés par le même phénomène. Cet effet d'électroabsorption semble d'ailleurs commun à de nombreux matériaux photoréfractifs organiques, puisque nous l'avons aussi observé dans PSX:MMOC:TNFDM et dans PVK:TCP:C₆₀:DEANST (§5). Il provient bien des chromophores, puisque nous n'avons observé aucun réseau dans des échantillons de PSX:TNFDM (sans chromophores).

Un effet de photoisomérisation dépendant du champ n'est probablement pas en cause, puisque les deux derniers matériaux cités ne possèdent pas le groupement azo.

Par ailleurs, étant donné leur anisotropie, les chromophores sont biréfringents, mais aussi probablement dichroïques. Par conséquent, l'alignement in situ des chromophores sur le champ électrique total doit conduire à un réseau d'absorption par dichroïsme, de la même façon qu'il crée un réseau de biréfringence. Pour valider cette interprétation, on peut essayer d'évaluer par une autre méthode l'importance de ce *réseau de dichroïsme*, à partir des paramètres

microscopiques (dichroïsme de la molécule). Cependant, nous n'avons même pas cherché à répondre à cette question, car cette explication est à rejeter pour cause d'incompatibilité avec la valeur du déphasage $\varphi_\alpha = \varphi_n \pm \pi / 2$. En effet, un mécanisme local en champ électrique, c'est-à-dire qui provoque des variations d'absorption dans les extrema du champ, donnerait un déphasage $\varphi_\alpha = \varphi_n$ à π près. Cette raison exclut à elle seule le dichroïsme des molécules et la photoisomérisation comme cause du phénomène. Pour illustrer cette incompatibilité, nous avons tenté d'ajuster les oscillations en imposant $\varphi_\alpha = \varphi_n$. On constate sans ambiguïté sur la figure 5-14 que l'ajustement n'est pas bon.

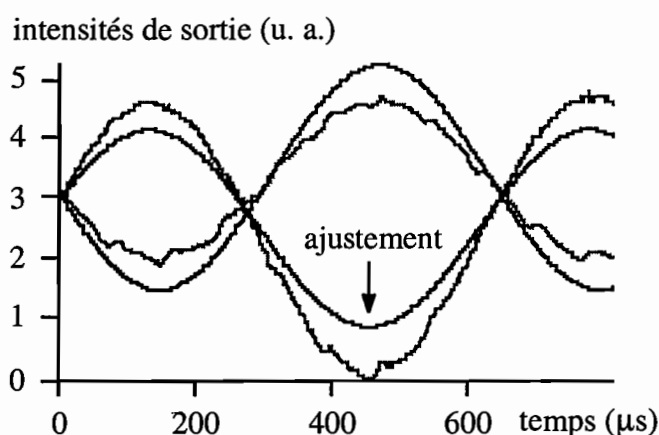


Figure 5-14 : Oscillations d'intensité expérimentales et ajustement par les sinusoïdes d'un réseau mixte dont les contributions d'indice et d'absorption sont en phase

4.2.b. Réseau de polarisabilité

On peut aussi penser à un *réseau de polarisabilité*, dans le cadre du modèle classique de transport de charges. Le champ de charge d'espace est induit par un réseau d'ions fixes (pièges ou sites photoréfractifs), lui-même causé par la diffusion ou l'entraînement sous champ des charges libres. Dans ce matériau, on ne sait pas quelle(s) espèce(s) chimique(s) joue(nt) le rôle de piège. Il peut s'agir d'impuretés, ou des molécules bifonctionnelles elles-mêmes. Or, en général, ces sites n'ont pas la même polarisabilité à l'état initial ou excité. Le caractère complexe de la polarisabilité doit donc donner lieu à un réseau d'indice et à un réseau d'absorption en phase ou en opposition de phase entre eux. Ces deux réseaux viennent s'ajouter au réseau d'indice électro-optique analysé dans le paragraphe 3. Ces réseaux d'absorption dits "photochromiques" ont déjà été observés dans des cristaux photoréfractifs semi-conducteurs [Bylsma 88], ou ferroélectriques comme BaTiO₃ [Cudney 91]. Dans GaAs:Cr, leur efficacité est comparable à celle du réseau d'indice électro-optique. Suivant cette explication, le fait que les cinétiques des réseaux d'indice et d'absorption soient identiques indique la présence d'un seul type de pièges photoréfractifs.

A l'aide du modèle de transport de charges [Kukhtarev 79], on peut trouver la position du réseau de polarisabilité dans le matériau, en calculant la densité N_D^i des sites ionisés :

$$N_D^i = \left[\frac{n_0 E_K}{E_K^2 + E_d^2} + i \left(\frac{N_{eff}}{E_q} + \frac{n_0 E_d}{E_K^2 + E_d^2} \right) \right] E_1 \quad (5-5)$$

où n_0 est la densité moyenne de charges libres. Généralement, dans les matériaux photoréfractifs, N_{eff} / E_q est le terme prépondérant dans cette relation, de sorte que le réseau de polarisabilité est en quadrature avec le réseau de champ de charge d'espace.

Le réseau d'indice mesuré est la somme du réseau d'indice dû à la polarisabilité et du réseau d'indice électro-optique (a priori prédominant). Ces deux réseaux sont en quadrature. Il est possible que le réseau d'indice de polarisabilité influe un peu sur l'amplitude et le déphasage du réseau d'indice total. Dans la mesure où ce réseau d'indice de polarisabilité est faible, il est très difficile de le distinguer du réseau d'indice électro-optique.

En revanche, le réseau d'absorption de polarisabilité n'est masqué par aucun autre réseau d'absorption. A ce stade, on peut croire en cette interprétation qui rend compte du déphasage entre les réseaux d'indice et d'absorption. Mais elle ne peut pas expliquer l'expérience suivante.

Si on inverse le signe du champ appliqué, on s'attend à ce que φ_α change de signe d'après (5-5) et le comportement de la phase de $\vec{E}_1$ (5-4). Dans les faits, on peut faire deux observations (figure 5-15) :

- (i) φ_α passe de 110° à 75° , c'est-à-dire que φ_α est symétrisée par rapport à $\pi / 2$.
- (ii) Le déphasage entre les réseaux d'indice et d'absorption $\varphi_\alpha - \varphi_n$ reste inchangé, égal à $-\pi / 2$.
- (ii) est une conséquence de (i) dans le cas particulier où $\varphi_\alpha - \varphi_n$ est égal à $\pm \pi / 2$. (i) est une conséquence de (ii) dans le cas particulier où $\varphi_\alpha - \varphi_n$ est égal à $\pm \pi / 2$. Comme on est dans ce cas particulier, on ne peut dire quelle observation, de (i) ou (ii), est la cause ou la conséquence. En tout cas, c'est incompatible avec un réseau de polarisabilité.

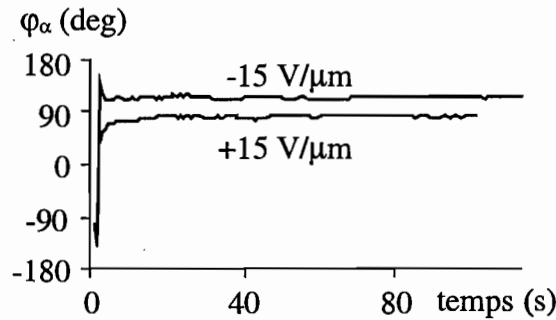


Figure 5-15 : Amplitude et déphasage du réseau d'absorption selon le signe du champ électrique appliqué

On remarquera aussi que d'après la relation (5-5), N_D^i doit augmenter d'abord linéairement en fonction de $\vec{E}_0$, puis saturer. Si le réseau d'absorption est un réseau de polarisabilité, α_1 varie probablement de la même façon que N_D^i , donc doit suivre la même évolution. Ce n'est pas le cas (figure 5-7), puisque α_1 varie comme n_1 avec $\vec{E}_0$.

Pour infirmer d'une façon différente cette interprétation de réseau de polarisabilité, il aurait été instructif de se placer dans une configuration géométrique où l'effet électro-optique est absent. Seul le réseau d'absorption aurait subsisté. Pour annuler le coefficient électro-optique avec la symétrie C_{∞}^v , il faut écrire le réseau en incidences symétriques. Malheureusement, dans ce cas, le champ appliqué n'a pas de projection sur le vecteur réseau, et il ne se forme pas de réseau de charges.

En conclusion, nous sommes face à l'alternative suivante :

(i) soit le réseau d'absorption n'existe pas, c'est un réseau factice provoqué par une erreur dans l'expérience. Le traitement informatique des signaux ne peut pas être mis en cause, car l'allure des oscillations montre qualitativement, à elle seule, l'existence de ce réseau. L'erreur la plus probable concerne le facteur de calibration des photodiodes. Cela expliquerait le déphasage du réseau, le comportement du déphasage par inversion du champ et par changement de polarisation (TM, TE), mais aussi la cinétique et l'amplitude qui évoluent comme celles du réseau d'indice en fonction de l'intensité ou du champ (mais le rapport des amplitudes en TM et en TE n'est pas le même pour les deux réseaux). Cependant, nous avons tenté de montrer (§4.1) que cette explication n'est pas plausible ; en particulier, l'erreur sur cal devrait dépasser 100%, et de surcroît, cal devrait passer de part et d'autre de 1. D'autre part, nous avons observé ce réseau de façon systématique, dans des expériences éloignées de plusieurs mois, et dans des matériaux différents. Il a aussi été signalé dans une autre étude [Wang 99].

(ii) soit le réseau d'absorption existe réellement, et provient vraisemblablement d'un phénomène d'électroabsorption non locale, dont l'origine microscopique reste encore à déterminer. Une interprétation future devra expliquer les observations suivantes :

- (1) le réseau d'absorption est en quadrature avec le réseau d'indice.
- (2) son déphasage φ_a est symétrisé par rapport à $\pi/2$, ou $\varphi_a - \varphi_n$ reste inchangé en inversant le sens du champ électrique appliqué.
- (3) la cinétique du réseau d'absorption est toujours la même que celle du réseau d'indice.
- (4) l'évolution de l'amplitude α_1 avec le champ appliqué et l'intensité est semblable à celle de n_1 .
- (5) α_1 est anisotrope.

Une relation du type $\alpha_1 = ia|E_0|E_1$ avec a réel rend compte de ces observations expérimentales. Pour mieux caractériser ce réseau d'absorption, il est peut-être nécessaire de faire varier d'autres conditions expérimentales, comme les angles d'incidences ou la température. Nous avons conçu et réalisé (Alain Aide, Institut d'Optique) un support d'échantillon muni d'un asservissement en température. On peut régler la température d'un échantillon entre 15°C et 70°C , avec une précision de quelques $0,1^\circ\text{C}$. Peut-être verra-t-on alors des différences entre

les réseaux d'indice et d'absorption, dans les cinétiques ou les contributions relatives des deux réseaux.

5. Autres matériaux photoréfractifs organiques

Nous avons caractérisé d'autres matériaux photoréfractifs organiques. Dans ce paragraphe, nous résumons les résultats obtenus sur un polymère photoréfractif, PVK:TCP:C₆₀:DEANST, fourni par l'équipe du Pr. Paras Prasad (Photonics Research Laboratory, SUNY, Buffalo, Etats-Unis).

La matrice polymère de polyvinylcarbazole (PVK) est plastifiée par du tricesyl phosphate (TCP), afin de diminuer la température de transition vitreuse ($T_g < 14^\circ C$), et d'augmenter les effets orientationnels. Les molécules de fullerene (C₆₀) jouent le rôle de photosensibilisateur, et forment des complexes à transfert de charges avec PVK, ce qui confère au matériau une photoconductivité efficace. Les propriétés électro-optiques sont introduites en dopant le matériau par le chromophore diethyl-aminonitrostyrene (DEANST). Nous ne connaissons pas les proportions relatives de ces constituants. On trouvera une description de la préparation des échantillons dans [Orczyk 94].

Dans ce matériau, nous avons inscrit des réseaux dans les conditions suivantes :

Matériau : PVK:TCP:C₆₀:DEANST. Epaisseur 269 μm .
 Indice $n_0 = 1,68$ à 633 nm [Orczyk 95], absorption initiale 25 cm^{-1} (DO 0,3).
 Longueur d'onde $\lambda = 633 nm$ (laser He-Ne).
 Angles d'incidences externes $\theta_1 = 67^\circ$, $\theta_2 = 23^\circ$, internes $\theta_1^{int} = 33^\circ$, $\theta_2^{int} = 13^\circ$ soit un pas $\Lambda = 1,1 \mu m$.
 Puissance : 1,5 mW par faisceau, diamètre à $1/e^2$: 1,15 mm, soit 145 mW / cm^2 .
 Champ électrique appliqué : jusqu'à 37 V / μm .
 Polarisation rectilignes : TE ou TM.
 Température ambiante, entre 21°C et 23°C.

La contribution principale dans le réseau est une modulation d'indice non locale. Le déphasage φ_n reste aux environs de -160° pour toutes les valeurs du champ. Le réseau est plus efficace aux forts champs, on atteint $n_1 = 1,7 \cdot 10^{-4}$ pour $E_0 = 37 V / \mu m$ en polarisation TM. La variation d'indice est du même ordre de grandeur que dans Si₃ (Cz-Cz / TCNE), voire plus faible. La constante de temps est plus petite sous champ fort. Il existe aussi un petit réseau d'absorption en quadrature avec le réseau d'indice. Son amplitude et sa cinétique suivent les mêmes évolutions que celles du réseau d'indice. Le rapport r vaut environ 3,5.

Deux observations révèlent cependant des différences notables dans les mécanismes physiques en jeu. L'anisotropie du réseau n'est pas la même que dans Si₃ (Cz-Cz / TCNE). Les variations d'indice en polarisations TM et TE ont le même signe : $\Delta n^{TM} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ et

$\Delta n^{TE} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ (valeur mesurée juste après la croissance rapide du réseau, voir figure 5-16). Le rapport $\Delta n^{TM} / \Delta n^{TE} = 3,8$ ne prouve certes pas l'existence de l'alignement des chromophores sur le champ total, mais il est très probable que cet effet explique cette valeur différente de 1, d'autant plus que le T_g du matériau est bas. On peut ensuite calculer $x = C_{BR} / C_{EO} = 0,1$, puis $\Delta n_{BR}^{TM} / \Delta n_{EO}^{TM} = 0,1$ et $\Delta n_{BR}^{TE} / \Delta n_{EO}^{TE} = -0,14$ (annexe). La valeur de x n'est pas cohérente avec les données publiées dans [Orczyk 95], déduites de mesures d'efficacité de diffraction en fonction du pas du réseau en polarisation TM, dans le même matériau, avec des concentrations peut-être différentes. Contrairement à Si_3 (Cz-Cz / TCNE), la contribution de l'hyperpolarisabilité des chromophores est beaucoup plus importante que celle de la polarisabilité. La dénomination d'"orientational enhancement effect" n'a de sens qu'en polarisation TM, où la variation d'indice est augmentée d'un facteur 3,3 par rapport à la variation qu'on aurait si les molécules étaient figées. En TE, on a en fait une diminution de 15% (annexe).

L'autre différence importante entre les deux matériaux concerne la cinétique des amplitudes. Après une première croissance rapide en quelques secondes (figure 5-16), le réseau décroît très lentement en polarisation TM, et croît lentement en polarisation TE. Nous n'avons pas expliqué cette évolution lente des amplitudes. Etant donné le T_g du matériau, il est probable que la construction du champ de charge d'espace soit plus lente que l'orientation des chromophores. A priori, on ne peut donc pas attribuer les constantes de temps différentes aux différents paramètres d'ordre, ni aux différents environnements chimiques des molécules (§3.1.a). En d'autres termes, la lente évolution des réseaux n'est probablement pas causée par une orientation qui s'achèverait, dans un champ électrique à l'état stationnaire depuis longtemps. Il faudrait plutôt envisager une orientation quasi instantanée sur un champ électrique qui se modifie encore à long terme. Une distribution des constantes de temps a déjà été observée dans des polymères photoréfractifs dont la cinétique est limitée par le transport de charges [Wright 98]. Le point décisif à interpréter reste néanmoins la différence de cinétique entre les deux polarisations.

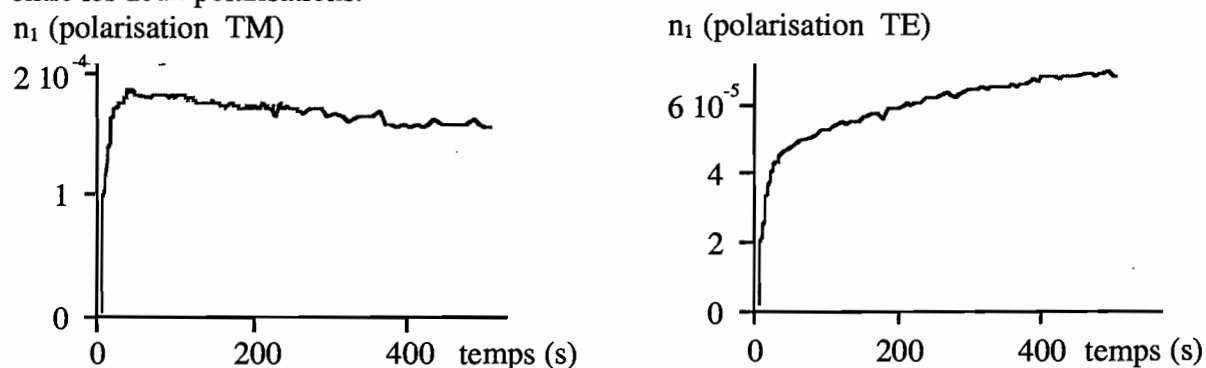


Figure 5-16 : Evolution temporelle de la variation d'indice selon la polarisation dans PVK:TCP:C₆₀:DEANST

Conclusion

L'intérêt principal de ce verre organique Si_3 (Cz-Cz / TCNE) : TNFDM ne réside pas dans ses performances. L'efficacité de diffraction est modeste (quelques % comparés aux 100% atteints dans de nombreux matériaux [Meerholz 94, Moerner 97, Hendrickx 98] ou le temps de réponse pas spécialement rapide (quelques secondes, à comparer à quelques millisecondes dans [Wright 98]). Un point fort de ce matériau est l'excellente qualité optique des échantillons, assurée par l'absence de recristallisation et de séparation de phase, et garantissant une très bonne reproductibilité des expériences (voir aussi [Lundquist 96 (1)] par exemple).

Notre démarche ne consistait pas à caractériser un matériau pour en dresser la liste des performances. On peut d'ailleurs s'interroger sur les fondements des recherches du "meilleur matériau". Jusqu'à présent, les prototypes d'applications démontrés avec des photoréfractifs organiques sont les mêmes que ceux qui ont été réalisés auparavant avec des inorganiques. On ne peut invoquer réellement des motifs de coûts de fabrication pour justifier les recherches sur les organiques. En effet, c'est rarement le cristal qui coûte le plus cher dans un système complet, et les coûts de fabrication seraient différents avec une production de masse. Le développement des matériaux organiques serait pleinement justifié si de nouvelles applications étaient envisagées. Par exemple, l'optique guidée utilisant certaines propriétés de l'effet photoréfractif se prête davantage aux organiques, a priori.

Notre point de vue était plutôt de séparer et d'identifier les mécanismes physiques régissant la formation des réseaux photoinduits. Dans ces matériaux, l'état des recherches était déjà relativement avancé, et nous n'avons pas vraiment été surpris de mettre en évidence l'effet photoréfractif, ou l'effet d'alignement in situ des chromophores sur le champ total.

Dans le verre organique Si_3 (Cz-Cz / TCNE), nous avons mis en évidence un réseau d'indice, en quadrature avec un réseau d'absorption d'efficacité plus faible.

Le réseau d'indice est non local et effaçable par un faisceau uniforme, l'évolution de son amplitude et de sa cinétique avec le champ électrique appliqué et l'intensité sont compatibles avec un effet photoréfractif, décrit par le modèle original de transport de charges [Kukhtarev 79]. Il n'a pas été possible de déduire certains paramètres du matériau, comme la densité effective de pièges N_{eff} ou la longueur de diffusion, car les paramètres du réseau varient trop peu dans la plage des champs accessible. Cependant, trouver ces paramètres ne constituait pas un but en soi.

On pourra objecter que nos expériences n'ont pas été réalisées avec un taux de modulation des faisceaux faible, comme dans la théorie de Kukhtarev. Ultérieurement, nous avons refait ces expériences avec $m = 0,05$, et nous n'avons pas observé de changement mis à part, bien sûr, des réseaux globalement plus faibles. A ce sujet, les amplitudes des réseaux sont divisées par 20, comme le taux de modulation. Cette proportionnalité est une marque

supplémentaire de la compatibilité avec le modèle classique, qui semble décrire correctement les réseaux même pour $m \approx 1$.

Il est très probable que la réalité physique de ce matériau soit plus complexe que celle décrite dans le modèle classique de la photoréfractivité. Par exemple, la photogénération et la mobilité des charges dépendent du champ électrique dans les organiques [Scott 92, Schildkraut 92 (1) et (2)]. Nos résultats seraient sans doute aussi correctement interprétés à l'aide d'un modèle tenant compte des particularités des matériaux organiques. Nous avons voulu montrer que pour interpréter la plupart de nos expériences, il n'est pas utile de développer une théorie plus sophistiquée que celle utilisée couramment dans les cristaux inorganiques (il est vrai qu'on n'a pas accès à certains paramètres). Nous avons estimé qu'il faut raffiner la théorie seulement si le modèle classique se montre insuffisant, comme cela a été le cas dans l'établissement du modèle de l'"orientational enhancement effect" [Moerner 94 (2)], ou dans l'interprétation de l'augmentation du gain de couplage par la technique des réseaux glissants, qui ne pouvait s'expliquer par une mobilité indépendante du champ [Gr-Jeps 98 (2)].

Dans ce matériau, la seule observation inexplicable par le modèle classique concerne la dépendance avec la polarisation. Le modèle de l'alignement des chromophores sur le champ appliqué et sur le champ de charge d'espace [Moerner 94 (2)] s'est avéré indispensable, et a permis d'évaluer les contributions de la polarisabilité des chromophores (prédominante) et de leur hyperpolarisabilité. La cinétique du réseau est contrôlée par le transport de charges, car l'orientation des molécules est plus rapide.

Quant au faible réseau d'absorption que nous avons mis en évidence, son existence pouvait faire l'objet de controverses, mais nous pensons avoir prouvé sa réalité physique. Cet effet d'électroabsorption est non local, comme en témoigne le déphasage de $-\pi/2$ par rapport au réseau d'indice. Cela élimine des interprétations comme le dichroïsme des chromophores. Nous n'avons pas encore identifié le mécanisme responsable de ce réseau d'absorption.

Il est évident que l'influence de ce réseau d'absorption sur les performances du matériau sont négligeables. En revanche, il est intéressant en soi de déterminer son origine, sans se fixer d'objectif prédéterminé. Avec cet état d'esprit, on se donne les moyens de découvrir de nouveaux effets, de trouver de nouvelles idées qui pourront être développées éventuellement avec d'autres matériaux ou dans une autre optique d'applications.

Chapitre 6 : Les sol-gels silice-PPV

Chapitre 6 : Les sol-gels silice-PPV

Introduction

Dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Paras N. Prasad (Photonics Research Laboratory, State University of New York, Buffalo, Etats-Unis), nous avons étudié des matériaux hybrides organiques-inorganiques, appelés sol-gels.

Ces matériaux sont constitués d'un verre poreux à base de silice, relativement friables en raison de la présence de nombreux pores, dont le diamètre est d'environ 30 Å. La surface de ces pores est tapissée du polymère poly(p-phenylene vinylene (PPV). Le PPV possède des propriétés de photoluminescence et d'électroluminescence, mais absorbe et diffuse la lumière. La qualité optique s'améliore si le PPV est incorporé dans une matrice inorganique [Wung 91]. Un effet laser à 529 nm a été démontré dans une cavité utilisant ce sol-gel comme amplificateur [Kumar 98].

Dans certains échantillons, les pores ont été laissés vides. Ce sont les échantillons les plus fragiles, une multitude de fissures apparaît au bout de quelques mois. Dans d'autres, les pores ont été remplis par du polymère poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) pour protéger le PPV de l'oxydation par l'air et rendre les échantillons plus rigides, de sorte que les faces ont pu être polies.

Ces matériaux nous ont été présentés comme photoréfractifs, car un transfert d'énergie de l'ordre de 70%, et un gain de couplage de 3 cm^{-1} ont été observés dans des expériences de couplage à deux ondes dans le vert. Pourtant, le matériau ne devrait pas présenter d'effet électro-optique linéaire étant donné sa structure centrosymétrique. Les propriétés électro-optiques mesurées par interférométrie de type Mach-Zehnder ont d'ailleurs mis en évidence l'absence d'effet Pockels, et en revanche un fort effet électro-optique quadratique ($7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 / \text{V}^2$).

A partir de ces observations, des tentatives d'interprétation ont été imaginées [Prasad]. Si l'effet électro-optique est quadratique, un éventuel champ de charge d'espace apparaît à la fréquence spatiale $2K$, double de celle des franges. Cependant, le réseau d'indice observé dans l'expérience est visiblement à la fréquence K , ce qu'on peut expliquer s'il existe un champ électrique uniforme dans le matériau, brisant la centrosymétrie comme dans les matériaux photoréfractifs organiques de faible T_g (chapitre 5). L'origine microscopique de ce champ interne restait cependant inconnue.

Afin de mieux caractériser les réseaux photoinduits et en particulier leur déphasage, nous avons utilisé la technique de décalage des franges.

1. Instabilités du dispositif

1.1. Observations expérimentales

Les premières expériences ont été réalisées avec le dispositif de la partie 1 (figure 4-1), dans les conditions suivantes :

Matériau : sol-gel silice-PPV à pores remplis par du PMMA. Epaisseur 4,6 mm.
 Indice $n_0 \approx 1,5$ à 532 nm (estimation à partir de l'indice du verre $n = 1,48$ et du PPV $n \approx 2$ [Kumar 98], le PPV ne représente que 10% en poids du matériau), absorption initiale 3 cm^{-1} (DO 0,6).
 Longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ (laser YAG doublé).
 Incidences symétriques, demi-angle externe $\theta = 7^\circ$ soit un pas $\Lambda = 2,2 \mu\text{m}$.
 Puissance : 3 mW par faisceau, diamètre à $1/e^2$: 2 mm, soit $95 \text{ mW} / \text{cm}^2$.
 Polarisation rectilignes TM.

En caractérisant le réseau, on obtient un rapport $r \approx 20$ (4-1); il s'agit donc d'un réseau d'indice pur. La mesure dynamique des paramètres du réseau prend ici tout son intérêt. L'évolution temporelle des paramètres des réseaux est en effet curieuse (figure 6-1). L'amplitude du réseau oscille, son maximum est $n_1 = 4,5 \cdot 10^{-6}$, et le déphasage varie à peu près linéairement à partir de sa valeur initiale $\varphi_n \approx \pi$. Le plus troublant est l'absence manifeste d'un état stationnaire. Comme le dispositif mesure entre autres les intensités continues en sortie de l'échantillon avant chaque translation, nous avons pu suivre l'évolution du couplage d'ondes (figure 6-2). Le transfert d'énergie est important (environ 25%), et oscille bien sûr au cours du temps, comme n_1 .

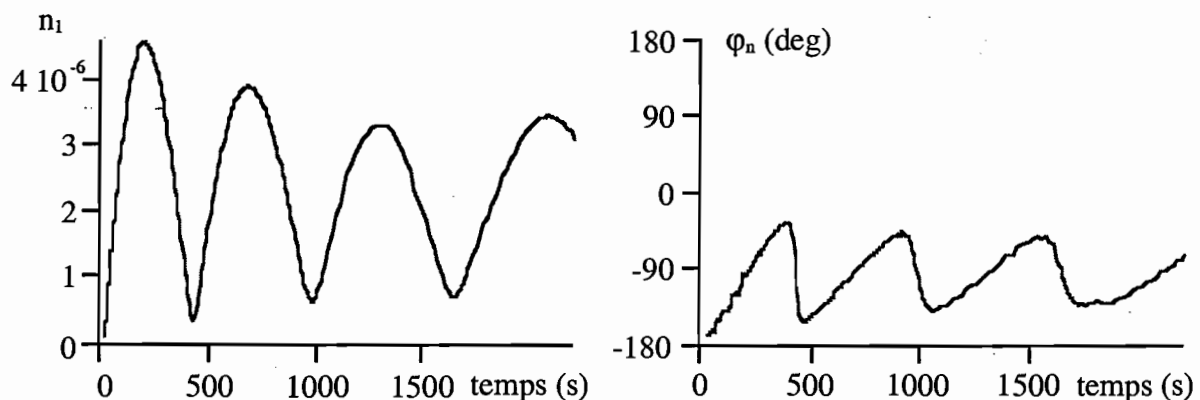


Figure 6-1 : Evolution temporelle des paramètres du réseau d'indice

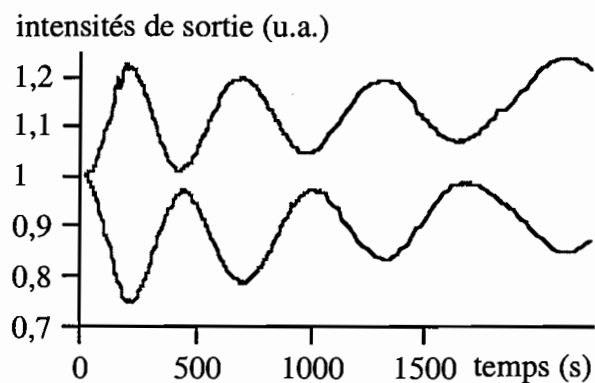


Figure 6-2 : Evolution temporelle des intensités de sortie pendant toute la durée de l'expérience. A ne pas confondre, bien sûr, avec les oscillations de sortie pendant le décalage des franges.

Cette figure est l'un des résultats typiques qui ont conduit à imaginer un effet photoréfractif dans ce matériau.

Pour comprendre ce comportement, on doit tout d'abord s'interroger sur la validité du traitement des signaux. D'une part, on est bien en régime de Bragg puisque $\rho \approx 9000 \gg 10$ (relation 2-2). D'autre part, la non-uniformité du réseau introduit une erreur négligeable sur le déphasage du réseau : $\xi \leq 0,03^\circ$ (2-71), et une erreur négligeable sur l'amplitude du réseau : $d(n_1)/n_1 \leq 1,5\%$ (2-74).

L'évolution de n_1 peut aussi faire penser à l'allure attendue dans le cas de réseaux dont l'efficacité dépasse 50% (figure 2-2). Cependant, l'efficacité de diffraction déduite de la figure 6-1 ne dépasse pas 1,5%, et cette explication ne permet pas de comprendre l'évolution du déphasage.

Une difficulté expérimentale nous a conduits à la solution. Pendant l'écriture d'un réseau, le laser a sauté de mode en clignotant, avant de retrouver une puissance constante. Après cette coupure, le déphasage du réseau a changé de plusieurs dizaines de degrés. Ce changement est donc imputable au dispositif et non au matériau. Nous avons observé le spectre du laser avec un Fabry-Perot confocal. Ce laser est monomode, et sa fréquence ν dérive lentement au cours du temps en raison de la dilatation de la cavité, causée par des variations de température (typiquement $\delta\nu = 2 \text{ GHz}$ en 10 min). Arrivé en bord de la courbe de gain, ce mode cesse de laser et cède la place à un autre mode de l'autre côté de la courbe de gain (saut de mode), d'où les clignotements. En fait, un changement de la fréquence du laser provoque un glissement des franges d'interférence entre les deux faisceaux incidents sur l'échantillon, si la différence de marche entre les deux bras n'est pas nulle (chapitre 4, §5.2). Le mouvement des franges est discontinu avec un saut de mode, et continu entre deux sauts de mode. Comme le temps de réponse du matériau est long par rapport à la durée mise pour dériver d'un interfrange, le dispositif mesure le déplacement des franges par rapport au réseau.

Cela explique la variation approximativement linéaire du déphasage. Le déphasage du réseau resterait probablement constant, à sa valeur initiale ($\varphi_n \approx \pi$) en l'absence de dérive. Nous confirmerons plus loin cette idée. En d'autres termes, la variation d'indice induite est locale. En considérant que la différence de marche Δ est due essentiellement à la cellule de

Pockels (longueur L), on estime $\Delta \approx (n_0^{ADP} - 1)L \approx (1,48 - 1).130\text{mm} \approx 60\text{ mm}$, et donc la position des franges varie de $\delta\varphi = 2\pi\Delta.\delta\nu / c \approx 145^\circ$ en 10 min (chapitre 4, §5.3). Sur la figure 6-1, on mesure une variation relative du déphasage entre les franges et le réseau de 250° en 10 min, soit un interfrange en 14 min. Les deux valeurs sont du même ordre de grandeur. Sachant que la vitesse de la dérive évolue au cours du temps, il ne faut pas s'attendre à trouver des valeurs très proches par les deux expériences, puisqu'elles ont été réalisées à des instants différents. Cela confirme néanmoins la cohérence de cette explication.

On comprend aussi pourquoi l'amplitude oscille, et pourquoi on n'atteint jamais l'état stationnaire : le réseau inscrit s'efface quand les franges ont bougé d'un demi-interfrange, puis se reconstruit, etc.

1.2. Première solution : ligne à retard

A moins de se procurer un laser stabilisé en fréquence avec une grande précision, on est bien obligé de s'accommoder de cette dérive de fréquence. En revanche, il est possible de s'affranchir de ses effets néfastes en égalisant la longueur optique des deux voies. Par conséquent, nous avons inséré une ligne à retard à l'aide d'un prisme (figure 6-3) dans le bras le plus court, celui qui ne contient pas le modulateur électro-optique.

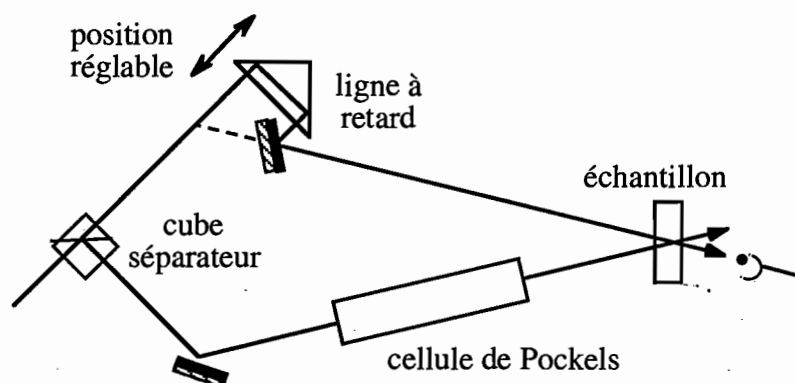


Figure 6-3 : schéma simplifié du dispositif expérimental avec une lame à retard

Nous avons choisi de régler $\Delta = 0$ en utilisant un cristal photoréfractif (SBN:Ce) sensible à la longueur d'onde d'une diode laser (694 nm). On inscrit d'abord un réseau d'indice dans le cristal (environ 1 min sous $2 \times 115\text{ mW/cm}^2$, faisceaux de 2 mW et de diamètre $1,5\text{ mm}$). En modulant le courant donc la longueur d'onde de la diode à une fréquence f de quelques Hertz, on fait bouger les franges volontairement. Le réseau n'a pas le temps de les suivre, ce qui module le déphasage entre les franges et le réseau à la fréquence f , et donc le signal obtenu sur le détecteur. On translate la ligne à retard et on obtient $\Delta = 0$ lorsque la modulation disparaît sur le signal détecté.

En pratique, il est difficile de distinguer la modulation d'intensité due au transfert d'énergie et la modulation d'intensité directe de la diode. Pour cette raison, nous avons procédé de façon légèrement différente. En fait, les modulations d'intensité des faisceaux de sortie contiennent les fréquences f et $2f$ (chapitre 3, §2). Si l'excursion $\delta\phi$ du déplacement des franges est suffisante, la fréquence double se manifeste de façon très visible par un "rebond" (figure 6-4), quand les intensités atteignent un extremum. Ce rebond apparaît quand $\delta\phi = \min(|\pi/2 - \phi_n|, |\pi/2 + \phi_n|)$, soit $\pi/2$ pour notre matériau. Le réglage est donc optimisé lorsque la modulation de longueur d'onde nécessaire pour obtenir ce déplacement d'un quart d'interfrange est la plus grande possible.

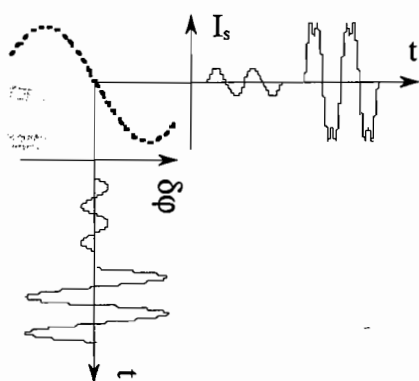


Figure 6-4 : Variations de l'intensité I_s détectée en fonction du déphasage $\delta\phi$ introduit entre les deux voies, dans deux cas : faible modulation de $\delta\phi$, puis modulation plus forte. En pointillés, intensité obtenue si $\delta\phi$ est linéaire au cours du temps. Sur ce schéma, on suppose que le déphasage du réseau vaut π , comme dans l'expérience.

Par cette méthode, la précision sur la position de la ligne à retard est de $\pm 1 \text{ mm}$, et l'incertitude sur Δ est donc de $\pm 2 \text{ mm}$. Avec une dérive de fréquence $\delta\nu = 2 \text{ GHz}$ en 10 min, il peut en principe subsister un glissement des franges de $\delta\phi = 2\pi\Delta.\delta\nu/c \approx 5^\circ$ en 10 min, c'est-à-dire une dérive fortement réduite.

Expérimentalement, la dérive de ϕ_n n'a en fait été réduite que d'un facteur 2 à 3, soit un déplacement d'un interfrange en $1/2 h$ (figure 6-5b). Δ n'est pas nul, soit parce que les trajets du laser YAG et de la diode laser ne sont pas exactement confondus, soit parce que des dérives thermiques dissymétrisent les chemins des deux voies. Si le modulateur électro-optique n'est pas alimenté, les oscillations du transfert d'énergie ralentissent et s'amplifient (transfert d'énergie de 70% au maximum dans la dernière configuration, voir figure 6-5c). Le réseau a le temps de s'inscrire plus efficacement si les franges se déplacent peu. Cela montre bien qu'on n'atteint pas l'état stationnaire. La variation d'indice à l'état stationnaire doit être beaucoup plus forte que celle mesurée au maximum des oscillations.

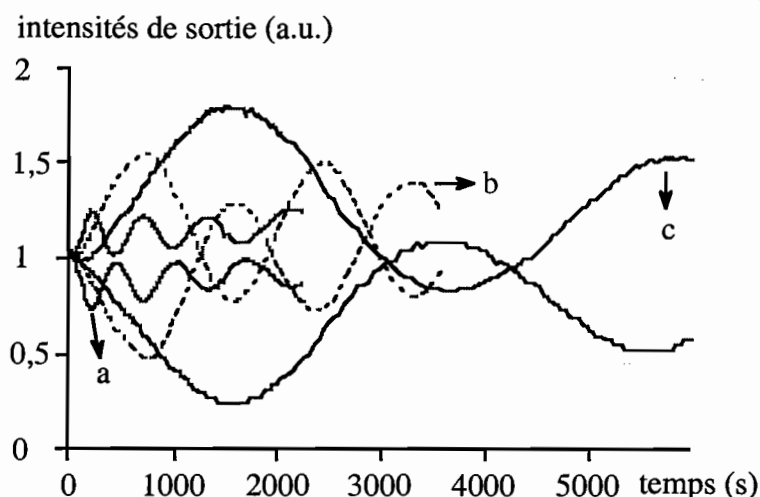


Figure 6-5 : Evolution temporelle des intensités de sortie montrant le transfert d'énergie dans le montage initial dissymétrique (a), dans le montage avec la ligne à retard (b), puis dans ce même montage avec le modulateur électro-optique non alimenté (c).

Voyant les difficultés rencontrées, nous avons réalisé un montage différent, plus compact et plus symétrique.

1.3. Deuxième solution : image d'un prisme biréfringent

Par double réfraction, un prisme de Wollaston ou de Rochon (figure 6-6) donne à partir d'un seul faisceau incident deux faisceaux séparés par un angle faible, de polarisations rectilignes orthogonales. Pour les faire interférer, on rend les polarisations parallèles avec un polariseur à 45° sur les deux voies, ou avec une lame $\lambda/2$ sur l'une des voies. En formant l'image du prisme sur l'échantillon, par exemple avec un système afocal, on obtient des franges d'interférence rectilignes (figure 6-7). Si l'on veut positionner le "waist" des faisceaux sur l'échantillon pour bénéficier d'un éclairage important, on peut confondre les foyers des deux lentilles (montage $4f$).

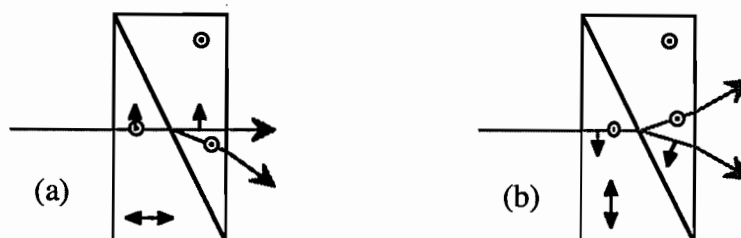


Figure 6-6: prismes de Rochon (a) et de Wollaston (b), avec indication des axes optiques et des polarisations des rayons ordinaire et extraordinaire

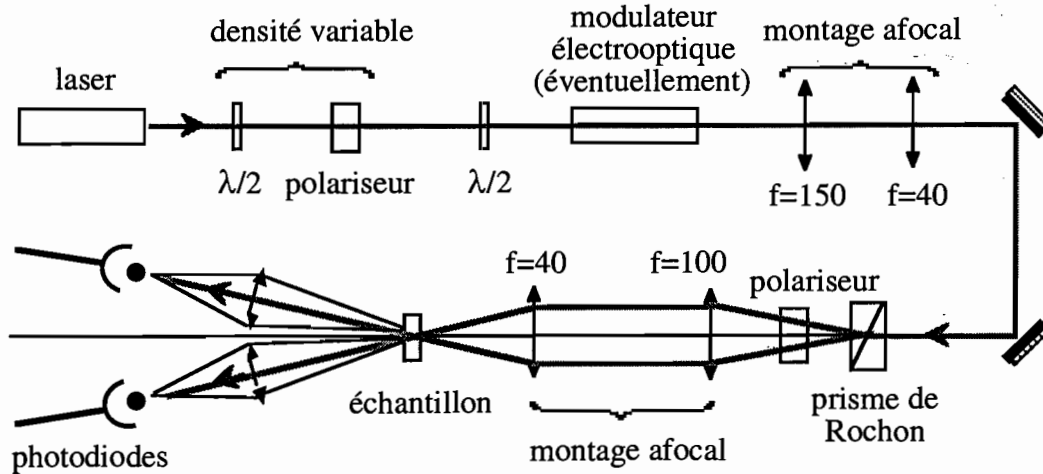


Figure 6-7 : dispositif de couplage à deux ondes symétrique

L'intérêt du montage est double :

(i) par définition d'une image, tous les rayons issus de l'objet parcourent le même chemin optique entre les plans objet et image, donc il n'y a pas de différence de marche entre les deux faisceaux. Cela reste vrai en présence d'aberrations géométriques, car les faisceaux sont symétriques par rapport à l'axe optique, à condition que le système optique soit bien centré. Une différence de marche est cependant introduite au niveau du prisme, $\Delta \approx (n_e - n_o) L_{\text{Rochon}} \approx 1 \text{ mm}$ où $n_o = 1,544$ et $n_e = 1,553$ sont les indices ordinaire et extraordinaire à $0,6 \mu\text{m}$ du prisme de Rochon supposé en quartz, et $L_{\text{Rochon}} \approx 1 \text{ cm}$ la longueur du trajet parcouru dans le prisme où le rayon se dédouble (figure 6-6). Cette différence de marche, très faible, n'existerait pas avec un Wollaston traversé en son centre. On a aussi une très faible différence de marche due à l'éventuelle lame $\lambda/2$.

(ii) grâce à leur angle faible, les deux faisceaux sont séparés par quelques millimètres au maximum. La taille du montage entre le prisme et l'échantillon peut être réduite à 20 cm . Dans ces conditions, les deux faisceaux subissent pratiquement les mêmes vibrations et courants d'air, et Δ reste proche de 0.

(iii) On peut inscrire des réseaux de grand pas avec un petit angle entre les faisceaux incidents. Cela n'était pas possible avec le montage précédent, où le demi-angle entre les faisceaux est supérieur à 7° pour des raisons d'encombrement. Le pas maximum était donc d'environ $2,5 \mu\text{m}$.

Dans une expérience de couplage à deux ondes avec ce montage, nous avons mesuré un transfert d'énergie beaucoup plus faible que dans toutes les expériences précédentes, de l'ordre de 10% au bout de $2h \ 1/2$ (figure 6-8).

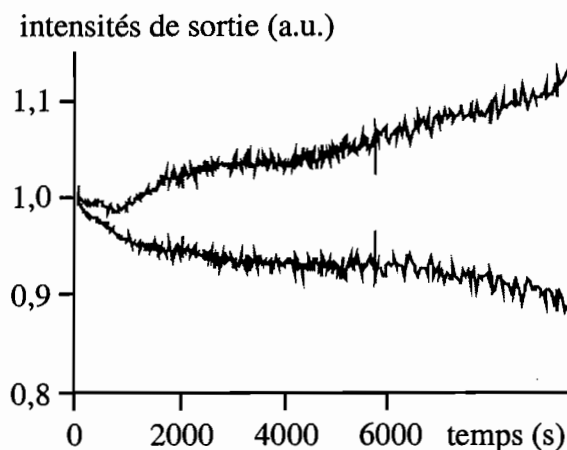


Figure 6-8 : Evolution temporelle des intensités de sortie dans le montage avec prisme de Rochon, pendant toute l'expérience (mesure du transfert d'énergie)

En supposant que le réseau est local, ce transfert d'énergie est factice et révèle le déplacement progressif des franges. Si on connaît l'efficacité de diffraction, on pourra en déduire le déphasage parasite. C'est ce que nous avons fait dans un montage sans modulateur pour minimiser les dérives. En translatant manuellement l'échantillon après l'écriture du réseau (expérience de décalage des réseaux manuelle), les intensités détectées (figure 6-9) indiquent un réseau d'indice presque local, d'efficacité $\eta \approx 14\%$, soit $n_1 \approx 1,4 \cdot 10^{-5}$ (on détecte ici environ 50% du diamètre des faisceaux de sortie). Le déphasage parasite à la fin de l'expérience de la figure 6- vaut donc environ 8° (relations 1-10, 1-12 et 1-13 avec $\eta \ll 1$), et cette valeur est grossièrement compatible avec la phase initiale des oscillations de la figure 6-9. La dérive relative des franges par rapport au réseau a donc été réduite dans des proportions flagrantes, à un déplacement d'un interfrange en 110 h, soit 4 jours 1/2. Le montage est 450 fois plus stable que le dispositif initial.

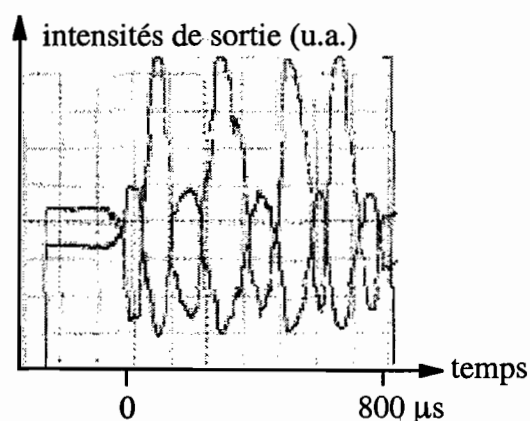


Figure 6-9 : Evolution temporelle des intensités de sortie dans le montage avec prisme de Rochon, pendant un décalage manuel des franges après l'expérience

Nous avons voulu aller plus loin, pour mesurer séparément et simultanément les paramètres des réseaux. Avec ce type de montage, il est possible de réaliser une expérience de décalage des franges avec la cellule de Pockels. Nous l'avons placée avant la séparatrice, avec ses axes parallèles à ceux de la séparatrice. La polarisation incidente est orientée à 45° de ces axes, pour donner une composante sur chacune des directions propres du modulateur, dont une seulement est modulée en phase. Ces deux polarisations sont ensuite séparées spatialement par le prisme (figure 6-7). La cellule de Pockels ajoute une différence de marche $\Delta = (n_o^{ADP} - n_e^{ADP})L \approx 6 \text{ mm}$ avec $n_o^{ADP} = 1,53$ et $n_e^{ADP} = 1,48$ à 532 nm . Δ reste beaucoup plus faible que dans le montage initial (environ 10 fois plus faible).

Dans le montage réalisé, les faisceaux incidents sur l'échantillon ont un diamètre à $1/e^2$ de 1 mm , une puissance de $1,5 \text{ mW}$ soit 190 mW/cm^2 , et des incidences de $\pm 0,8^\circ$. Le dispositif est toujours soigneusement protégé des courants d'air par du polystyrène. Dans une expérience de 50 min (figure 6-10), φ_n ne varie que de 15° , c'est-à-dire un glissement d'un interfrange en 15 h. Le réseau d'indice a visiblement le temps d'atteindre l'état stationnaire ($n_i = 9,75 \cdot 10^{-6}$, $\eta = 7\%$) en 25 min avant de décroître légèrement. Cette cinétique n'a rien à voir avec un éventuel début d'oscillation associée à une dérive de franges, car dans ce cas le maximum de l'amplitude serait atteint quand φ_n a varié d'environ 90° . C'est du moins ce que l'on a toujours observé, comme sur la figure 6-1. Le réseau d'absorption est toujours négligeable ($r = 23$). Avec ces valeurs, on est toujours en régime de Bragg, et la non-uniformité liée à la formation dynamique du réseau est négligeable.

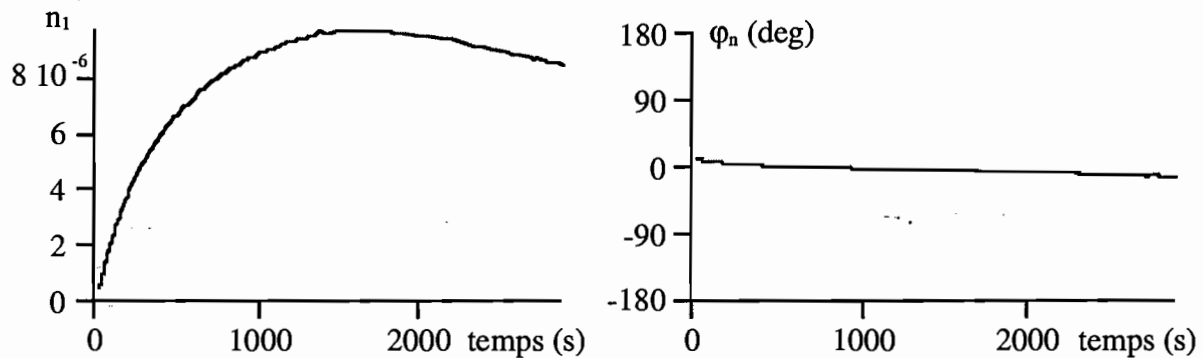


Figure 6-10 : Evolution temporelle des paramètres du réseau d'indice avec le montage symétrique

A ce stade, nous concluons que dans les sol-gels silice-PPV à pores remplis, le réseau d'indice est local, la variation d'indice après $1/2 \text{ h}$ d'inscription sous $2 \times 190 \text{ mW/cm}^2$ à 532 nm , pour un pas de $19 \mu\text{m}$, est de l'ordre de 10^{-5} (efficacité de 10%). Les oscillations de l'amplitude et les variations du déphasage observées dans les premières expériences sont causées par des dérives des franges d'inscription, puisqu'on peut les réduire avec un montage stable et symétrique.

Remarque : Un montage utilisant un miroir de Lloyd serait aussi extrêmement stable (figure 6-11). Δ vaut $\lambda / 2$ sur l'arête du miroir (frange noire), et croît linéairement si l'on s'écarte de l'arête. Si p est le nombre de franges observées c'est-à-dire l'ordre d'interférence maximal, la différence de marche maximale (en bord de champ) est $\Delta = p\lambda_0$. Avec par exemple 200 franges, $\Delta = 0,1 \text{ mm}$ si $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$. Ce dispositif est donc encore plus stable que le montage avec prisme biréfringent, il permet aussi de changer facilement le pas du réseau en modifiant l'incidence du faisceau, mais on ne peut pas réaliser le décalage des franges avec une cellule de Pockels. Il faudrait déplacer l'échantillon à l'aide d'une cale piézoélectrique.

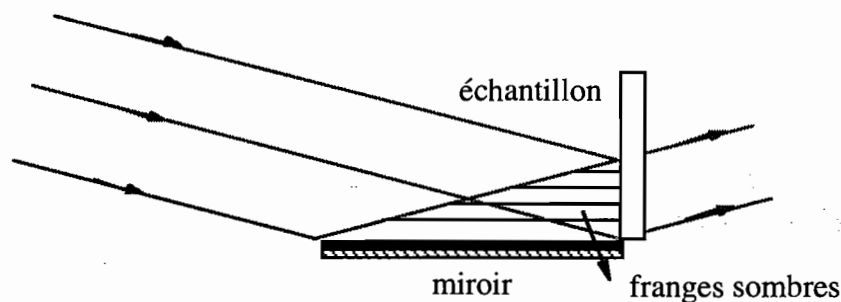


Figure 6-11: miroir de Lloyd

2. Non-uniformité des réseaux : lentille à gradient d'indice

2.1. Résultats de mesure

Dans les sol-gels à pore vides (épaisseur de l'échantillon analysé : $d = 4,8 \text{ mm}$), le réseau est de même nature, de même efficacité, mais plus rapide : le maximum est atteint en 5 min à peine (figure 6-12a). Les dérives de franges sont donc moins gênantes pour suivre l'évolution des paramètres du réseau. Après passage par un maximum (n_1 atteint 10^{-5} , figure 6-12a), la variation d'indice chute jusqu'à 0. Elle change alors de signe, ce qui se manifeste par un saut de phase $\delta\varphi_n = \pi$ (figure 6-12b), et croît en valeur absolue.

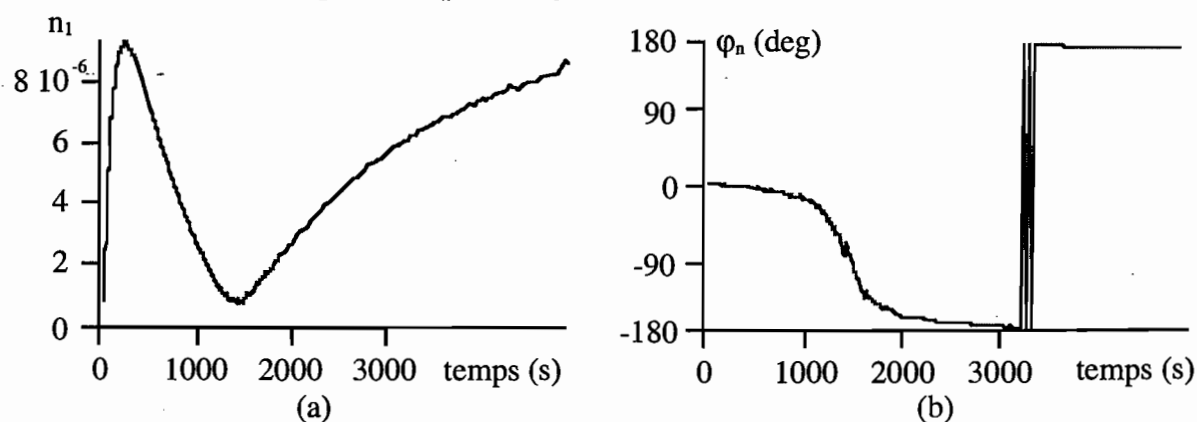


Figure 6-12 : Evolution temporelle des paramètres du réseau d'indice dans le sol-gel à pores vides

Nous avons d'abord interprété cette évolution par la formation de deux réseaux, un réseau rapide à variation d'indice négative et un réseau lent à variation d'indice positive, d'amplitude plus importante, qui finit par dominer à long terme. n_1 s'annule lorsque les réseaux se compensent exactement.

2.2. Effet du profil gaussien des faisceaux : lentille photoinduite

Cependant, au terme d'une expérience de décalage de franges, nous avons remarqué, en ne laissant qu'un seul faisceau incident, que le faisceau diffracté était anormalement intense : l'efficacité du réseau, mesurée ainsi par diffraction directe et définie comme le rapport de l'intensité de l'ordre 1 sur la somme des intensités transmises (ordres 0 et 1 ici), vaut 35% ; cette valeur diffère notablement des 2% déduits de la mesure de n_1 par l'expérience de décalage. Par ailleurs, en observant de plus près les faisceaux de sortie, on constate que leur diamètre est plus gros que sans l'échantillon. Quand on translate manuellement l'échantillon, on voit des anneaux alternativement sombres et brillants défiler dans la section des faisceaux.

Ces observations nous ont conduits à changer d'interprétation quant à l'existence de deux éventuels réseaux dans le matériau. Tout se passe en fait comme si la variation d'indice était proportionnelle à l'éclairement local. L'indice diminue dans les franges brillantes et reste inchangé dans les franges sombres, donnant naissance à un réseau d'indice. Mais de surcroît, l'indice diminue davantage au centre de la zone éclairée où l'éclairement est beaucoup plus fort que sur les bords, parce que les faisceaux sont gaussiens. La distribution spatiale de la variation d'indice reproduit donc celle de l'illumination, c'est une gaussienne de large profil (de diamètre 0,5 mm), modulée par une sinusoïde de haute fréquence spatiale (de pas 19 μm). On inscrit donc à la fois un réseau et une lentille à gradient d'indice. Le réseau est non-uniforme dans la dimension transverse du matériau.

Nous avons pu observer cette structure directement, en translatant manuellement l'échantillon éclairé par les deux faisceaux d'écriture. L'enveloppe de la modulation d'intensité des faisceaux de sortie, proportionnelle à la variation d'indice, diminue nettement du centre vers les bords (figure 6-13). Cette lentille est divergente puisque la variation d'indice est négative. Ce phénomène n'a pas lieu dans les matériaux photoréfractifs où la variation d'indice est proportionnelle au gradient d'intensité.

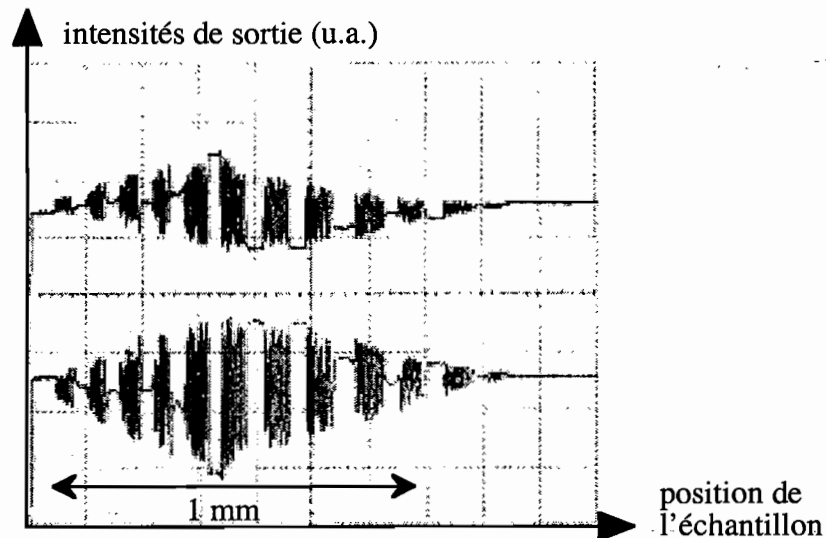


Figure 6-13 : Oscillations d'intensité des faisceaux de sortie pendant un décalage manuel du réseau, sur une distance de 1 mm. Les parties de la courbe sans modulation n'ont pas de signification particulière. Elles correspondent simplement à des pauses dans la translation manuelle de l'échantillon.

On peut maintenant expliquer toutes les observations précédentes :

(i) Taille du faisceau : les waists sont situés au niveau de la lentille photoinduite divergente. Les faisceaux divergent donc après sa traversée et leur diamètre s'élargit en présence du matériau.

(ii) Les anneaux : la figure 6-de diffraction à l'infini d'une lentille de profil gaussien éclairée par un faisceau gaussien est constituée d'anneaux (voir [Dabby 70] sur l'exemple de lentilles thermiques).

Qualitativement, la lumière observée au centre de la figure de diffraction résulte des interférences entre les rayons qui ne sont pas déviés par la lentille photoinduite (le rayon central et ceux qui sont en bord de la lentille). Lorsque ces deux types de rayons sont déphasés de π , on observe un point noir au centre (figure 6-14a). Si le déphasage augmente, il vaut π pour des rayons inclinés en sortie de la lentille, et c'est un anneau que l'on observe (figure 6-14b). La structure d'anneau provient de la symétrie de révolution autour de l'axe passant par le centre du faisceau. Au fur et à mesure de la formation de la lentille photoinduite, on voit cet anneau s'élargir progressivement, et de nouveaux anneaux apparaissent à partir du centre.

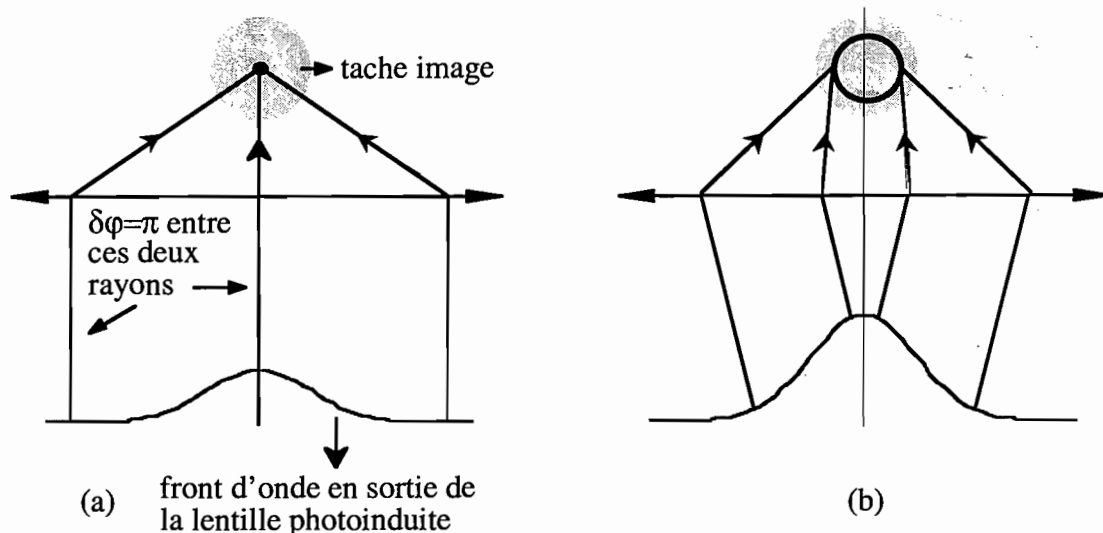


Figure 6-14 : Formation d'un point noir central (a) puis d'un anneau (b) en champ lointain, du fait de la lentille photoinduite.

La figure 6-15 montre la section d'un faisceau unique (même diamètre, même puissance que dans les figures 6-10, 6-12) en champ lointain, au début de l'illumination et après 3 h 25 min. Le faisceau a clairement grossi et on distingue un anneau sombre. Cet anneau est apparu par le centre, au bout de 3 min. On peut estimer la variation d'indice dans l'anneau noir. La variation de phase vaut $2\pi\Delta n d / \lambda_0 = \pi$, soit $\Delta n = \lambda_0 / 2d = 5,5 \cdot 10^{-5}$. Cette valeur est élevée par rapport à la variation d'indice mesurée sur la figure 6-12 au bout de la même durée.

En assimilant la variation du déphasage subi par le faisceau entre le centre et les bords $\delta\varphi = 2\pi\Delta n d / \lambda_0$ à la variation du déphasage entre le centre et les bords d'une lentille divergente de focale f , $\delta\varphi = \pi\omega_0^2 / \lambda_0 f$ où ω_0 est le waist au niveau de l'échantillon (ici 0,5 mm), on peut estimer la valeur de cette focale $f = \omega_0^2 / 2\Delta n d$. Quand le point noir apparaît, $f \approx -47 \text{ cm}$.

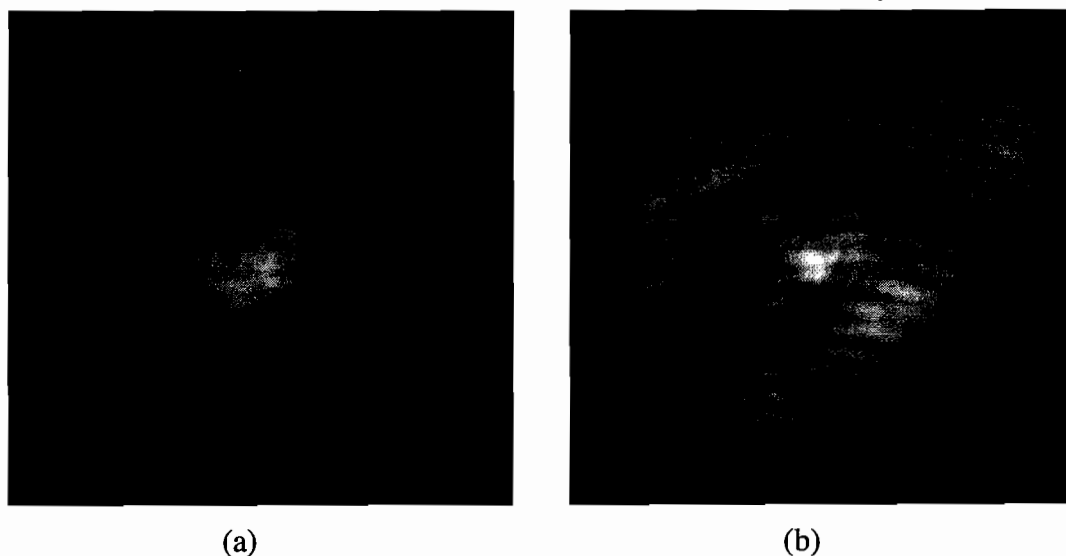


Figure 6-15 : section d'un faisceau en champ lointain (l'échantillon est éclairé par ce seul faisceau), à $t = 0$ (a) et à $t = 3 \text{ h } 25 \text{ min}$ (b)

Dans une expérience à deux faisceaux, la structure d'anneaux observée est différente. Si on occulte alternativement l'un des faisceaux incidents, le nombre d'anneaux observés sur l'autre faisceau change. On peut expliquer cela par le fait que la réponse du matériau n'est pas linéaire lorsque la variation d'indice devient importante. L'hologramme ne restitue donc pas fidèlement l'objet (une onde gaussienne). Par conséquent, les faisceaux transmis et diffracté n'ont pas les mêmes fronts d'onde, ce qui donne lieu par interférence à d'autres anneaux, qui existent même en champ proche. Quand on translate l'échantillon, on fait varier le déphasage entre ces deux fronts d'onde, et on voit donc les anneaux rentrer ou sortir. C'est ainsi que l'on voit le mieux les anneaux à l'oeil. De manière générale, en interférométrie, il est toujours plus facile de voir des franges en les faisant bouger.

(iii) La non-uniformité du réseau fausse les résultats de l'expérience de décalage. Dans les expériences de couplage à deux ondes présentées plus haut, les photodiodes collectent environ 40% du diamètre des faisceaux de sortie dans l'image de l'échantillon. Le résultat donné par le dispositif correspond au moyennage des réponses en différents points sur l'échantillon. Qualitativement, pendant la translation des franges, un anneau sombre devient brillant et l'anneau brillant adjacent devient sombre. Si l'on détecte les deux ensemble, le signal résultant est presque nul. La variation d'indice mesurée dans l'expérience de la figure 6-13 est donc sous-estimée. Pour preuve, dans l'expérience à un faisceau, alors que l'éclairement maximum au centre est 4 fois plus faible que l'éclairement d'une frange brillante dans une expérience à deux faisceaux, la variation d'indice est 6 fois plus forte que le maximum observé dans l'expérience de décalage, et continue ensuite à augmenter.

2.3. Effet du profil gaussien des faisceaux : variation spatiale de l'efficacité

Dans une expérience à deux faisceaux, l'intensité de l'ordre 0 est proportionnelle à $\cos^2 \nu$ où $\nu = \pi \Delta n d / \lambda_0$. Lorsque $\Delta n = \lambda_0 / 2d$ c'est-à-dire $\eta = \sin^2 \nu = 100\%$, toute la lumière est diffractée dans l'ordre 1. Comme l'efficacité varie radialement, un point noir apparaît alors au centre puis se transforme en un anneau noir quand l'efficacité augmente encore (voir aussi le chapitre 7). Cette description est valable en champ proche et dans tout plan image de l'échantillon, en particulier sur les détecteurs. A éclairement local égal, le point noir central en champ proche dans une expérience à deux faisceaux doit apparaître au même moment que le point noir central en champ lointain dans une expérience à un faisceau.

2.4. Bilan

Au total, les anneaux observés dans les faisceaux transmis dans une expérience de couplage à deux ondes ont trois origines : la diffraction d'un faisceau gaussien sur une lentille à

gradient d'indice, les interférences entre les faisceaux transmis et diffractés par un hologramme enregistré dans des conditions non linéaires, et la variation spatiale de l'efficacité de diffraction si elle est suffisamment élevée. Dans une expérience à un faisceau, seule la première cause d'anneaux subsiste.

Par conséquent, la structure d'anneaux résultante est complexe, et nous n'avons pas cherché à l'analyser plus précisément, il est difficile d'en extraire des informations quantitatives sinon que l'efficacité du réseau enregistré est forte.

En résumé, la chute de l'efficacité mesurée dans les expériences précédentes n'a donc certainement aucune réalité physique. Elle est causée par un moyennage des réponses de différents points du matériau, éclairés par des intensités différentes à cause des faisceaux gaussiens, à l'origine d'une lentille à gradient d'indice et donc d'un réseau non-uniforme. D'ailleurs, au cours de l'expérience à un seul faisceau, l'anneau s'élargit sans cesse. La variation d'indice évolue toujours dans le même sens. Elle est beaucoup plus forte que d'après nos premières expériences.

Conclusion

Il est probable qu'un seul processus physique intervienne dans la formation des réseaux dans ces matériaux sol-gels silice-PPV. Ce processus est local, excluant l'interprétation par un effet photoréfractif dans sa forme classique. L'indice de réfraction diminue localement, d'autant plus que l'intensité est forte. Il provoque aussi un blanchiment irréversible et visible à l'oeil. Nous avons ainsi mesuré une diminution de l'absorption moyenne de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ en éclairant un échantillon à pores remplis par un seul faisceau de $95 \text{ mW} / \text{cm}^2$ pendant 16 h. Comme pour la variation d'indice, le blanchiment n'a vraisemblablement lieu que dans les franges brillantes. De la même façon, la mesure de la variation d'absorption serait faussée dans la technique de décalage si elle était mesurable. En fait, le réseau d'absorption n'est pas décelable.

Pour caractériser plus en détail ces matériaux sol-gels, il faut un dispositif expérimental mieux adapté.

Avec la technique de décalage de réseaux, il est souhaitable de s'affranchir de la forte non-uniformité des réseaux provoquée par la structure gaussienne des faisceaux d'écriture. Il faut donc diaphragmer les faisceaux sur les photodiodes dans l'image de l'échantillon, pour détecter uniquement la réponse des points situés au centre de la zone illuminée, et donc de simuler des conditions d'ondes planes. Les conditions de Bragg sont bien vérifiées ; la courbure des franges et la variation de l'amplitude du réseau dans l'épaisseur sont en principe inexistantes, car $\varphi_n = \pi$ (relations 2-71, 2-74). L'analyse décrite dans la partie 1 est donc valable. En diaphragmant environ 5% du diamètre des images, nous avons obtenu sur un autre sol-gel un bon accord entre l'efficacité η_1 déduite de cette méthode, et celle η_2 mesurée directement par diffraction. C'est un progrès significatif, mais en diaphragmant encore plus, on s'attendrait à obtenir $\eta_1 > \eta_2$.

On peut aussi penser à élargir les faisceaux à l'aide d'un montage afocal placé entre le modulateur électro-optique et le prisme biréfringent. Il faudra aussi diaphragmer les faisceaux de sortie, mais de façon moins contraignante. Cette méthode présente l'inconvénient majeur de faire chuter l'éclairement, ce qui pose problème dans des matériaux déjà lents comme ces sol-gels. Le temps de réponse s'allongeant, le dispositif devient plus sensible à l'instabilité des franges d'inscription.

Dans ces matériaux, nous avons mesuré des efficacités de diffraction identiques pour différents pas de réseaux compris entre $2\ \mu\text{m}$ et $24\ \mu\text{m}$. Par ailleurs, nous avons observé des variations d'indice dans une expérience à un seul faisceau, où l'intensité varie sur des distances de l'ordre du mm . Il nous semble qu'un gradient d'intensité n'est pas nécessaire.

La technique de décalage est indispensable dans un premier temps, pour démontrer la localité de l'effet : nous avons pu facilement déterminer le déphasage du réseau ($\varphi_n = \pi$). Il a ensuite été beaucoup plus difficile de mesurer précisément la variation d'indice avec cette technique.

Ces matériaux sol-gels ne présentent pas d'effet photoréfractif, et l'analyse de réseaux photoinduits n'est pas la meilleure façon de les caractériser. Un dispositif plus simple utilisant un seul faisceau devrait suffire. Un interféromètre de Mach-Zehnder avec des faisceaux étendus permet de mesurer les variations d'indice sans problèmes de non-uniformité. Pour mesurer les variations d'absorption, nous avons réalisé quelques expériences avec un dispositif pompe-sonde de mesure de dichroïsme (Michel Dumont, Institut d'Optique, voir [thèse El Osman]). Le matériau est pompé par un laser Argon à $514\ \text{nm}$, et on suit l'évolution de l'absorption pour différentes longueurs d'onde de la sonde, issue d'une source de lumière blanche. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un noircissement transitoire, qui s'estompe à long terme pour $\lambda_0 > 550\ \text{nm}$. Pour $\lambda_0 < 550\ \text{nm}$, le noircissement est plus faible, et se transforme en blanchiment à long terme, en cohérence avec nos observations précédentes. Cette évolution en deux temps de l'absorption est d'ailleurs visible sur les figures 6-5 et 6-8. L'analyse en fonction de la longueur d'onde devrait permettre d'identifier les molécules impliquées dans le processus. Il serait également intéressant de mesurer les variations d'indice et d'absorption dans les mêmes conditions d'illumination, et de comparer les cinétiques observées.

Chapitre 7 :

Les sol-gels DR1 / SiK / TEOS

Chapitre 7 : Les sol-gels DR1 / SiK / TEOS

Introduction

Depuis quelques années, des matériaux ont été développés, où des réseaux sont enregistrés sous forme d'une modulation de l'épaisseur, plutôt que d'une modulation d'indice ou d'absorption. Le principal intérêt de ces réseaux, dits de surface, réside dans leur forte efficacité de diffraction.

En régime de Raman-Nath par exemple, un réseau d'indice a une efficacité $J_1^2(2\pi n_1 d / \lambda_0)$ dans l'ordre 1, avec n_1 l'amplitude de la variation d'indice, d l'épaisseur du matériau, et λ_0 la longueur d'onde dans le vide. Les valeurs les plus élevées, de l'ordre de 5%, sont atteintes dans les polymères organiques par photoisomérisation.

Dans un matériau non absorbant, l'efficacité de diffraction d'un réseau de surface est $J_1^2(2\pi(n_0 - 1)d_1 / \lambda_0)$ avec n_0 l'indice et d_1 l'amplitude de la modulation d'épaisseur (c'est-à-dire la moitié de la valeur crête-crête). Du fait de la forte différence d'indice entre le matériau et l'air, il est facile d'approcher la valeur maximale de l'efficacité d'un réseau de phase mince, soit 33%.

L'utilisation des réseaux de surface est donc bien justifiée, pour les applications envisagées, nombreuses, qui nécessitent des efficacités importantes : les filtres optiques, les coupleurs résonnants [Rochon 97], l'optique diffractive ou les lames de phase dans l'infrarouge [Liu 96]. Par ailleurs, il est très simple d'inscrire un réseau de surface par voie tout-optique ; il suffit d'exposer le matériau à une figure d'interférences. La technologie se trouve simplifiée par rapport aux procédés classiques, qui mettent en oeuvre un traitement chimique et un développement, dans des résines photosensibles ou des sol-gels [Ayras 99].

Les premiers réseaux de surface inscrits par voie tout-optique l'ont été dans des films minces de polymères acrylate [Rochon 95], des polymères epoxy [Kim 95 (1)], puis des polymères cristaux liquides [Ramanujam 96], greffés avec des groupements azobenzène (polymères fonctionnalisés). Les efficacités étaient déjà importantes, jusqu'à 15% avec des faisceaux d'écriture de polarisation rectiligne, et 30% avec des polarisations circulaires, pour des temps de réponse de quelques minutes et des puissances de quelques dizaines de mW / cm^2 . La longueur d'onde d'écriture (514 nm) était située dans la bande d'absorption des chromophores.

Plus récemment, des réseaux de surface ont été inscrits dans des matériaux sol-gels [Darracq 98 (1)]. L'efficacité atteint 30% en quelques minutes avec $200 mW / cm^2$ à 514 nm, en polarisation rectiligne TM, correspondant à une modulation de $0,35 \mu m$, pour une épaisseur initiale de $1,3 \mu m$.

Nous avons utilisé la technique de décalage des réseaux pour caractériser en détail les réseaux dans ces matériaux sol-gels, et en particulier déterminer pour la première fois de façon

directe le déphasage des réseaux de surface. La mesure de ce déphasage doit permettre de confirmer les modèles proposés pour interpréter les mécanismes physiques à l'origine de ces réseaux.

1. Conditions expérimentales d'écriture des réseaux de surface

La formation de réseaux de surface est tributaire de la présence de groupements azobenzène greffés dans les polymères. Ces groupements sont sujets à des cycles de photoisomérisation / relaxation (consulter par exemple [thèse Hosotte] pour une description plus détaillée). La molécule, sous la forme stable "trans" à température ambiante, passe en conformation "cis" en lumière polarisée, avant de relaxer thermiquement vers l'état "trans". Cette photoisomérisation s'accompagne souvent d'une photo-orientation, résultant de trois mécanismes : le pompage sélectif des molécules parallèles à la polarisation de la pompe ("hole burning" angulaire de pompage proportionnel à $\cos^2 \theta$ si θ est l'angle entre la polarisation de la lumière et le grand axe de la molécule), la redistribution angulaire (rotation des molécules), et la relaxation angulaire ou diffusion orientationnelle. Le processus de photoisomérisation semble indispensable à l'apparition de réseaux de surface.

Concernant l'origine physique des réseaux de surface, les hypothèses d'ablation ou de gonflement du matériau au niveau des franges brillantes ont été rapidement écartées, car des mesures au microscope à force atomique ont mis en évidence des zones alternativement plus minces et plus épaisses que l'épaisseur initiale du film [Rochon 95, Kim 95 (1)]. Les réseaux de surface sont donc probablement causés par des déplacements de matière à l'échelle macroscopique. Les chromophores entraînent avec eux les chaînes polymères, ce qui justifie le greffage plutôt que le dopage. L'absence de greffage n'est cependant pas rédhibitoire : de faibles réseaux de surface (amplitude 20 nm) ont été détectés dans du PMMA dopé par du DR1 à 10% [Labarhet 98].

Peu après, il a été démontré que l'inscription des réseaux de surface dépendait fortement de la polarisation des faisceaux d'écriture [Kim 95 (2), Barrett 96, Jiang 96], ce qui infirme les hypothèses d'ablation et de gonflement. Les réseaux les plus efficaces sont inscrits avec des faisceaux de polarisations circulaires de même sens [Holme 97] ou orthogonales [Rochon 95, Barrett 96, Jiang 96, Holme 97]. Les polarisations circulaires orthogonales ont souvent été obtenues (de manière fortuite) en utilisant un miroir de Lloyd : en effet, une onde circulaire gauche donne, après réflexion sur un miroir, une onde circulaire droite. Ce type de montage était en fait choisi afin de modifier facilement le pas du réseau.

Avec des polarisations rectilignes TM (perpendiculaire aux franges), les réseaux sont moins efficaces, et des faisceaux polarisés TE ne permettent pas d'inscrire de réseau de surface.

2. Interprétations théoriques des réseaux de surface (travaux antérieurs)

Une explication qualitative a été avancée en termes de pression de radiation lumineuse [Kumar 98 (2), Viswanathan 99], une force du type $(\vec{P} \cdot \text{grad})\vec{E}$, où $\vec{P}$ est la polarisation induite par le champ optique $\vec{E}$ (voir [Smith 81] pour une première observation de cet effet avec des micro-sphères de latex en solution aqueuse). Cette force est analogue à celle qui déplace des particules chargées dans un champ électrique spatialement variable ; ici ces particules sont des dipôles photoinduits constitués par les chromophores, dont la polarisation induite varie à la même fréquence que le champ exciteur, produisant une force statique :

$$f = 1/2 \epsilon_0 \chi' \partial I / \partial x$$

où χ' est la partie réelle de la susceptibilité d'ordre 1 photo-induite, et x la direction du gradient d'intensité. La dérivée rend compte de la nécessité d'un gradient d'intensité, et la nature tensorielle de χ' rend compte de la dépendance avec la polarisation.

Dans le cas d'un éclairage sinusoïdal, la force est en quadrature avec le profil de l'intensité. Cependant, le lien entre la pression de radiation et le profil de la surface n'apparaît pas clairement dans l'explication, de sorte qu'on ne peut véritablement prédire ni l'amplitude, ni le déphasage du réseau.

D'autre part, le processus de photoisomérisation n'intervient pas dans le raisonnement. De plus, le sens de la force (dirigée vers les zones sombres) n'est pas compatible avec le signe de la variation d'indice observée (diminution de l'indice dans les zones éclairées, voir ci-dessous). Il y a donc de fortes présomptions pour que cette force en $(\vec{P} \cdot \text{grad})\vec{E}$ n'explique pas la formation des réseaux de surface.

Deux modèles quantitatifs ont été publiés sur les mécanismes physiques à l'origine des réseaux de surface.

Le premier [Lefin 98] développe l'idée d'un processus de diffusion des chromophores. La dépendance en polarisation repose sur l'hypothèse suivante : au cours d'un cycle de photoisomérisation / relaxation, la molécule d'azobenzène se déplace parallèlement à sa direction initiale. On ne peut pas dire si une molécule donnée part dans un sens ou dans l'autre, mais en moyenne, les chromophores migrent vers les zones sombres car la probabilité pour qu'ils soient excités et donc déplacés y est beaucoup plus faible. L'épaisseur locale du matériau est supposée proportionnelle à la concentration locale en chromophores. Par conséquent, l'équation de diffusion prévoit un déphasage de π entre les franges d'illumination et le réseau de surface. C'est donc un réseau local créé par un processus non local (la diffusion).

Les équations sont résolues dans le cas de polarisations d'écriture rectilignes. Les réseaux sont très efficaces en polarisation TM (perpendiculaire aux franges), car cette direction de la polarisation coïncide avec le gradient d'intensité : en effet, la probabilité de pompage est maximale pour les molécules "trans" parallèles à la polarisation, et ce sont justement ces

molécules qui sont susceptibles de se translater le plus, puisqu'elles sont orientées dans la direction du gradient d'intensité.

Au contraire, en polarisation TE, les molécules qui sont pompées le plus efficacement (dont le grand axe est parallèle à la polarisation) ne se déplacent pas en moyenne, car l'intensité est constante le long d'une frange. Les molécules orientées perpendiculairement à la polarisation sont susceptibles de se déplacer dans le gradient d'intensité, mais elles ne sont pas pompées. Entre ces deux orientations orthogonales, les autres molécules sont peu pompées et peuvent peu se déplacer. C'est pourquoi le modèle prévoit aussi des réseaux de surface en polarisation TE, mais plus faibles qu'en TM.

Aujourd'hui, ce modèle est celui qui explique de la façon la plus satisfaisante la dépendance en polarisation. Les conditions nécessaires à l'inscription d'un réseau de surface sont les suivantes :

- 1) le matériau doit être un polymère azo fonctionnalisé
- 2) il existe un gradient de la concentration de molécules photoisomérisées.
- 3) il existe une composante non nulle de la polarisation du champ lumineux dans la direction de ce gradient.

Le gradient de concentration des molécules "cis" peut être causé par un gradient d'intensité, mais ce n'est pas une nécessité.

Le second modèle [Barrett 98] est une approche hydrodynamique, dans laquelle le matériau est considéré comme un fluide visqueux. La formation du réseau est décrite par l'équation de Navier-Stokes, qui exprime l'état d'équilibre mécanique entre la pression photo-induite et les forces de viscosité. Les zones éclairées sont en effet soumises à une pression, car l'isomère "cis" occupe un volume libre plus important que l'isomère "trans" [Barrett 96].

Une partie des résultats fournis par ce modèle ne dépend pas de l'expression de la pression photo-induite. Tout d'abord, le réseau de surface est ici aussi déphasé de π par rapport au système de franges d'interférences. Ensuite, l'amplitude du réseau de surface varie comme le cube de l'épaisseur initiale de l'échantillon. Le mécanisme fait donc intervenir davantage les couches proches de la surface libre (effet "de surface") que les couches profondes (effet "de volume"). Ces résultats sont valables à court terme, tant que les forces de tension surfacique sont négligeables.

Pour établir le profil de la surface, une modélisation de la pression est nécessaire. Ici, elle est proportionnelle à la concentration des molécules "cis". Un gradient de concentration est donc requis dans ce modèle aussi. La concentration est elle-même supposée proportionnelle à l'intensité lumineuse, et à un facteur multiplicatif qui rend compte de la dépendance en polarisation. Ce facteur est proportionnel à l'ellipticité locale du champ électrique lumineux, il est nul en polarisation rectiligne et maximum en polarisation circulaire. Le modèle ne permet pas d'expliquer les différences entre les inscriptions en polarisations TE et TM.

Les modèles proposés prévoient un déphasage de π entre les réseaux d'illumination et de surface. Pour le mesurer expérimentalement, plusieurs méthodes indirectes ont été mises en oeuvre.

Des modulations de surface ont été inscrites par les franges de Fresnel produites par la diffraction sur un bord d'écran. En comparant les positions relatives des maxima du motif inscrit et ceux de la figure d'illumination, on peut en principe déduire le déphasage. En pratique, il semble que cette mesure soit peu fiable, car on trouve dans la littérature des valeurs de π [Rochon 95], mais aussi de $\pi / 2$ [Kim 97, Kumar 98 (2)].

Une méthode astucieuse, mais seulement applicable avec des faisceaux d'écriture orthogonalement polarisés [Holme 97], [Labarhet 98], consiste à mesurer les intensités diffractées selon deux directions orthogonales, pour en déduire la variation d'indice, la modulation d'épaisseur, et le déphasage entre les deux réseaux, simultanément dans la même expérience. Cependant, les réseaux d'amplitude ne sont pas pris en compte. Le déphasage entre le réseau d'indice et le réseau de surface est trouvé égal à π dans [Holme 97] dans un polymère-cristal liquide, et 0 dans [Labarhet 98], dans un azo-polymère greffé (PMMA-DR1 12%).

Enfin, un faisceau gaussien polarisé et focalisé creuse un trou dans l'échantillon, et de la matière s'amasse sur le pourtour de la zone éclairée [Bian 98], ce qui est compatible avec un déphasage de π .

Face à ces observations parfois contradictoires, on voit l'intérêt de réaliser une mesure directe du déphasage (§4.4). Notre méthode s'applique pour des faisceaux de polarisations propres, c'est-à-dire rectilignes TE ou TM.

3. Les matériaux sol-gels pour les réseaux de surface

Le matériau que nous avons étudié est un matériau hybride organique / inorganique, un sol-gel (figure 7-1). Sa préparation est réalisée selon la procédure sol-gel [thèse Collino], par Jean-Pierre Boilot et Frédéric Chaput à l'Ecole Polytechnique. Il s'agit d'une copolymérisation entre deux types de monomères : des monomères à base de silicium, et des précurseurs de tetraethoxysilane (TEOS), du type alkoxysilane. Le procédé fait intervenir des réactions d'hydrolyse et de condensation dans un solvant, le tétrahydrofurane (THF). Pendant la synthèse, sont greffés des groupements azobenzène qui déclencheront la photomigration, et des unités carbazole, groupements stériques qui empêchent ou ralentissent la réticulation du sol-gel. Ainsi, le matériau reste mou, ce qui est propice aux déplacements de matière. Suite à ces réactions, on obtient un gel, qui est ensuite déposé à la tournette, étape au cours de laquelle le solvant s'évapore partiellement. Cela donne un film mince de xérogel. La composition typique des matériaux utilisés est DR1 / SiK / TEOS dans des rapports molaires 2 / 1 / 0,5.

Les expériences sont réalisées sur des échantillons frais (mous), c'est-à-dire qu'on ne leur applique pas de traitement thermique, comme c'est le cas pour les échantillons destinés à

l'optique non linéaire et à la photoréfractivité. En effet, un chauffage augmenterait le taux de réticulation.

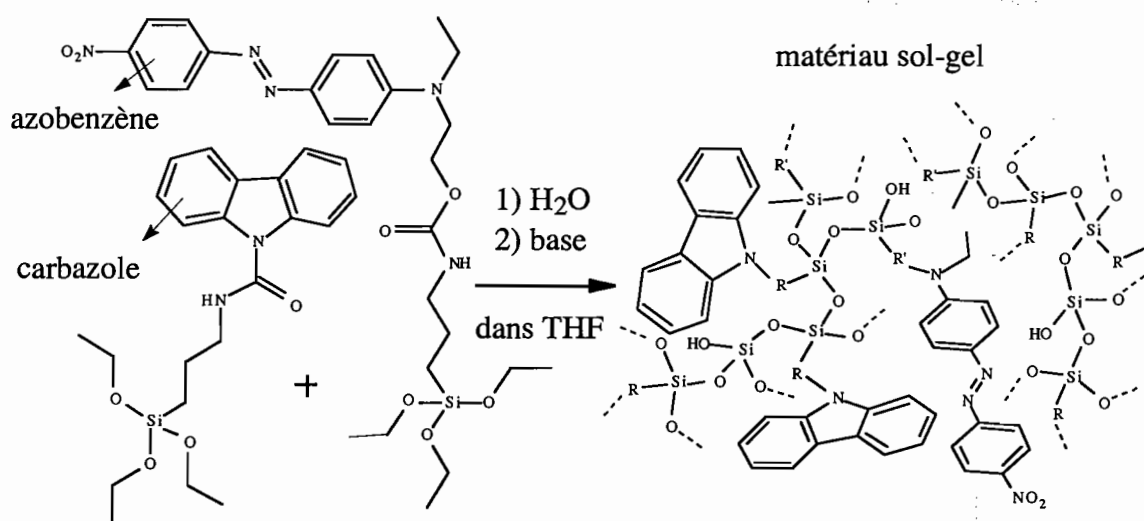


Figure 7-1 : représentation schématique de la synthèse du sol-gel à partir de précurseurs de type silane

Les échantillons se présentent sous forme de lames de verre carrées de côté 2 cm et d'épaisseur 1 mm, recouvertes du film sol-gel. La couleur est orange car la bande d'absorption des azobenzènes est centrée dans le vert. La densité optique varie de 0,5 à 2 suivant l'épaisseur de la couche, de l'ordre de 1 μm . L'indice moyen est d'environ 1,7 à 532 nm.

Ces matériaux sont les premiers sol-gels dans lesquels des réseaux de surface ont été inscrits [Darracq 98 (1)]. On retrouve les mêmes conditions d'inscription que pour les polymères : photoisomérisation, gradient d'intensité et composante de la polarisation dans la direction du gradient d'intensité.

Pour des réseaux écrits à 514 nm en polarisation TM, l'efficacité de diffraction mesurée à 633 nm atteint des valeurs très élevées, qui peuvent dépasser 33% : des expériences menées sur ce matériau [Darracq 98 (1)] montrent que les réseaux peuvent devenir dissymétriques pour les fortes efficacités, et tendre parfois vers un profil blazé.

L'inscription des réseaux dépend aussi de la polarisation des faisceaux, mais contrairement aux polymères, on ne peut écrire de réseau de surface en polarisations circulaires orthogonales. Les réseaux les plus efficaces sont obtenus en polarisations TM-TM, et circulaires de même sens [thèse Darracq].

Une expérience à 3 faisceaux [thèse Darracq] a confirmé que la pression de radiation lumineuse [Kumar 98 (2)] n'est pas responsable de la formation des réseaux de surface dans ces matériaux sol-gels. Un réseau de surface a pu être inscrit par une figure d'illumination sinusoïdale créée par deux faisceaux polarisés TE (à l'origine du gradient d'intensité), auquel est superposé un faisceau TM (à l'origine du déplacement de matière) incohérent avec les

faisceaux TE. Le modèle de la force en $(\vec{P} \cdot \text{grad})\vec{E}$ ne prévoit pas de réseau dans cette configuration.

4. Analyse des réseaux photoinduits dans le sol-gel

Avec le dispositif de décalage des franges, nous avons analysé les différents réseaux qui se forment dans ces matériaux sol-gels mous : réseaux de phase et d'amplitude créés par des effets de volume et de surface [Frey 2000 (1)]. Avant de détailler les expériences réalisées, faisons le point sur les caractéristiques de ces réseaux pour bien les différencier.

4.1. Réseaux de surface et de volume, réseaux d'amplitude et de phase

Nous conviendrons qu'un réseau de volume est constitué par une modulation de la permittivité optique du milieu, c'est-à-dire soit de son indice $n = n_0 + n_1 \cos(Kx + \varphi_n)$, soit de son absorption $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(Kx + \varphi_\alpha)$. Un réseau de surface est constitué par une modulation de l'épaisseur de l'échantillon : $d = d_0 + d_1 \cos(Kx + \varphi_d)$.

On rappelle qu'un réseau de phase résulte d'une modulation du chemin optique d'une onde plane dans le plan de sortie du matériau. Un réseau d'amplitude résulte d'une modulation de l'amplitude d'une onde plane en sortie du matériau. Ces définitions sont valables pour des réseaux en transmission comme en réflexion.

Un réseau de volume observé en transmission se traduit par :

- un réseau de phase, en l'occurrence un réseau d'indice, d'efficacité $\eta_t = J_1^2 \left(\frac{2\pi n_1 d}{\lambda_0} \right)$. (7-1)
- un réseau d'amplitude, en l'occurrence un réseau d'absorption, d'efficacité $\eta_t = sh^2 \left(\frac{\alpha_1 d}{2} \right)$.

Dans un réseau de volume observé en réflexion, une modulation d'indice provoque une modulation du coefficient de réflexion, et donc un réseau d'amplitude, d'efficacité

$$\eta_r = \left(\frac{n_1}{n_0 - 1} \right)^2 \text{ pour les faibles variations d'indice [Stepanov 98].} \quad (7-2)$$

Pour un réseau d'indice faiblement modulé, le rapport des efficacités en réflexion (7-2) et en transmission (7-1) vaut 1/125 avec $\lambda = 532 \text{ nm}$, $n_0 = 1,7$ et $d = 1 \mu\text{m}$.

Un réseau de surface observé en transmission se traduit par :

- un réseau de phase d'efficacité $\eta_t = J_1^2 \left(\frac{2\pi(n_0 - 1)d_1}{\lambda_0} \right)$. (7-3)

- un réseau d'amplitude d'efficacité $\eta_t = sh^2\left(\frac{\alpha_0 d_1}{2}\right)$, à condition que le milieu soit absorbant ($\alpha_0 \neq 0$). Ce réseau existe car la lumière est plus atténuée en sortie des régions les plus épaisses qu'en sortie des régions les plus minces.

Un réseau de surface observé en réflexion se traduit par un réseau de phase, d'efficacité

$$\eta_r = J_1^2\left(\frac{4\pi n_{ext} d_1}{\lambda_0}\right), \quad (7-4)$$

où n_{ext} est l'indice du milieu dans lequel se propagent les ondes incidentes.

Pour un réseau de surface faiblement modulé dans un milieu non absorbant, le rapport des efficacités en réflexion (7-4) avec de l'air ($n_{ext} = 1$) comme milieu extérieur et en transmission (7-3) vaut 8, si $n_0 = 1,7$. Ces comparaisons d'efficacités de diffraction nous seront utiles pour l'analyse des réseaux dans ces matériaux sol-gels.

A ce stade, il est essentiel de remarquer que notre dispositif de décalage des franges mesure les amplitudes δ_1 et a_1 des réseaux de phase et d'amplitude en transmission. δ_1 (en μm) est l'amplitude de modulation du chemin optique suivant un axe parallèle aux surfaces. a_1 (sans unité) est l'amplitude de modulation de l'absorption par unité de longueur intégrée sur l'épaisseur du matériau, selon cette même direction ($a_1 = \alpha_1 d + \alpha_0 d_1$). En d'autres termes, ce dispositif est capable de détecter des modulations d'épaisseur sans toutefois pouvoir distinguer les effets de surface des effets de volume.

Comme au chapitre 6 (§1.2), une ligne à retard est insérée dans le montage pour équilibrer approximativement la longueur optique des deux voies. Nous prenons soin de ne détecter que le centre des faisceaux dans une image agrandie de l'échantillon (chapitre 4, §2). Ce montage a l'avantage, par rapport aux expériences utilisant un miroir de Lloyd [Rochon 95, Kim 95 (1), Jiang 96], de garantir une polarisation du champ optique bien définie au niveau de l'échantillon. Avec le miroir de Lloyd, hormis les polarisations rectilignes TE et TM qui sont propres et la circulaire droite (resp. gauche) qui se réfléchit en circulaire gauche (resp. droite), les autres polarisations changent de façon plus complexe à la réflexion.

Voici les conditions expérimentales typiques mises en oeuvre dans les expériences qui suivent :

Matériau sol-gel DR1 / SiK / TEOS de composition 2 / 1 / 0,5. Epaisseur 1 μm .

Indice $n_0 = 1,7$ à 532 nm, absorption initiale 3,6 μm^{-1} (DO 1,6).

Incidences symétriques, demi-angle externe $\theta = 10^\circ$ soit un pas $\Lambda = 1,5 \mu m$.

Longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ (laser Nd:YAG doublé).

Puissance : 5 mW par faisceau, diamètre à $1/e^2$: 1 mm, soit 640 mW / cm².

Polarisations rectilignes : TE ou TM.

4.2. Analyse du réseau de volume

Si les faisceaux d'écriture sont polarisés TE c'est-à-dire parallèlement aux lignes du réseau, il ne se forme pas de réseau de surface, comme en attestent les images prises à l'Ecole Polytechnique par microscopie à balayage électronique (SEM) et l'absence d'ordres diffractés en réflexion. En revanche, un réseau de volume apparaît, comme dans certains travaux antérieurs [voir Jiang 96 pour des mesures d'efficacité de diffraction]. Les oscillations d'intensité obtenues dans notre dispositif révèlent un réseau mixte. L'évolution temporelle des amplitudes et des déphasages de ces réseaux d'indice et d'absorption est présentée sur la figure 7-2 (croix).

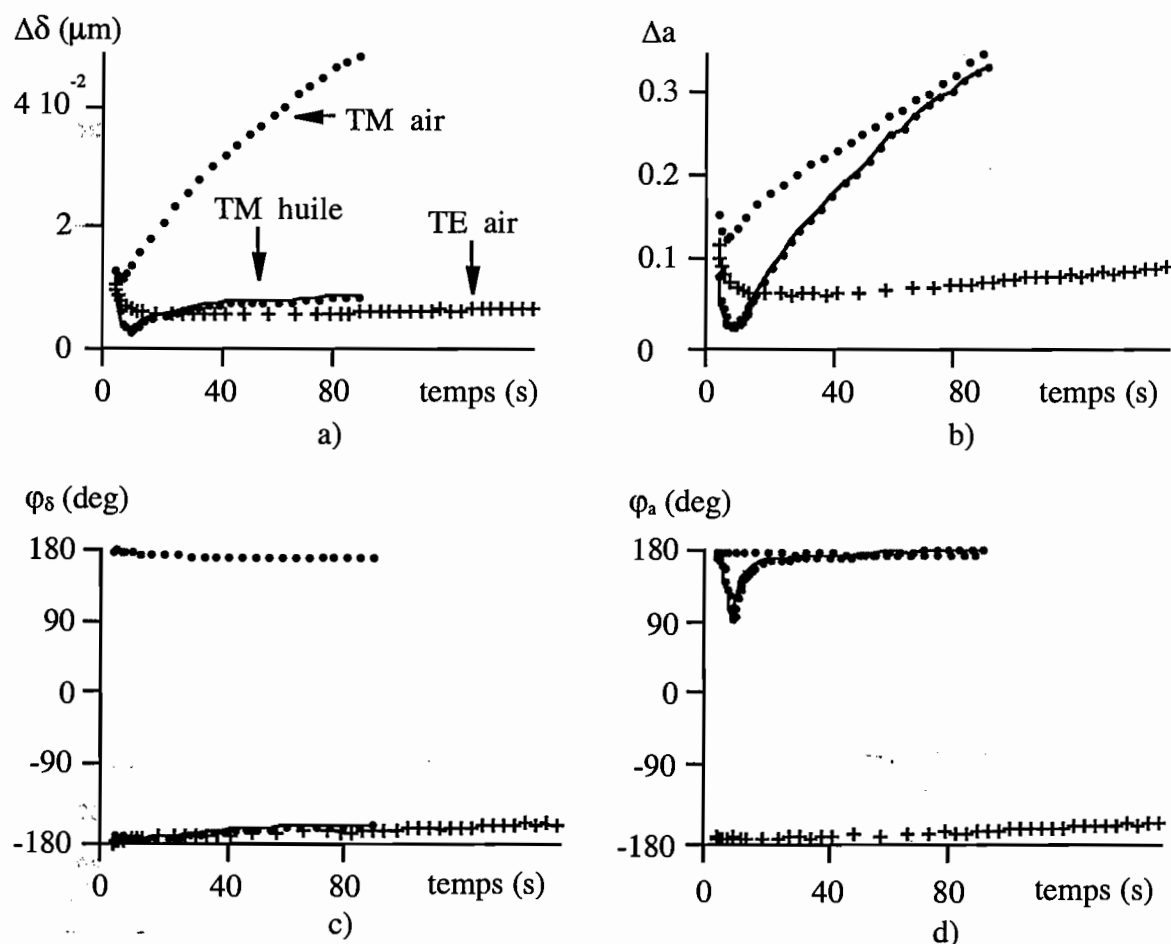


Figure 7-2 : Evolution temporelle des réseaux de phase et d'amplitude dans le sol-gel.

Disques : polarisation TM. Croix : polarisation TE. Disques et lignes : polarisation TM, avec un film d'huile d'indice 1,7.

A gauche : réseau de phase, amplitude (a) et déphasage (c)

A droite : réseau d'amplitude, amplitude (b) et déphasage (d)

Validité des courbes : visiblement, on est en régime de Raman-Nath car le critère est vérifié : $Q \gamma = 2\pi^2 \delta_1 d_0 / \Lambda^2 n_0 \cos \theta_{\text{int}} \approx 0,05 < 1$.

Cependant, pour ces faibles modulations, la notion de régimes de Bragg ou de Raman-Nath perd de sa signification (chapitre 2, §1.4). Pour cette raison, afin d'obtenir les courbes des

figures, nous avons utilisé le programme de traitement établi pour le régime de Bragg, qui est valable dans le cas présent.

L'épaisseur de l'échantillon étant de $1\ \mu\text{m}$, on peut lire sur la figure 7-2 aussi bien les valeurs de $\Delta\delta$ et de $\Delta\alpha$ que celles de n_1 et de α_1 , exprimées en μm^{-1} .

Les réseaux d'indice et d'absorption, de même cinétique, peuvent être causés par le même phénomène physique. Cette cinétique présente trois phases. Les modulations croissent d'abord très vite, en moins d'une seconde. Elles décroissent ensuite lentement en 10 secondes environ, avant d'augmenter à nouveau sur une échelle de temps de quelques centaines de secondes (voir figure 7-3 pour mieux distinguer cette troisième phase). Le dispositif n'a pas une résolution temporelle suffisante (2 points de mesure par seconde) pour pouvoir mesurer correctement la première phase, de sorte que le premier point de mesure, réalisé au bout de quelques dixièmes de secondes, apparaît comme le maximum de la courbe ($n_1 \approx 10^{-2}$, efficacité $\eta_n = 0,35\%$, $\alpha_1 \approx 0,15\ \mu\text{m}^{-1}$, efficacité $\eta_\alpha = 0,55\%$, $r \approx 0,8$).

Les réseaux d'indice et d'absorption ont tous deux un déphasage de π . Ils sont donc locaux, avec une diminution d'indice et d'absorption dans les franges brillantes. Les lentes dérives observées sont causées par des dérives des franges d'interférences, d'origine thermique (chapitre 2, §5.3).

Nous attribuons la chute rapide initiale de l'indice et de l'absorption à deux mécanismes. D'une part, le passage des molécules de DR1 de la forme "trans" vers la forme "cis" conduit à une diminution de l'indice et de l'absorption. D'autre part, la réorientation angulaire renforce cet effet, car les molécules de DR1 s'orientent perpendiculairement à la polarisation, et ces molécules sont biréfringentes et dichroïques avec des valeurs de l'indice et de absorption maximales le long de l'axe moléculaire.

La diminution de l'amplitude du réseau dans la seconde phase a déjà été observée dans le passé [Jiang 96], [Labarthe 98]. Certains auteurs [Labarthe 98] ont avancé l'hypothèse d'une compétition avec un petit réseau de surface invisible par microscopie et de signe contraire. Nous verrons que le réseau de surface existant a le même déphasage que le réseau de volume. Il ne peut qu'augmenter l'amplitude apparente. Nous proposons l'interprétation suivante.

Dans le cas d'une figure d'illumination sinusoïdale, la répartition spatiale de la population "cis" devient rapidement non sinusoïdale [thèse Hosotte]. A long terme, elle s'uniformise (saturation). Il faut ici être prudent pour interpréter les résultats. Dès que le réseau n'est plus sinusoïdal, la mesure est faussée. Le traitement des oscillations d'intensité détectées n'est valable que pour des réseaux sinusoïdaux (chapitre 2). Cependant, si le couplage des ordres 0 et ± 1 avec les ordres diffractés supérieurs reste faible, la mesure permet de suivre

grosso modo la composante fondamentale du réseau, à la fréquence K . L'effet de saturation fait effectivement décroître cette composante vers zéro.

La troisième phase de la cinétique est bien caractéristique du matériau, et ne provient pas d'un artéfact expérimental, ni d'une erreur systématique du programme de traitement. On pourrait en effet penser que les dérives bien apparentes du système de franges entraînent une erreur systématique sur la détermination des amplitudes. Il n'en est rien, car différentes expériences ont montré que l'amplitude calculée restait la même pour des dérives de phase plus fortes ou même de signe contraire (voir figure 7-3).

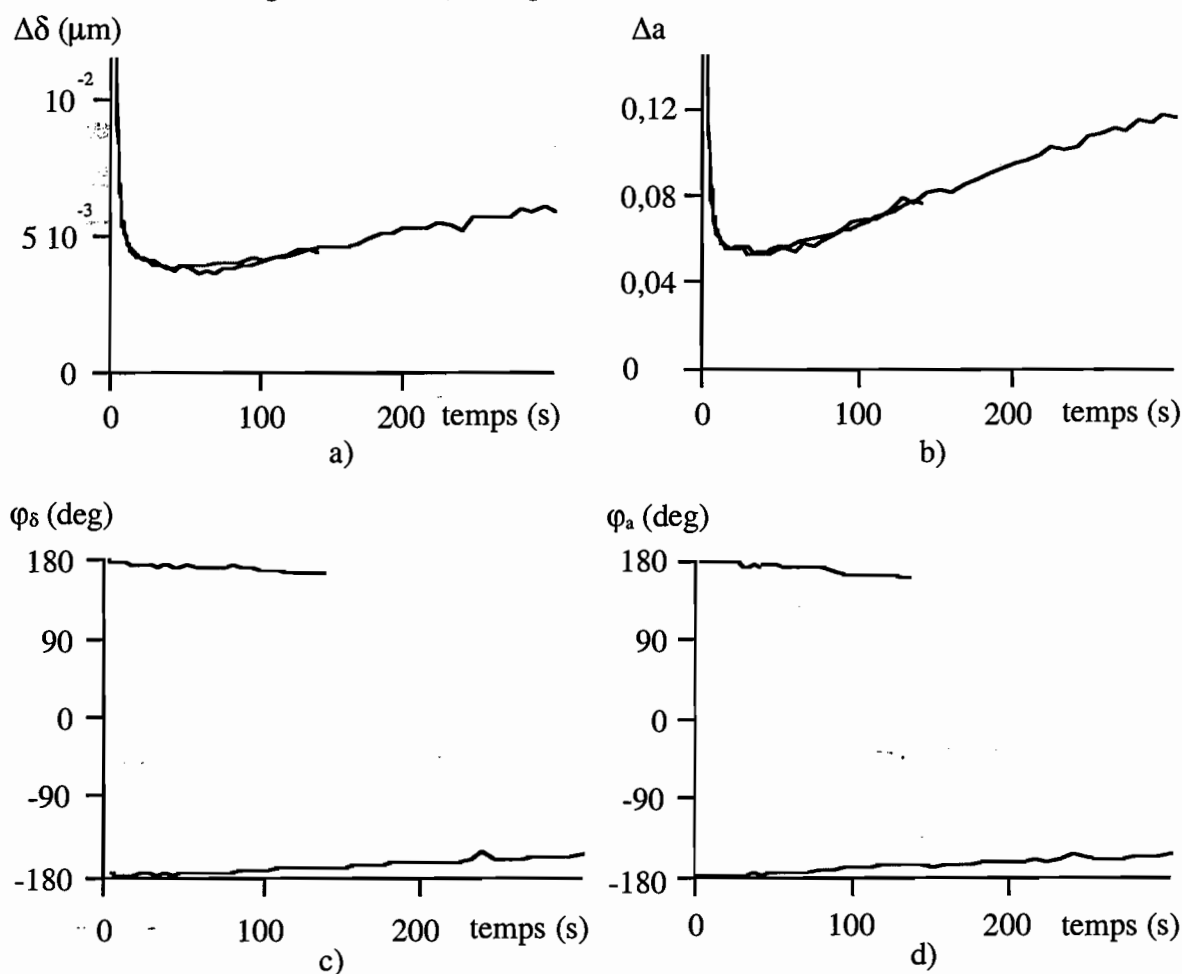


Figure 7-3 : Amplitudes et déphasages du réseau de volume (polarisation TE). Sur chaque graphique sont présentées deux expériences réalisées dans les mêmes conditions, sur des points différents du matériau. Les dérives de phase sont de signes opposés entre ces expériences.

Cette augmentation très lente des amplitudes traduit un effet irréversible. Le blanchiment est visible à l'oeil. Il peut s'agir d'une photodégradation des molécules de DR1, faisant apparaître une espèce stable [thèse Riehl, thèse Darracq]. On notera qu'il s'agit forcément d'un phénomène beaucoup plus lent que la photoisomérisation, sinon les déphasages n'auraient aucune raison de dériver.

Remarque : le fait qu'on obtienne un blanchiment et non un noircissement ne lève pas l'indétermination sur les valeurs des déphasages, car la détermination du déphasage du réseau d'absorption ne dépend pas du signe du déphasage électrooptique.

On voit que les phénomènes observés en polarisation TE sont directement liés au processus de photoisomérisation. En fait, ce mécanisme ne nécessite pas de gradient d'intensité. Afin de confirmer les résultats obtenus avec les réseaux, nous avons mené des expériences en éclairant l'échantillon par un seul faisceau.

4.3. Expériences à un faisceau

Ces expériences visent à confirmer et approfondir notre analyse du réseau de volume en polarisation TE. Dans les expériences à un faisceau, à moins de le focaliser sur un diamètre de quelques microns, la surface du matériau reste plane même en polarisation TM. On peut donc utiliser n'importe quelle polarisation.

L'échantillon est illuminé par un faisceau incident à 10° comme dans le cas de l'écriture des réseaux. On choisit l'éclairement égal à la valeur moyenne de celui du système de franges utilisé pour les réseaux, soit 10 mW sur 1 mm ($1,28 \text{ W/cm}^2$). La figure 7-4 décrit l'évolution en 1000 s de l'absorption corrigée des pertes par réflexion:

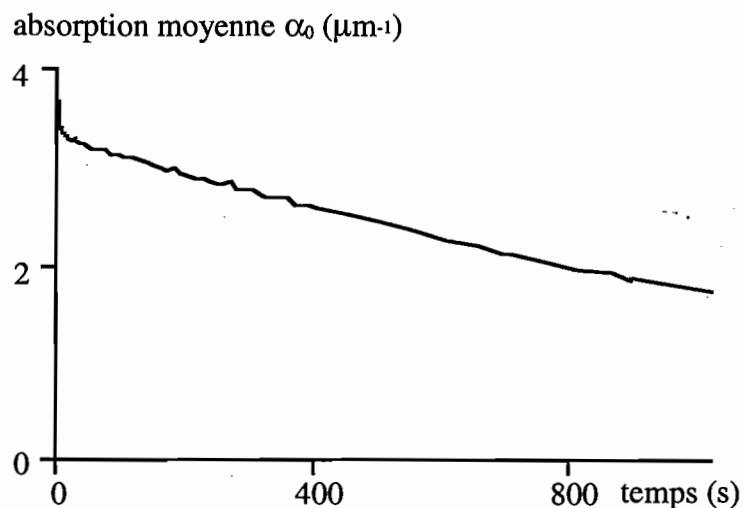


Figure 7-4 : Evolution temporelle de l'absorption moyenne d'un faisceau unique traversant l'échantillon

Elle ne fait apparaître que deux phases dans la cinétique. Aucune dépendance avec la polarisation (rectiligne) du faisceau n'a été observée. On retrouve une chute très rapide, suivie d'une décroissance plus lente donnant lieu à nouveau à un blanchiment irréversible visible à l'oeil. Ces phases correspondent respectivement à la première (passage "trans"-"cis" et

réorientation) et à la troisième phase (photodégradation) de la cinétique des réseaux. On n'observe pas la remontée de l'absorption qui était due à l'uniformisation d'un réseau. Cette observation vient donc confirmer notre hypothèse de saturation des populations.

On notera que le blanchiment à long terme est 2 à 3 fois plus rapide que celui observé dans la troisième phase des réseaux. C'est peut-être une conséquence de la saturation des réseaux.

Nous avons suggéré que ce lent blanchiment provenait d'une photodégradation du sol-gel. On pourrait envisager d'autres explications, par exemple une orientation irréversible des molécules de DR1. Pour lever l'ambiguïté, nous avons réalisé des expériences de dichroïsme (voir figure 7-5). L'échantillon est éclairé en incidence quasi normale par le faisceau pompe laser (polarisé), et par un faisceau sonde de lumière blanche issue d'une lampe à vapeur de xénon. Ce faisceau sonde est ensuite détecté par un spectromètre à réseau. Ce spectromètre a été mis à notre disposition par le groupe d'Optique Non Linéaire de l'Institut d'Optique. Nous avons polarisé le faisceau sonde afin de mesurer les densités optiques $A_{\parallel}$ et $A_{\perp}$, obtenues avec une polarisation de la sonde parallèle ou perpendiculaire à celle de la pompe.

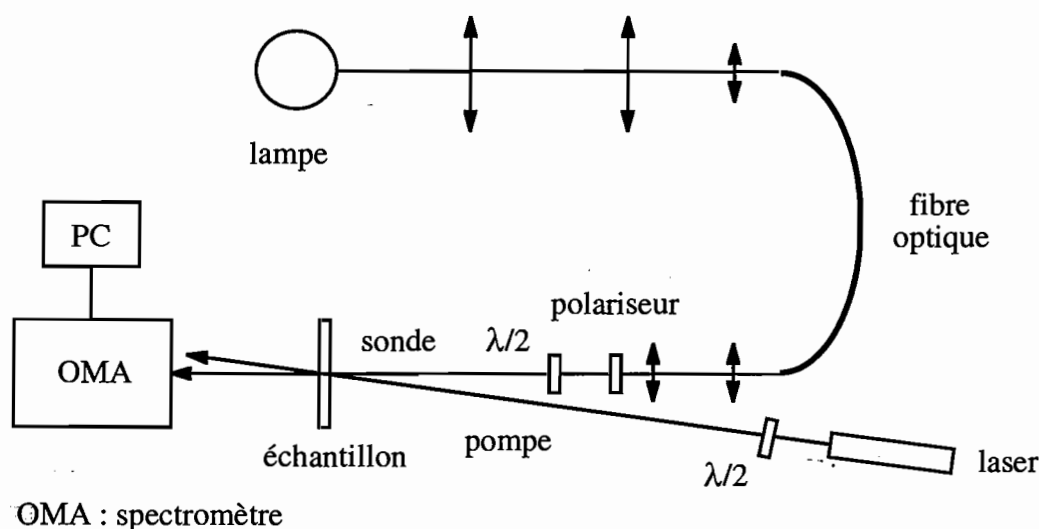


Figure 7-5 : dispositif de spectrométrie utilisé pour les expériences pompe-sonde en lumière blanche

Il est important de polariser la sonde, car les spectres effectués en lumière non polarisée sont difficilement interprétables. D'une part, ils ne caractérisent pas de façon simple la quantité "absorption moyenne" usuellement définie dans les travaux [thèse Riehl, Hosotte] relatifs à l'orientation moléculaire en optique. D'autre part, l'analyse du comportement d'éventuels points isobestiques [thèse Riehl, Darracq] dès lors que le matériau n'est pas isotrope est incertaine. La figure 7-6 représente les spectres $A_{\parallel}$ et $A_{\perp}$ avant pompage et après 15 s, 3 min puis 30 min de pompage.

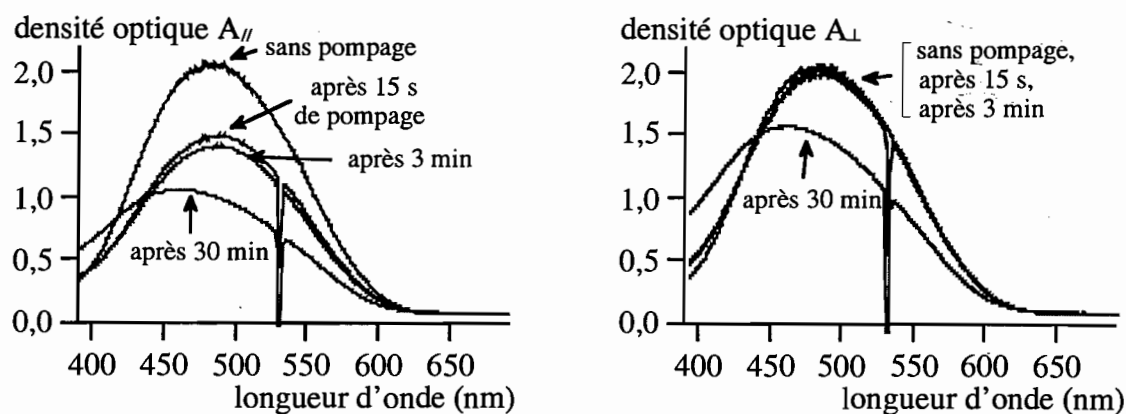


Figure 7-6 : spectres en lumière polarisée. Le laser de pompe est polarisé, puissance $1,28 \text{ W/cm}^2$ à 532 nm , incidence quasi normale.

- avant pompage : La bande d'absorption observée est celle du DR1. Les deux spectres sont identiques. Comme cette molécule est dichroïque, on en déduit que les molécules ne sont pas orientées, et que le matériau est initialement isotrope.

- après 15 s : les deux spectres ont chuté. La chute n'est pas bien visible pour $A_{\perp}$, elle est beaucoup plus marquée pour $A_{//}$. Si le mécanisme prépondérant était le "hole burning" angulaire, on aurait $\Delta A_{//} = 3\Delta A_{\perp}$ [Shi 91], si $\Delta A_{//}$ et $\Delta A_{\perp}$ sont les variations des densités optiques $A_{//}$ et $A_{\perp}$. Si la redistribution angulaire était le mécanisme dominant, on aurait $\Delta A_{//} = -2\Delta A_{\perp}$ [Todorov 84]. Cette expression est valable si l'orientation des molécules conserve une symétrie de révolution autour de la direction de la polarisation de la pompe, hypothèse admise dans la plupart des études sur l'orientation moléculaire. Avec une valeur mesurée $\Delta A_{//} > 10 \Delta A_{\perp}$, on n'est dans aucun de ces deux cas extrêmes. Il semble donc que le "hole burning" et la réorientation contribuent tous deux aux variations de la densité optique au début de l'illumination. Cela complète nos interprétations dans le cas des réseaux : aucun des deux effets ("hole burning" et réorientation) n'est prépondérant dans la première phase de la cinétique.

- par la suite, les variations de la densité optique sont plus lentes comme nous l'avons vu plus haut. À 3 min, les deux spectres ont continué à chuter. On ne peut attribuer ce phénomène au "hole burning", car la chute est irréversible. D'autre part, si une réorientation (irréversible) en était responsable, le spectre $A_{\perp}$ aurait remonté, toujours en supposant un axe de symétrie dans le matériau, parallèle à la polarisation de la pompe.

Un autre effet comme la photodégradation du DR1 doit donc intervenir. Cette idée est confirmée (voir aussi [thèse Riehl, Darracq]) par l'allure des spectres à 30 min, différente de celle de l'isomère "cis" [Loucif-Saïbi 93] : une autre espèce est créée. Par ailleurs, des spectres infra-rouges [thèse Riehl] ont mis en évidence la disparition de la double liaison azo, signe de photodégradation. La photodégradation du DR1 est principalement responsable du lent blanchiment du matériau. Nous venons de montrer que c'est elle qui explique la lente

augmentation de l'amplitude des réseaux d'indice et d'absorption, visible dans nos expériences qui durent pourtant à peine 100 s.

4.4. Analyse du réseau de surface

Si les faisceaux d'écriture sont polarisés TM c'est-à-dire perpendiculairement aux lignes du réseau, le matériau réagit différemment. Un réseau de surface apparaît (figure 7-7).

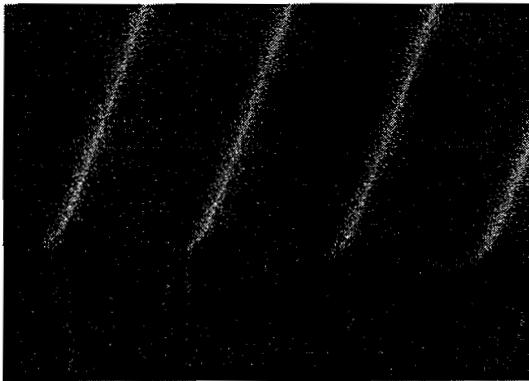


Figure 7-7 : Image d'un réseau de surface par microscopie électronique à balayage.

Le réseau a été inscrit en polarisation TM, à 514 nm; suite à une exposition de 0,5 J / mm². Pas du réseau : 1,2 μm.

La présence de ce réseau est confirmée par deux observations :

- des ordres diffractés en réflexion sont nettement visibles. Après 20 min d'écriture, on obtient typiquement une efficacité de 25% en réflexion avec des faisceaux incidents de puissances égales. Pour produire une efficacité de 10% avec un réseau de volume, la variation d'indice devrait atteindre pas moins de 0,6, si $n_0 = 1,7$.
- le rapport des efficacités en réflexion et en transmission vaut alors 3 à 4, valeur bien plus proche du facteur 8 caractéristique d'un réseau de surface, que du facteur 1/125 attendu pour un réseau d'indice (§4.1).

L'évolution temporelle des paramètres des réseaux de phase et d'amplitude est donnée par les courbes avec disques sur la figure 7-2.

Dans les premiers instants, on retrouve le même réseau que pour la polarisation TE : même cinétique de l'amplitude, une écriture d'abord très rapide, suivie d'un début de décroissance, et un déphasage de π . Il s'agit du réseau de volume analysé plus haut. On voit ici l'effet du "hole burning" et de la redistribution angulaire, puis le début de la saturation.

Ensuite, le comportement est nouveau : les amplitudes augmentent. C'est le réseau de surface, qui se manifeste en transmission par un réseau de phase mais aussi par un réseau d'amplitude, puisque le matériau est absorbant. Le réseau est mixte, ce que l'on voit bien sur les oscillations d'intensité détectées, comme sur la figure 7-8.

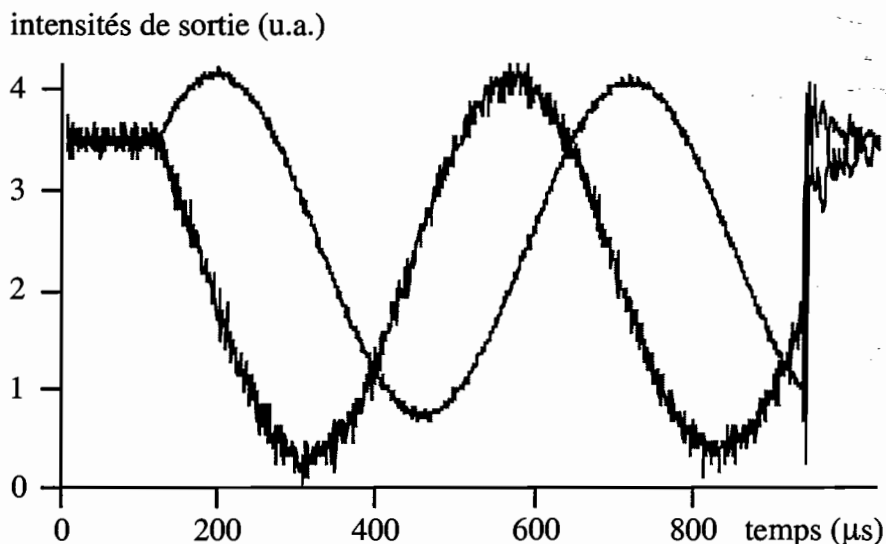


Figure 7-8 : Oscillations d'intensités typiques obtenues avec un réseau de surface

On pourrait croire que la dérive du déphasage (figures 7-2c, 7-2d) est causée par le réseau de surface, qui aurait un déphasage différent de π . Cependant, la cinétique du déphasage n'est pas reproductible. Elle provient ici aussi d'une dérive des franges d'origine thermique. Il nous est arrivé d'enregistrer des dérives plus rapides, ou plus lentes, ou presque nulles, voire même de signe opposé, ce qui est étrangement plus rare, car il n'y a pas de raison que la dérive de fréquence du laser soit toujours du même signe.

Les déphasages restant toujours égaux à π , on en déduit que le déphasage du réseau de surface est égal à celui du réseau de volume. En effet, dans tout autre cas, le déphasage mesuré serait différent de π dès que le réseau de surface devient prédominant par rapport au réseau de volume, ce qui est le cas ici : au bout de 90 s, $\Delta\delta = 5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$ (efficacité $\eta_\delta = 8,7\%$) et $\Delta\alpha = 0,345$ ($r \approx 1,7$, efficacité $\eta_\alpha = 3\%$). L'efficacité du réseau est de 11,7%, puisque les contributions de phase et d'amplitude sont en phase. L'efficacité totale continue de croître ensuite, atteignant des valeurs de 30% ou 40% en 10 à 15 min (l'efficacité est ici le rapport entre l'intensité de l'ordre 1 et la somme des intensités de tous les faisceaux en sortie du matériau, pour être cohérente avec la valeur de l'efficacité que l'on peut déduire de la technique de décalage).

Le réseau de surface est donc déphasé de π par rapport aux franges d'interférences. La lumière creuse le matériau dans les zones illuminées. De la matière s'accumule dans les zones sombres.

Nous n'avons traité que les données obtenues avant 90 s. A cet instant, le régime de diffraction est toujours celui de Raman-Nath ($Q\gamma \approx 0,25 < 1$) (2-43), mais le traitement des points suivants nécessiterait une analyse en régime de Raman-Nath avec fortes efficacités. Cette restriction nous empêche seulement d'étudier la formation du réseau de surface jusqu'à l'état

stationnaire, dont les principales caractéristiques (dépendance avec l'intensité, l'épaisseur du film, le pas du réseau) ont déjà été étudiées [thèse Darracq, Barrett 98]. Ce qui nous importe, c'est de détecter les deux mécanismes, de surface et de volume, à l'origine des réseaux dans ce matériau, et surtout de mesurer les déphasages de chacun de ces réseaux. A 90 s, nous avons répondu à ces questions.

Une autre raison nous a conduits à limiter le traitement à 90 s d'écriture : avec de longs temps d'inscription, les intensités des ordres +1 et -1 commencent à être différentes. Cette observation est à rapprocher du profil dissymétrique du réseau de surface observé à long terme (§ 4.5). Or notre dispositif n'est pas prévu pour analyser des réseaux de profil non sinusoïdal.

En polarisation TM, nous mesurons l'amplitude résultant des réseaux de volume et de surface. Ayant le même déphasage, les amplitudes des modulations de chemin optique correspondantes s'ajoutent simplement. Or en polarisation TE, nous avons mesuré l'amplitude du réseau de volume. On peut donc déduire d'une simple soustraction l'amplitude du réseau causée par la modulation de surface. Notons qu'il s'agit là d'une approximation : bien que le réseau de surface soit prépondérant à 90 s, la photomigration modifie probablement le réseau de volume en polarisation TM.

Dans le cas d'un réseau de surface, les contributions de phase et d'amplitude sont toutes deux proportionnelles à la modulation d'épaisseur d_1 . On a donc deux façons d'évaluer d_1 .

La contribution du réseau de surface dans l'amplitude du réseau de phase est :

$$\delta_1^{surface} = (n_0 - 1)d_1 = (4,5 \pm 0,5) 10^{-2} \mu m, \text{ d'où l'on déduit } d_1 = (64 \pm 10) nm.$$

La contribution du réseau de surface dans l'amplitude du réseau d'amplitude est :

$$a_1 = \alpha_0 d_1 = 0,25 \pm 0,05, \text{ d'où } d_1 = (75 \pm 15) nm \text{ car l'absorption vaut } \alpha_0 = 3,6 \mu m^{-1}.$$

Les deux résultats sont cohérents, par conséquent les mesures de mélange à deux ondes et d'absorption sont compatibles.

Remarque : les réseaux de surface dans ces sol-gels sont permanents (pas de décroissance dans le noir), mais on peut les effacer partiellement sous éclairage par un faisceau uniforme polarisé TM. Ce dernier point diffère des observations menées sur les matériaux polymères.

4.5. Dissymétrie des réseaux de surface

Si le temps d'inscription est long, le réseau de surface n'est plus sinusoïdal. Son profil perd sa symétrie (figure 7-9), ce qui est surprenant dans une expérience où la bissectrice des faisceaux incidents est un axe de symétrie de l'expérience.

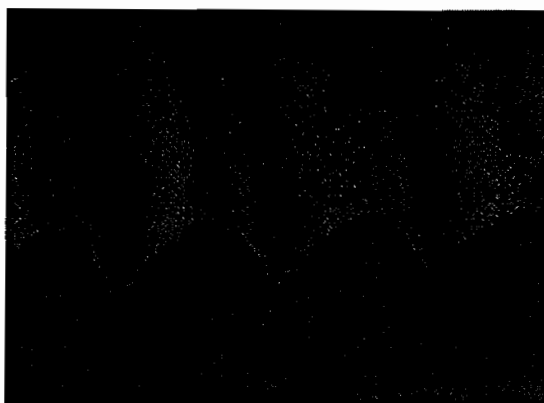


Figure 7-9 : Image d'un réseau de surface par microscopie électronique à balayage, suite à une exposition de longue durée, montrant un profil dissymétrique.

Les conditions sont les mêmes pour la figure 7-7. Le temps d'exposition de $1,2 \text{ J / mm}^2$.

La dissymétrie s'accompagne d'une différence d'intensité entre les ordres +1 et -1 (typiquement 15% et 35% après 20 min), et de l'apparition d'un transfert d'énergie entre les faisceaux d'écriture.

En raison de la symétrie de l'expérience, il ne semble pas raisonnable d'envisager des effets non linéaires ou de réseaux supplémentaires dans l'échantillon, liés par exemple à la présence d'ordres diffractés de forte intensité. Le réseau peut perdre sa forme sinusoïdale, mais n'a pas de raison de devenir dissymétrique. Cette dissymétrie ne semble d'ailleurs pas apparaître dans tous les dispositifs-expérimentaux (voir [Labarhet 98] avec des réseaux inscrits en 1h).

Nous pensons qu'elle est plus facilement imputable au glissement des franges, quasiment inévitable dans un dispositif interférométrique sur des temps de plusieurs dizaines de minutes (chapitre 4, §5.3). Ce glissement des franges rompt la symétrie de l'expérience. A cette échelle de temps, c'est la dérive de fréquence du laser qui le provoque (différence de marche non nulle entre les deux voies du dispositif). Or la photomigration a lieu dans les franges brillantes, donc au bout d'un certain temps, le réseau se forme à côté du réseau inscrit dans les premiers instants. Comme le réseau ne s'efface pas dans le noir, le profil obtenu est dissymétrique. Sa forme est probablement difficile à prédire, dépendant entre autres de la vitesse de glissement par rapport au temps de réponse du matériau, et de la structure de l'échantillon qui devient inhomogène suite à la photomigration.

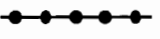
4.6. Expériences d'accord d'indice

Ne disposant pas sur place d'un microscope électronique à balayage, nous avons voulu donner une preuve additionnelle de l'existence du réseau de surface en inscrivant des réseaux dans un échantillon recouvert d'un film d'huile de même indice 1,7 (marque Cargille).

L'échantillon ainsi recouvert se comporte comme une lame à faces parallèles vis-à-vis du chemin optique, même en présence d'un réseau de surface, et le réseau de phase causé par la modulation de surface doit devenir invisible à la mesure. En revanche, comme l'absorption de

l'huile est très faible par rapport à celle du sol-gel, on ne doit pas observer de changement en ce qui concerne le réseau d'amplitude.

Pour réaliser ces expériences, nous avons versé une goutte d'huile sur une lamelle de microscopie couvre-objet, que nous avons ensuite déposée sur l'échantillon. Le contact se maintient par capillarité, l'échantillon peut rester vertical.

Les résultats de l'expérience de décalage des franges (figure 7-2, lignes et disques : ) sont en première approximation conformes aux attentes. Le réseau de phase est nettement diminué en présence de l'huile, avec une amplitude réduite d'un facteur 5 (25 en efficacité de diffraction), et le réseau d'amplitude est peu modifié. Les variations du déphasage φ_a vers 10 s n'ont pas de signification physique ; il s'agit d'une erreur systématique du fait des très faibles valeurs de l'amplitude du réseau à cet instant. Comme indiqué dans la partie 1, l'erreur est plus grande sur φ_a que sur φ_δ , parce que le réseau d'amplitude est plus faible ($r \approx 2$ à cet instant).

Vers 90 s, on retrouve grosso modo l'amplitude du réseau de volume mesuré en polarisation TE, qui subsiste. Cela suggère que le réseau de volume n'est pas beaucoup affecté par la photomigration. Un accord d'indice imparfait peut expliquer la différence résiduelle entre le réseau obtenu en polarisation TM avec l'huile et le réseau de volume obtenu en polarisation TE. En d'autres termes, le réseau de phase associé au réseau de surface est encore légèrement visible. On reconnaît d'ailleurs une rupture de pente vers 10 s, déjà observée dans la cinétique du réseau de surface dans l'air (polarisation TM), et qui n'apparaît pas dans la cinétique du réseau de volume (polarisation TE).

Au début de l'expérience, on retrouve à nouveau la croissance rapide du réseau de volume. En revanche, dans les instants qui suivent (entre 2 s et 40 s), le réseau d'amplitude se comporte de façon inattendue : son amplitude est plus faible que dans l'air. Nous pensons que l'huile agit sur la photoisomérisation, ce que nous avons voulu vérifier par les deux expériences suivantes :

- inscription d'un réseau en polarisation TE, dans l'huile. On n'obtient pas le même réseau que dans l'air, et cette différence est reproductible. La saturation est plus marquée en présence d'huile.

- mesures de dichroïsme au spectromètre (figure 7-10). L'échantillon recouvert d'huile est éclairé par un faisceau pompe dans les mêmes conditions que dans l'air. Cette expérience révèle que la réaction avec l'huile n'a lieu que sous illumination, car les spectres avant pompage sont identiques dans l'air et dans l'huile. Après 15 s de pompage, les spectres diffèrent notablement par rapport à ceux obtenus après 15 s dans l'air, impliquant une photoisomérisation différente. Par la suite, les absorbances diminuent à la même vitesse que dans l'air, mais le produit de la réaction est différent (spectre non représenté) : le photoproduit n'est pas le même que dans l'air.

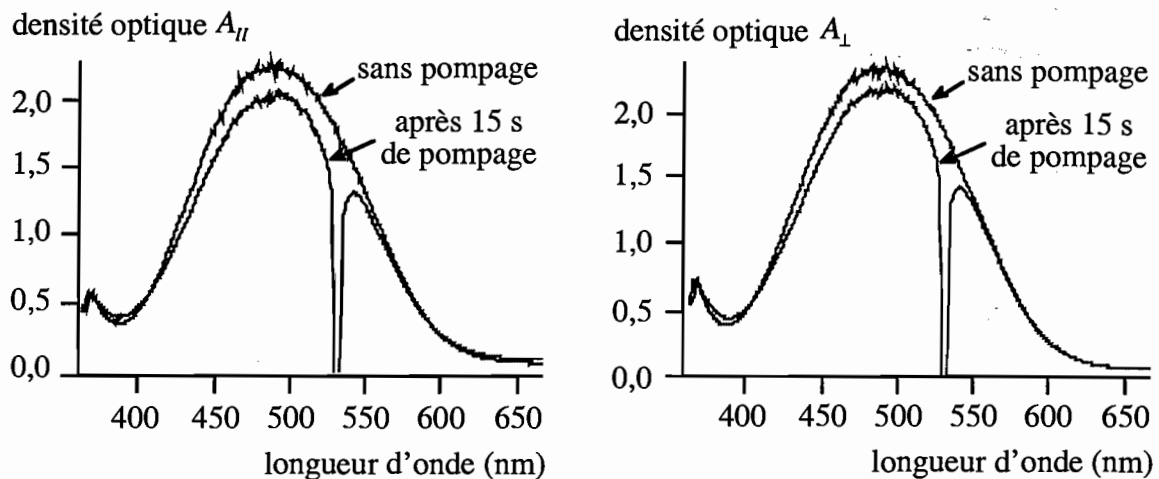


Figure 7-10 : spectres en lumière polarisée de l'échantillon recouvert d'huile d'indice 1,7. Le laser de pompe est polarisé, puissance $1,28 \text{ W/cm}^2$ à 532 nm , incidence quasi normale.

En résumé, l'huile d'indice 1,7 modifie la photoisomérisation et la photodégradation dans le sol-gel. L'effet principal attendu (réseau de phase invisible, réseau d'amplitude intact) est cependant bien visible.

4.7. Expériences avec de l'huile d'indice 1,5

Pour éviter cet effet de l'huile d'indice 1,7 sur la photoisomérisation, nous avons aussi inscrit des réseaux dans l'échantillon recouvert d'une huile de microscopie standard, d'indice 1,5 en polarisation TM. En revanche, on s'attend à ce que le masquage du réseau de phase soit seulement partiel.

Dans les premiers instants, on retrouve le réseau de volume causé par la photoisomérisation, et le début de la saturation, identique cette fois à celle obtenue dans l'air. Les résultats suivants se sont avérés totalement inattendus. Au lieu d'être masqué, le réseau de phase croît plus vite que dans l'air. Il s'agit donc d'un phénomène différent. Les réseaux de phase et d'amplitude présentent à peu près la même cinétique (voir figure 7-11, où les déphasages, égaux à π , ne sont pas représentés). Le fait nouveau est que ces réseaux peuvent être écrits en polarisation TE comme en TM, et qu'ils sont très efficaces : $\Delta\delta = 6 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}$, $\Delta a = 1,2$ ($r \approx 0,6$) en 200 s , avec des faisceaux d'éclairement 640 mW/cm^2 .

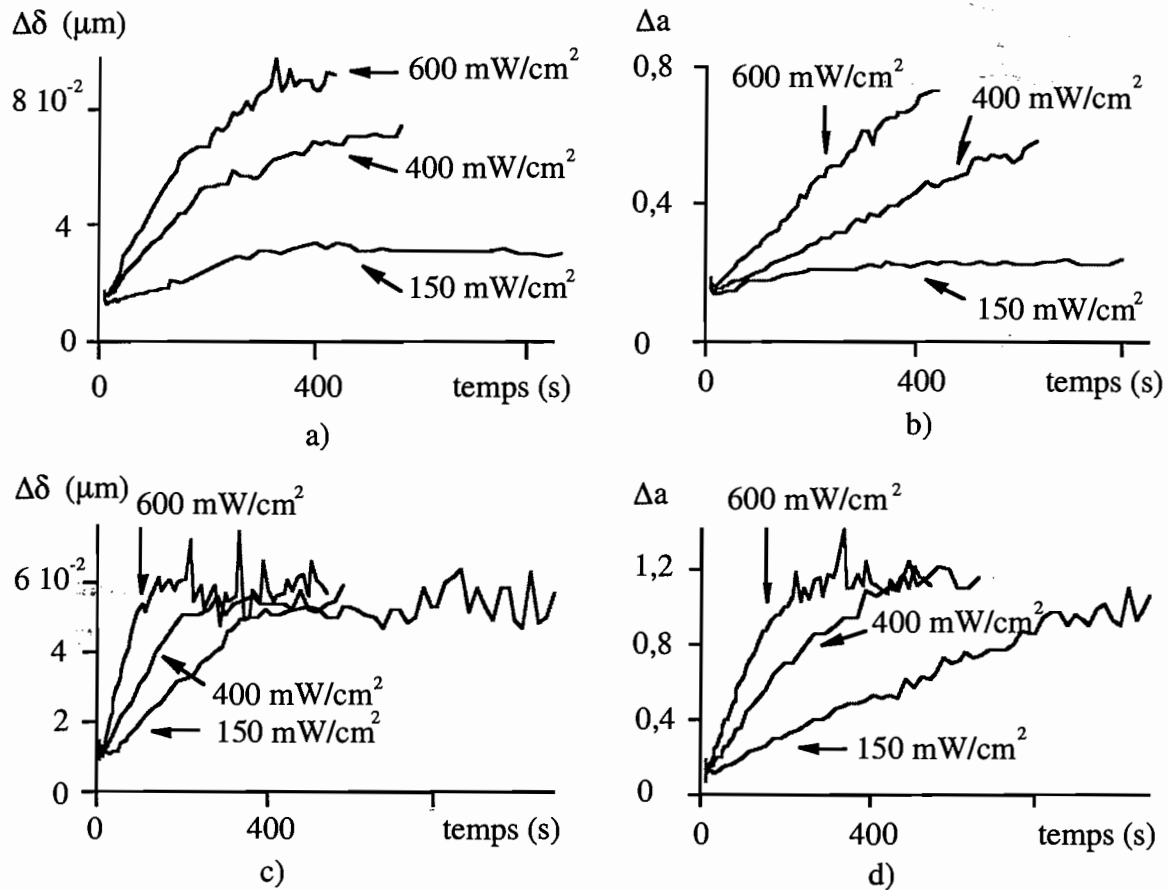


Figure 7-11: Amplitudes des réseaux de surface inscrits dans l'air (a et b), et des réseaux de volume inscrits dans le sol-gel recouvert d'une huile de microscopie d'indice 1,5 (c et d).

Remarque : on est encore dans le régime de Raman-Nath. Pour le réseau de phase, $Q'\gamma = 0,29 < 1$. Pour le réseau d'amplitude, le critère est celui du réseau de phase en remplaçant $\pi\delta_1 / \lambda_0$ par $a_1 / 2$. On calcule donc $Q'\gamma = \pi\lambda_0 a_1 d_0 / \Lambda^2 n_0 \cos \theta_{\text{int}} = 0,49 < 1$.

Il n'est pas possible d'analyser l'échantillon en microscopie électronique, car il ne peut être nettoyé après immersion dans cette huile. Cependant, on peut assurer qu'il ne se forme pas de réseau de surface, parce que l'efficacité de diffraction en réflexion n'atteint que 0,13% en 300 s (18% en transmission), et le rapport des efficacités en réflexion et en transmission vaut environ 140, valeur caractéristique d'un réseau de volume.

Le réseau est donc mixte, d'indice et d'absorption. Les déphasages valent π , c'est un réseau de blanchiment. Les amplitudes atteignent au maximum $n_1 = 6 \times 10^{-2}$ (efficacité $\eta_n = 12\%$) et $\alpha_1 = 0,12 \mu\text{m}^{-1}$ (efficacité $\eta_n = 40\%$). Les efficacités déduites de la mesure de décalage des franges sont plus élevées que celles obtenues par une mesure directe des intensités diffractées, pour des raisons de non-uniformité des faisceaux (§4.8). La vitesse de construction du réseau augmente avec la puissance des faisceaux (figure 7-11), et à puissance égale, ce

réseau est plus rapide qu'un réseau de surface. De plus, l'amplitude à l'état stationnaire ne dépend pas de l'illumination, ce qui constitue une différence supplémentaire par rapport au réseau de surface (voir [Barrett 96] sur l'exemple d'un polymère).

De toute évidence, l'huile d'indice 1,5 interagit avec le matériau. En quelques heures, elle l'attaque, pour former une phase liquide. Les observations effectuées au spectromètre mettent en évidence une photodégradation très rapide de la molécule de DR1, dont le temps caractéristique est proche de celui de la formation des réseaux. La photodégradation est incontestable, caractérisée par un effroulement spectaculaire de la bande d'absorption dans le vert, et la densité optique s'effroule aussi en-dessous de 400 nm, alors qu'elle remonterait s'il s'agissait de l'isomère "cis".

Etant donné que le sol-gel se dégrade et donne une phase liquide, nous avons pris la décision de ne pas poursuivre ces expériences en présence d'huile. Mais on gardera en mémoire la possibilité d'inscrire des réseaux de volume très efficaces dans ce matériau, s'il est mis en contact avec un milieu externe bien choisi.

4.8. Les anneaux dans l'image de l'échantillon

Au début de ce chapitre, nous avons pris soin de préciser que seul le centre des faisceaux dans l'image de l'échantillon est détecté dans notre expérience de couplage à deux ondes (§4.1). Nous avons diminué la taille des diaphragmes sur les détecteurs jusqu'à ce que l'efficacité mesurée du réseau, déduite de cette méthode, soit égale voire supérieure à la valeur obtenue par une mesure directe. Le diamètre sélectionné vaut ainsi 4% (200 μm) du diamètre de l'image (5 mm).

Dans ce matériau, la cinétique et l'amplitude à l'état stationnaire dépendent de l'intensité. Comme les faisceaux d'écriture sont gaussiens, le réseau n'est pas uniforme. L'efficacité de diffraction est plus importante au centre de la zone irradiée que sur les bords. Si l'efficacité est assez grande, on peut concevoir que toute la lumière soit diffractée dans les ordres supérieurs. C'est ce qu'on a pu observer dans un plan image de l'échantillon, en réflexion où l'efficacité est très forte (figure 7-12).

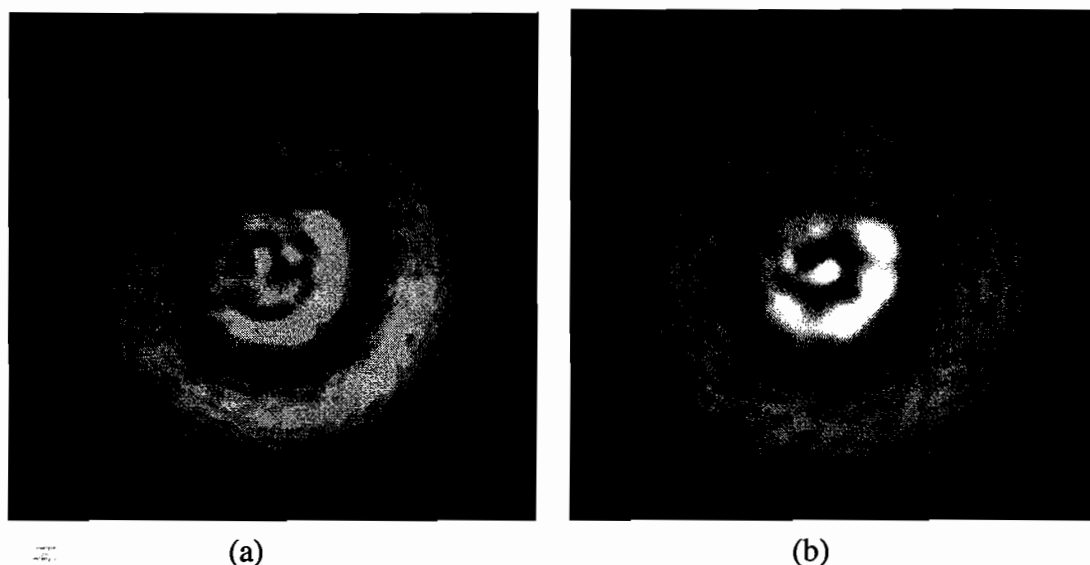


Figure 7-12 : sections des ordres 0 (a) et 1 (b) dans l'image de l'échantillon

Lorsque le réseau se construit, un point noir apparaît au centre de l'ordre 0. Il se transforme en un anneau sombre qui s'élargit, puis d'autres anneaux apparaissent de la même façon. Dans les ordres supérieurs, on observe un phénomène complémentaire : un point brillant se transforme en un anneau brillant. Sur la figure 7-12, l'ordre 0 est à centre noir, et l'ordre 1 à centre brillant. On peut estimer que l'efficacité au centre est de l'ordre de 50%, lorsque le premier point noir apparaît.

On peut déduire du nombre d'anneaux visibles en réflexion la profondeur de modulation du réseau d_1 , sachant que l'intensité de l'ordre 0 est proportionnelle à $J_0^2(4\pi d_1 / \lambda_0)$. Sur l'exemple de la figure 7-12a, le centre est noir et deux anneaux sombres sont visibles. Par conséquent, le centre correspond au troisième zéro de la fonction J_0 : $4\pi d_1 / \lambda_0 = 8,6 \pm 1,5$, ce qui donne $d_1 = (360 \pm 40) \text{ nm}$. Le premier point noir central apparaît lorsque $4\pi d_1 / \lambda_0 = 2,4$, soit $d_1 = 100 \text{ nm}$.

Si les expériences sont réalisées très peu de temps après le dépôt du film, on peut même observer un anneau sur les faisceaux en transmission. En attendant suffisamment longtemps, on parvient à un état stationnaire : l'anneau ne s'élargit plus. Le fait qu'un anneau soit encore visible à l'état stationnaire prouve que l'efficacité à l'état stationnaire dépend bien de l'intensité.

La présence de ces anneaux montre qu'il faut être vigilant dans le dépouillement de ces expériences. En particulier, dans les études antérieures mesurant en général les intensités des différents ordres diffractés, il faut bien choisir le faisceau sonde beaucoup plus étroit que les faisceaux d'écriture.

Une dernière remarque à propos de ces anneaux : après adjonction d'un film d'huile d'indice 1,7 sur un réseau déjà formé, les anneaux s'élargissent subitement, car on remplit les creux du réseau par un milieu d'indice élevé, ce qui augmente la modulation de phase (§4.1). En même temps, l'intensité de tous les faisceaux réfléchis est beaucoup plus faible, puisque le

coefficient de réflexion est fortement diminué. Mais si on voit encore ces faisceaux, c'est que l'accord d'indice n'est pas parfait, comme indiqué au paragraphe 4.6.

5. Les sol-gels "photoréfractifs"

Ce même matériau sol-gel, avec quelques modifications, est un candidat potentiel à l'effet photoréfractif. Il y a quelques années, des échantillons ont été préparés dans ce but à l'Ecole Polytechnique [Chaput 96].

L'hyperpolarisabilité des chromophores (DR1) permet de rendre le matériau électro-optique, à condition de l'orienter. On le porte à haute température pour le ramollir, et on approche une pointe chargée à plusieurs kilovolts, qui crée un fort champ électrique et oriente ainsi les chromophores perpendiculairement aux surfaces (technique Corona). Le matériau acquiert donc la symétrie $C_{\infty v}$. Le coefficient électro-optique r_{13} atteint une valeur de 17 pm/V [Darracq 97].

La photosensibilité à 633 nm est assurée par un dopant, la trinitrofluorenone (TNF) (figure 7-13). Le groupement carbazole (figure 7-13) est photoconducteur, mais le matériau ne l'est pas s'il est amorphe, car les paires électron-trou photogénérées se recombinent instantanément. L'orientation Corona crée un champ électrique interne, probablement par piégeage de charges aux interfaces, qui facilite la séparation des charges et rend donc le matériau photoconducteur [Darracq 98 (2)].

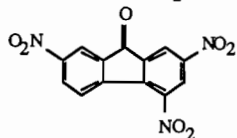


Figure 7-13 : formule chimique de la trinitrofluorenone (TNF)

En 1997, l'observation de l'effet photoréfractif est annoncée pour la première fois dans ce matériau sol-gel [Darracq 97], à la suite de mesures de transfert d'énergie. Les expériences sont réalisées sur un échantillon d'épaisseur $3,5 \mu\text{m}$ à 633 nm avec des faisceaux de 320 mW/cm^2 , de polarisation TE, d'incidences dissymétriques -6° et 40° (pas de $0,8 \mu\text{m}$) afin d'obtenir un coefficient électro-optique effectif non nul. Le transfert d'énergie atteint 8% en 200 s, ce qui donne un gain de couplage de 450 cm^{-1} , inférieur à l'absorption, 560 cm^{-1} . En inclinant davantage l'échantillon, le gain atteint jusqu'à 800 cm^{-1} . Il est encore plus grand en polarisation TM. Cette valeur élevée est d'autant plus intéressante qu'il est inutile d'appliquer un champ, de même que dans les photoréfractifs organiques de haut T_g .

Si on applique un champ électrique à l'échantillon, le transfert d'énergie ne se produit plus pour une certaine valeur du champ. Ce fait est interprété comme une compensation du champ interne par un champ externe de signe opposé.

Bien que les échantillons originaux ne soient plus disponibles, l'intérêt de ces résultats nous a incité à analyser des matériaux de même provenance, à l'aide de la technique des réseaux

mobiles, afin de mesurer le déphasage des réseaux inscrits. Les différents types d'échantillons analysés, sont répertoriés ci-dessous :

	composition	étuvage	polarisation	épaisseur
1	$\text{SiK/ DR1/ TEOS/ TNF}$ 5 1 1 0,0685	(27.05.96)	160°C, 5,6kV (1996)	10 μm
2	$\text{SiK/ DR1/ TEOS/ TNF}$ 5 1 1 0,0685	(27.05.96)	non polarisé	10 μm
3	$\text{SiKOH/ DR1/ TEOS/ TNF}$ 5 1 1	1h à 100°C, 18h à 120°C (16.04.99)	140°C, 6kV (20.04.99)	6,3 μm
4	$\text{SiK/ DR1/ TEOS/ TNF}$ 2 1 0,5	1h à 100°C, 22h à 120°C (12.05.99)	120°C, 6kV (15.05.99)	6,2 μm
5	$\text{SiK/ Stilb/ TEOS/ TNF}$ 2 1 0,5 0,0274	18h à 120°C (26.05.97)	160°C, 4,5kV (04.09.97)	?
6	$\text{SiK/ DR1/ TEOS/ TNF}$ 2 1 0,5 0,082	24h à 120°C (28.05.96)	120°C, 5kV (20.06.99)	?
7	$\text{SiK/ DR1/ TEOS/ TNF}$ 2 1 0,5 0,0274	(1996)	polarisé	?
8	$\text{SiK/ DR1/ TEOS/ TNF}$ 2 1 0,5 0,0685 avec PyrCl	(05.2000)	polarisé	?
9	$\text{SiK/ DR1/ TEOS/ TNF}$ 2 1 0,5 0,0685 sans PyrCl	(05.2000)	polarisé	?

Pour les cinq premiers échantillons, nous avons utilisé le dispositif comprenant le modulateur électro-optique dans l'un des bras (figure 4-1), avec une différence de marche approximativement réglée à zéro à l'aide d'une ligne à retard (figure 6-3).

Dans l'échantillon 1, avec deux faisceaux polarisés TE à 633 nm, d'incidences 35° et 55°, d'éclairement 220 mW / cm² (1,7 mW sur un diamètre de 1 mm), il se forme un réseau d'indice pur et local : le déphasage vaut π (figure 7-14b). Ce réseau présente une composante très rapide, qui apparaît en moins d'une seconde (le premier point sur la figure 7-14a n'est pas nul : $n_1 \approx 2 \cdot 10^{-4}$), et une composante beaucoup plus lente, de constante de temps avoisinant 30 min, et plus efficace ($n_1 \approx 3 \cdot 10^{-3}$) (figure 7-14a). La composante rapide est compatible avec un processus de photoisomérisation du DR1.

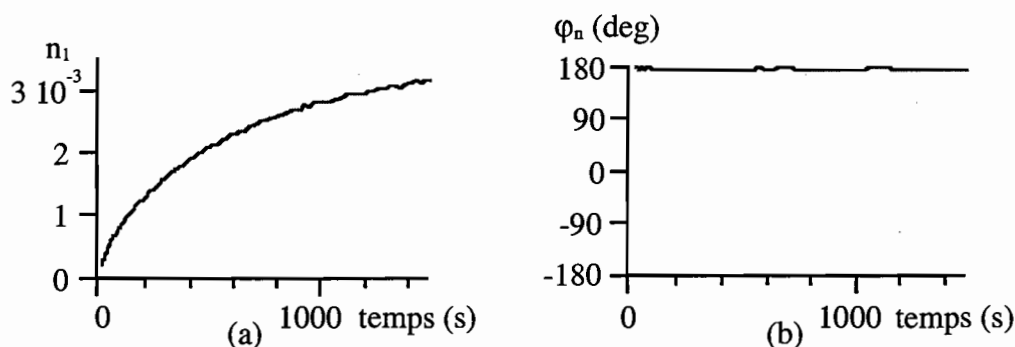


Figure 7-14 : Evolution temporelle de l'amplitude (a) et du déphasage (b) du réseau d'indice

L'évolution des intensités en sortie de l'échantillon (figure 7-15) montre un très faible transfert d'énergie, causé en réalité par une très faible et très lente dérive des franges (voir chapitre 4, §5.3 et chapitre 6, §1). L'augmentation globale des intensités indique un blanchiment, et présente aussi une composante rapide et une composante lente, que l'on peut corréler aux phénomènes observés avec le réseau d'indice. Un réseau d'absorption doit donc exister, mais il est masqué, dans l'expérience des réseaux mobiles, par le réseau d'indice beaucoup plus efficace. La longueur d'onde utilisée (633 nm) est plus éloignée du maximum d'absorption du DR1 (vers 490 nm) que dans les expériences du chapitre 7 (532 nm), ce qui explique que le réseau soit, cette fois, majoritairement d'indice. En effet, le spectre de dispersion d'une molécule est en général plus "large" que son spectre d'absorption.

En fait, le transfert d'énergie change de signe selon les expériences (toutes réalisées dans la même configuration), et même parfois au cours de la même expérience. Cela confirme que le transfert d'énergie est dû aux dérives des franges. Son ordre de grandeur (2% sur la figure 7-15 vers 1200 s) est compatible avec la variation d'indice $n_i \approx 3 \cdot 10^{-3}$ (figure 7-14a), si les franges sont décalées de 6° par rapport au réseau (relations 1-10, 1-12 et 1-13 avec $\eta \ll 1$). Cela correspond à un dérive de 1/60 d'interfrange difficilement évitable.

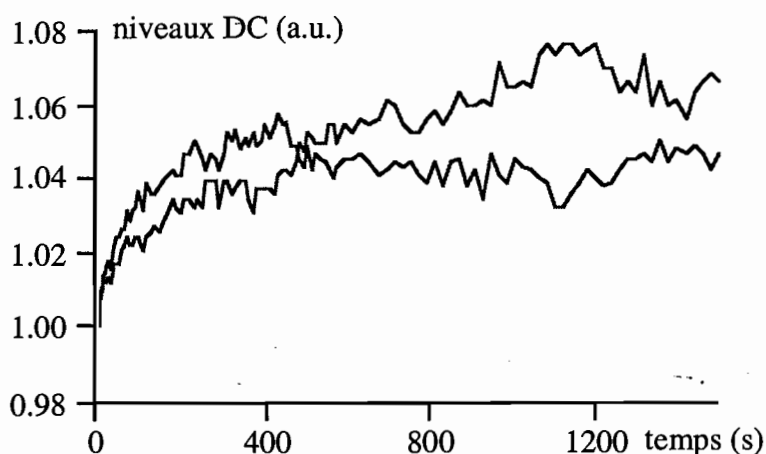


Figure 7-15 : Evolution temporelle des intensités des faisceaux de sortie

Ces observations ne sont pas compatibles avec l'existence d'un effet photoréfractif au sens classique du terme [Kukhtarev 79]. Pour cette raison, nous avons reconduit l'expérience avec l'échantillon 2 non polarisé. Exactement le même réseau a été obtenu, avec des faisceaux d'incidences symétriques qui interdisent pourtant l'effet électro-optique.

L'échantillon 3 contient *SiKOH*, qui devait améliorer la photoconductivité par rapport à *SiK*. Nous avons observé les mêmes phénomènes que dans l'échantillon 1, avec de surcroît la même variation d'indice.

L'échantillon 4 a les mêmes rapports stoechiométriques que celui ayant servi de base à la publication [Darracq 96]. Nous mesurons encore le même réseau.

Si on remplace le DR1 par du stilbène (échantillon 5), on ne peut plus inscrire de réseau. Comme ce nouveau dopant ne contient pas le groupement azobenzène, on en déduit que la photoisomérisation est indispensable à la formation des réseaux observés dans tous les échantillons précédents.

Nous avons ensuite analysé (malgré de possibles effets de vieillissement) des échantillons issus soit du lot des premiers échantillons ayant servi de base à la publication [Darracq 96] (échantillon 7), soit d'un lot fabriqué peu de temps après (échantillon 8). Ces échantillons ont été repolarisés et la génération de second harmonique vérifiée. Dans tous les cas, les évolutions des réseaux et des intensités de sortie restent semblables à celles des figures 7-14, 7-15.

Dans les échantillons 8 et 9, des impuretés suspectées de jouer le rôle de pièges photoréfractifs, et décelées dans les premiers échantillons, ont été volontairement ajoutées ou supprimées (chlorhydrate de pyridinium : PyrCl). Nous avons obtenu le réseau habituel dans l'échantillon 8. Aucun réseau ne se forme dans l'échantillon 9. On peut donc conclure que le chlorhydrate de pyridinium est nécessaire à la formation du réseau, mais qu'il ne s'agit en aucun cas d'un effet photoréfractif.

Conclusion : confrontation avec les travaux antérieurs

Dans les sol-gels DR1 / SiK / TEOS mous, nous avons mesuré un déphasage de π entre le réseau de surface photoinduit et les franges d'inscription. La lumière creuse le matériau dans les franges brillantes. Cette valeur est établie de façon indiscutable par le dispositif de décalage des franges, qui montre ainsi son efficacité par rapport aux expériences utilisant la diffraction sur un bord d'écran, ou un seul faisceau focalisé. Cette mesure est compatible avec les deux modèles physiques quantitatifs publiés sur les réseaux de surface [Lefin 98, Barrett 98].

Nous avons proposé une explication de la dissymétrie du réseau de surface observé pour de longs temps d'inscription. Elle proviendrait de la dérive des franges, dont le temps caractéristique est de l'ordre de grandeur du temps de réponse du matériau. La dérive des franges est essentiellement causée par une dérive de fréquence du laser dans un dispositif interférométrique qui n'est pas réglé à la différence de marche nulle.

Nous avons interprété les trois phases qui apparaissent dans la cinétique du réseau de volume.

Dans une première phase, le réseau se construit rapidement par photoisomérisation et orientation du DR1 perpendiculairement à la polarisation.

La décroissance de l'amplitude de ce réseau observée dans un second temps en polarisation TE semble liée à une saturation résultant de l'équilibre entre les populations "trans" et "cis" modulées par le système de franges d'interférence. Cette décroissance n'est pas causée par un réseau de surface qui serait déphasé de π par rapport au réseau de volume [Jiang 96]. Il apparaît donc que le modèle de Barrett et al. [Barrett 98] doit être affiné ou révisé pour les sol-gels tout au moins, car il suppose que la population des molécules "cis" est toujours proportionnelle à l'intensité, ce qui n'est pas le cas, même au début de la formation du réseau de surface : les cinétiques des réseaux de volume et de surface sont bien différentes. Sur ce point précis, le modèle de Lefin et al. [Lefin 98] prend bien en compte la répartition non sinusoïdale de la population "cis".

Les cinétiques des réseaux de volume et de surface sont également différentes dans PMMA / DR1 [Labarthe 98]. En revanche, dans les polymères cristaux liquides [Holme 97], elles sont identiques ; la photoisomérisation ne présente pas de phénomène de saturation.

D'autre part, nous avons compris que la croissance à long terme du réseau de volume provient de la photodégradation. Cet effet ne se produit pas dans certains polymères avec des intensités du même ordre (voir figure 2 dans [Jiang 96]).

Il est difficile d'établir un modèle général décrivant les réseaux de surface, puisque la photoisomérisation diffère d'un matériau à un autre. D'autre part, les sol-gels se singularisent par l'absence de ce réseau en polarisations circulaires orthogonales, et par la possibilité de son effacement partiel par un faisceau uniforme.

Le point le plus important qui reste à élucider concerne justement la dépendance en polarisation. Le modèle de Barrett et al. ne prévoit aucune différence entre les polarisations rectilignes TE et TM (efficacité nulle, et non nulle en polarisation circulaire). Le modèle de Lefin et al. prédit la formation de réseaux de surface faibles mais non négligeables en polarisation TE, mais on n'a pu les observer ni par la technique de décalage, ni par microscopie électronique. On ne sait s'il faut attribuer cette discordance aux paramètres des simulations ou aux hypothèses du modèle lui-même.

Nous n'avons pas observé d'effet photoréfractif dans les sol-gels DR1 / SiK / TEOS / TNF durs. Il nous paraît intéressant d'entreprendre une étude systématique pour analyser les effets photoinduits dans ces matériaux, dans lesquels toutes les conditions nécessaires à l'effet photoréfractif sont réunies.

Chapitre 8 :

Les cristaux liquides dopés

Chapitre 8 : Les cristaux liquides dopés

Introduction

Les cristaux liquides sont connus pour leurs propriétés optiques linéaires et non linéaires [Khoo 95 (1)]. Dans la phase nématique, les molécules sont réparties aléatoirement, mais sont toutes orientées dans la même direction en moyenne. Dans ce chapitre, on considère des nématiques non ferroélectriques, c'est-à-dire que les molécules n'ont pas de moment dipolaire. Les échantillons se présentent sous forme de films minces (quelques microns à quelques centaines de microns) entre deux lames de verre ou de quartz, en général recouvertes d'une couche de polymère dont la surface est traitée mécaniquement (frottements) ou chimiquement pour réaliser l'ancrage des molécules (orientation préférentielle des molécules aux interfaces). L'ancrage est dit homéotrope si les molécules sont perpendiculaires aux surfaces, planaire si elles s'alignent sur une direction dans le plan des surfaces. Ces conditions aux limites déterminent l'orientation du cristal liquide dans tout le volume, du fait des fortes interactions intermoléculaires. La forte biréfringence de ces molécules anisotropes est utilisée pour engendrer des variations d'indice par réorientation moléculaire, assistée par un champ électrique, ou tout optique [Simoni 99].

Les cristaux liquides nématiques ont des points communs avec les matériaux photoréfractifs organiques de bas T_g . Tous ces matériaux sont centrosymétriques, l'effet électro-optique y est fondamentalement quadratique. Les nématiques possèdent un axe de symétrie, comme les photoréfractifs organiques après orientation par un champ électrique uniforme. Dans ces matériaux, on inscrit des réseaux d'indice par réorientation des molécules biréfringentes.

Il existe cependant une différence. On peut considérer les photoréfractifs organiques, orientés par un champ, comme des matériaux de classe $C_{\infty v}$ (un axe de révolution), donc non centrosymétriques. En effet, les chromophores sont des molécules de moment dipolaire non nul, par conséquent le champ les aligne non seulement dans la même direction mais aussi dans le même sens, d'où l'absence de centre de symétrie. Après orientation, le matériau présente ainsi de l'effet électro-optique Pockels.

Au contraire, dans les nématiques non ferroélectriques, l'application d'un champ ne brise pas la centrosymétrie. Avec ou sans champ, les molécules sont simplement orientées dans la même direction sans notion de sens, puisqu'elles ne sont pas dipolaires. La symétrie est $C_{\infty m}$. L'effet électro-optique ne peut être que quadratique.

1. Réorientation tout optique

1.1. Effets locaux

La première technique mise en oeuvre historiquement [Zel'dovich 81, Khoo 81] mettait en évidence une non linéarité apparentée à un effet Kerr optique dans un cristal liquide nématique non dopé. La réorientation est une conséquence du couple induit par la lumière :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mathcal{P}} \times \vec{E}$$

où $\vec{\mathcal{P}}$ est la polarisation induite par le champ électrique optique $\vec{E}$, $\times$ désigne le produit vectoriel. On peut montrer que :

$$\Gamma = \epsilon_0 \Delta \epsilon \langle E^2 \rangle \sin \theta \cos \theta$$

si θ est l'angle entre le directeur initial et le champ électrique optique et $\Delta \epsilon = n_e^2 - n_o^2$ l'anisotropie de la constante diélectrique relative optique (n_e et n_o sont les indices vus par une onde de polarisation parallèle ou perpendiculaire au grand axe des molécules). $\langle \rangle$ désigne la valeur moyenne temporelle. Si $\Delta \epsilon < 0$, le directeur s'aligne perpendiculairement à la polarisation de la lumière. Si $\Delta \epsilon > 0$, le directeur s'oriente parallèlement à la polarisation. A l'équilibre, les couples diélectriques compensent les couples mécaniques de rappel.

Considérons par exemple cette dernière configuration ($\Delta \epsilon > 0$) avec un échantillon homéotrope [Durbin 81] (figure 8-1). Sous éclairage en incidence normale en lumière polarisée rectilignement, la réorientation n'a lieu qu'au-delà d'une intensité seuil (transition de Freedericksz). En effet, les molécules ont une probabilité égale de tourner dans un sens ou dans l'autre, et elles ne peuvent tourner indépendamment les unes des autres (les molécules tournent toutes dans le même sens). La transition de Freedericksz débute sur les couples associés aux fluctuations aléatoires d'orientation des molécules autour de la direction moyenne. En incidence oblique, il n'y a pas de seuil, et l'orientation croît avec l'intensité. Pour être mesurable, elle nécessite cependant de fortes intensités (typiquement 100 W/cm^2 dans le matériau considéré, 5CB). Cet effet est réversible. Le temps de réponse peut être très long (plusieurs centaines de secondes), d'autant plus que l'intensité est proche de la valeur seuil.

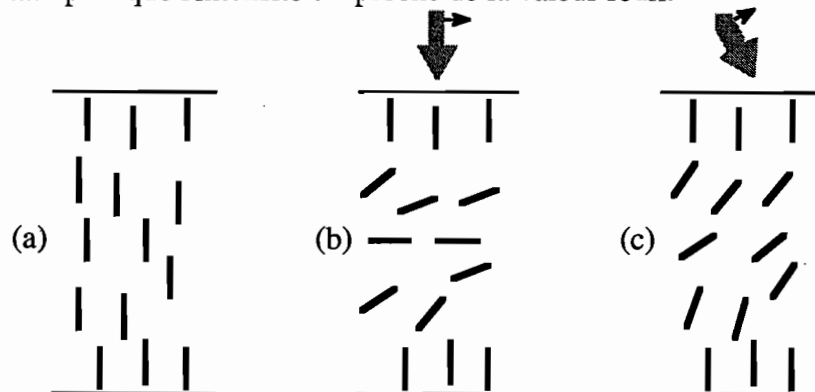


Figure 8-1 : action du couple induit par le champ électrique lumineux sur la polarisation statique, dans un nématique où $\Delta \epsilon > 0$. (a) : échantillon homéotrope initial. (b) : éclairage en incidence normale. (c) : éclairage en incidence oblique

Dans des cristaux liquides dopés par des colorants absorbants, l'orientation (parallèle à la polarisation) peut être amplifiée plusieurs centaines de fois, à intensité égale, par les couples intermoléculaires causés par le dopant photoexcité [Janossy 92]. Cet effet a été observé dans des nématiques où $\Delta\epsilon > 0$. Le couple résultant peut devenir négatif selon le dopant [Janossy 92, Khoo 93], ce qui donne sous illumination une orientation perpendiculaire à la polarisation, selon la direction de propagation du faisceau.

Dans certains cristaux liquides dopés par des colorants contenant le groupement azobenzène, les dopants photoisomérisés se réorientent perpendiculairement à la polarisation de la lumière, et entraînent avec eux les molécules de cristal liquide (figure 8-2). Cet effet se produit même avec des taux de dopage inférieurs à 1% [Marusii 94, Anderle 94, Marusii 96]. Dans ces études, l'ancrage est planaire, par conséquent les molécules sont toujours parallèles aux surfaces, avant et après réorientation.

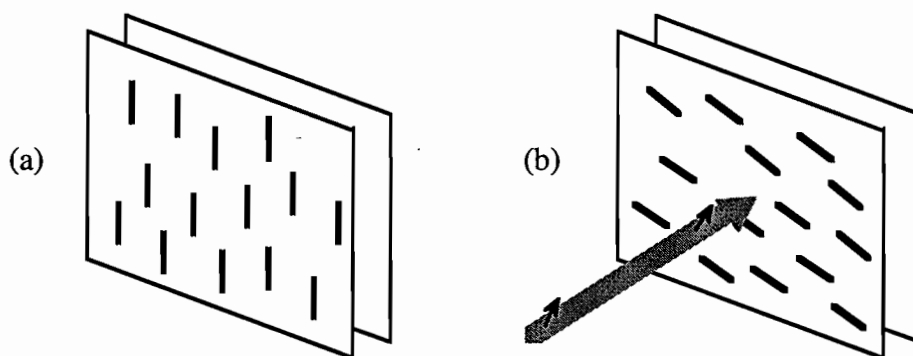


Figure 8-2 : (a) : Orientation initiale des molécules dans un échantillon planaire de cristal liquide dopé par un azo-colorant. (b) : Après réorientation perpendiculaire à la polarisation.

Les différents effets cités jusqu'ici sont caractérisés par une réorientation des molécules dans le volume du matériau. Cependant, au voisinage des surfaces, l'orientation initiale des molécules est maintenue par l'ancrage.

Au lieu d'agir dans le volume du cristal liquide, on peut chercher à induire ou à modifier optiquement l'ancrage. La lumière peut provoquer des réactions photochimiques dans un film photosensible (couche d'alignement) déposé sur le substrat. Cela crée un axe d'orientation préférentielle sur l'une des surfaces initialement isotrope. Par suite, tout le cristal liquide se réoriente de proche en proche. L'alignement est ainsi réalisé sans frottements ni traitement chimique. L'orientation induite est perpendiculaire à la polarisation incidente dans les différents cas répertoriés, utilisant des effets de photoisomérisation [Ichimura 88, Gibbons 91] ou de photopolymérisation [Schadt 92] dans la couche d'alignement. L'orientation subsiste dans le noir.

Il est aussi possible d'induire un axe d'orientation préférentielle sur une surface [Marusii 94, Voloschenko 95], par une action de la lumière dans le volume d'un cristal liquide (5CB) dopé par du "methyl red" (MR). Les échantillons sont constitués d'une surface de référence en polyimide qui impose l'ancrage initial planaire, et d'une surface de contrôle en PVCN, sans ancrage. Sous illumination dans la bande d'absorption du MR par une lumière dont la polarisation rectiligne fait un angle α avec la direction de l'ancrage, les molécules de MR photoexcitées s'adsorbent sur la surface de contrôle parallèlement à la polarisation. Ces molécules phototransformées exercent un couple sur le cristal liquide, qui se réoriente selon cette même direction dans tout le volume. L'orientation n'étant pas modifiée par la surface de référence, si $\alpha \neq 0$, le directeur suit une structure en hélice ("twist") entre les deux surfaces. L'ancrage photoinduit est permanent. Les puissances d'écriture utilisées sont de l'ordre de 1 à 15 mW (le diamètre des faisceaux n'est pas précisé dans les articles cités en référence). Le temps de réponse est de plusieurs centaines de secondes.

Dans des échantillons similaires, des observations plus récentes [Francescangeli 99] ont mis en évidence une double cinétique dans la rotation du directeur : d'abord une réorientation des cristaux liquides perpendiculairement à la polarisation, causée par la photoisomérisation des MR en volume [Marusii 96], puis une réorientation parallèlement à la polarisation, par adsorption des MR en surface [Voloschenko 95]. On peut contrôler l'énergie d'ancrage par le temps d'exposition.

Cet effet d'adsorption a été utilisé pour inscrire dans des nématiques dopés des réseaux permanents avec deux faisceaux de polarisations rectilignes parallèles (pas de $8 \mu\text{m}$ [Simoni 97]), ou des réseaux de polarisation permanents de haute résolution avec des faisceaux de polarisations rectilignes orthogonales (pas de $1 \mu\text{m}$, efficacité de 10% [Slussarenko 97]).

Dans un cristal liquide cholestérique (E7:CB15) dopé par MR, les MR photoexcitées se déplacent dans le volume et viennent s'assembler par adsorption sur la surface, allant jusqu'à former des dépôts dans les zones illuminées, bien visibles après désassemblage de la cellule [Voloschenko 99].

Des réseaux permanents ont été inscrits avec des intensités relativement faibles ($40 \text{ mW} / \text{cm}^2$) dans des échantillons planaires de PCB:MR dont les deux surfaces sont frottées [Chen 92]. Une différence importante par rapport aux cellules de 5CB:MR est l'orientation finale, dans le plan des surfaces mais perpendiculaire à la polarisation. La durée de vie du réseau est étroitement liée au type de matériau situé après l'interface. Les réseaux sont permanents avec des couches de PMMA ou de polyimide, qui établissent sans doute des liaisons chimiques avec le colorant photoexcité.

1.2. Effets non locaux

Tous les effets de réorientation cités ci-dessus sont des processus locaux. Il existe aussi des processus de réorientation non locaux dans des cristaux liquides nématiques dopés photoréfractifs [Khoo 99]. Ces expériences ont été menées dans des échantillons homéotropes, sous champ appliqué perpendiculaire aux surfaces, avec des faisceaux d'incidences dissymétriques (figure 8-3). L'effet a été démontré dans divers cristaux liquides (E7, E46, E63, 5CB) dopés par les colorants D2, Rhodamine 6G, C₆₀ ou "methyl red" [Khoo 94, 95 (2)]. Nous résumons ici les mécanismes physiques sur lesquels il repose.

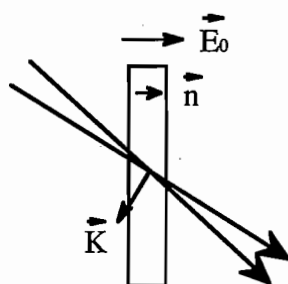


Figure 8-3 : Géométrie utilisée pour inscrire des réseaux dans les cristaux liquides photoréfractifs. $\vec{K}$: vecteur réseau. $\vec{n}$: directeur initial. $\vec{E}_0$: champ électrique appliqué.

Le champ de charge d'espace est la conséquence de deux effets [Khoo 96 (1), (2)] :

(i) La diffusion ou l'entraînement sous champ d'ions photogénérés conduit à la formation d'un champ de charge d'espace parallèle au vecteur réseau $\vec{K}$ (figure 8-3), d'où une réorientation et une variation d'indice [Rudenko 94 (1) et (2)]. Ce processus est similaire à celui observé dans les cristaux photoréfractifs [Günter 88]. Le champ électrique appliqué accroît la photoconductivité, négligeable à champ nul.

(ii) Dès que les molécules commencent à se réorienter, le champ électrique appliqué n'est plus perpendiculaire au directeur, ce qui engendre deux contributions supplémentaires au champ de charge d'espace, provenant de l'anisotropie de la constante diélectrique statique et de la conductivité. Cet effet est dénommé "Carr-Helfrich" [Helfrich 69].

L'orientation finale des molécules résulte de l'équilibre entre quatre couples statiques [Khoo 96 (1)] :

- (i) le couple diélectrique induit par le champ de charge d'espace
- (ii) le couple induit par le champ optique
- (iii) le couple associé à l'écoulement du cristal liquide. En effet, les charges d'espace forment une structure de bandes alternativement positives et négatives, qui se déplacent en sens opposés vers les électrodes, sous l'action du champ appliqué. Il apparaît un couple lié à l'écoulement du cristal liquide [Helfrich 69, Khoo 95 (2), Khoo 96 (1)].
- (iv) le couple mécanique de rappel.

Comme tous ces couples varient comme le carré du champ appliqué, il en est de même pour l'angle de rotation des molécules, et pour la variation d'indice qui est par suite électro-optique quadratique (orientationnelle). Avec des faisceaux d'incidences symétriques, le réseau d'indice est à la fréquence spatiale $2K$, double de celle de la figure d'illumination, car la valeur moyenne du champ total selon le vecteur réseau est nulle (le champ appliqué $\vec{E}_0$ est perpendiculaire au champ de charge d'espace $\vec{E}_1$). Au contraire, si le réseau est incliné, il contient aussi la fréquence K , car l'expression du champ total selon le vecteur réseau contient un terme en $E_0 E_1$. Pour que le réseau diffracte dans les ordres ± 1 en vue d'obtenir du couplage d'ondes, il est donc nécessaire d'incliner l'échantillon par rapport à la bissectrice des faisceaux. Par ailleurs, cela autorise l'effet Carr-Helfrich.

Dans les photoréfractifs organiques de bas T_g , on tient le même raisonnement pour justifier l'inclinaison du réseau, puisque l'effet électro-optique est aussi quadratique. En revanche, il existe une autre justification propre à ces matériaux. En présence d'un champ appliqué, ils présentent de l'effet Pockels, mais le coefficient électro-optique effectif (proportionnel à la variation d'indice à la fréquence K) est nul en incidences symétriques, pour la symétrie $C_{\infty v}$.

2. Recherches antérieures sur les nématiques dopés au "methyl red"

Parmi les colorants utilisés pour doper les cristaux liquides, le "methyl red" (figure 8-4) se singularise.

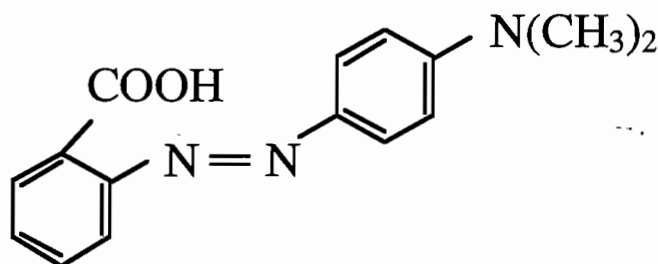


Figure 8-4 : Formule chimique du "methyl red".

Des réseaux très efficaces ($\eta \approx 30\%$) ont été inscrits dans des échantillons homéotropes à 488 nm sans champ appliqué, en incidences symétriques et dissymétriques, sous faible illumination (quelques mW / cm^2) avec un temps de réponse de l'ordre d' 1 s [Khoo 98]. Le cristal liquide est le pentylcyanobiphenyl (5CB), où $\Delta\epsilon > 0$, et les surfaces sont recouvertes d'oxyde de tellure et d'indium. Les réseaux ont été analysés par diffraction d'un faisceau de lecture à 633 nm . La variation d'indice provient de la réorientation du cristal liquide dans le plan (yz) (figure 8-5), comme l'indiquent les observations suivantes [Khoo 98] : (i) Si les faisceaux d'écriture et de lecture sont polarisés suivant x (TE), on n'observe pas de diffraction. Si la sonde (faisceau de lecture) est polarisée suivant y (TM), elle est diffractée. (ii) Des

faisceaux d'écriture polarisés TM sont diffractés, d'autant plus que le réseau est incliné. La sonde est alors diffractée à condition d'être polarisée TM.

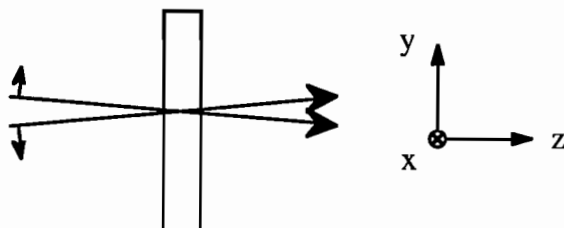


Figure 8-5 : Géométrie utilisée pour inscrire des réseaux dans 5CB:MR [Khoo 98].

Dans un premier temps, cette réorientation a été attribuée à la formation d'un champ de charge d'espace selon y , causé par effet Carr-Helfrich à partir d'un champ selon z [Khoo 98]. En s'appuyant sur l'observation d'une tension continue sous illumination, les auteurs invoquent la présence de ce champ uniforme selon z causé par le gradient d'intensité dû à l'absorption des faisceaux d'écriture. Il reste néanmoins deux points obscurs. D'une part, un effet de type photoréfractif ne peut expliquer l'existence d'un réseau à la fréquence K en incidences symétriques dans ce matériau centrosymétrique. D'autre part, comment interpréter l'absence manifeste d'un transfert d'énergie ? Une publication ultérieure [Khoo 99] suggère deux explications possibles, l'effet photoréfractif et un effet d'adsorption du colorant photoexcité.

Suite à des contacts pris lors de la conférence PR'99 à Elsinore (Danemark), nous avons décidé d'analyser des échantillons semblables fabriqués dans l'équipe de Malgosia Kaczmarek (Université de Rochester, Grande-Bretagne). C'est pour bien comprendre les interprétations avancées dans la suite qu'il était nécessaire de décrire en détail les processus de réorientation des nématiques et les récentes expériences réalisées dans ce matériau.

3. Expériences à un faisceau : spectroscopie

Nous disposons de deux échantillons homéotropes : E7:MR d'épaisseur $d = 12 \mu\text{m}$, et 5CB:MR d'épaisseur $d = 6 \mu\text{m}$. E7 est un mélange de quatre nématiques (5CB, 5CT, 7CB, 8OCB). Qualitativement, les mêmes phénomènes sont observés dans les deux échantillons. Dans la suite, nous exposons les résultats obtenus avec E7:MR, et en premier lieu des spectres d'absorption qui seront utiles pour comprendre l'origine des réseaux.

Ces spectres ont pour objectif de déterminer, si possible, l'état et l'orientation des deux éléments présents dans le matériau, à savoir les molécules de cristal liquide (CL) et de "methyl red" (MR), avant et pendant le pompage par un faisceau d'écriture dans la bande d'absorption du MR. Le dispositif expérimental est le même qu'au chapitre 7 (figure 7-5). La sonde en lumière blanche polarisée TM ou TE a un angle d'incidence de 45° afin de pouvoir mesurer un éventuel dichroïsme, invisible en incidence normale puisque le matériau a un axe de révolution

normal aux surfaces. La pompe issue d'un laser Nd:YAG doublé à 532 nm est de polarisation TM ou TE, d'intensité 800 mW/cm^2 et d'incidence variable suivant les expériences (figure 8-6).

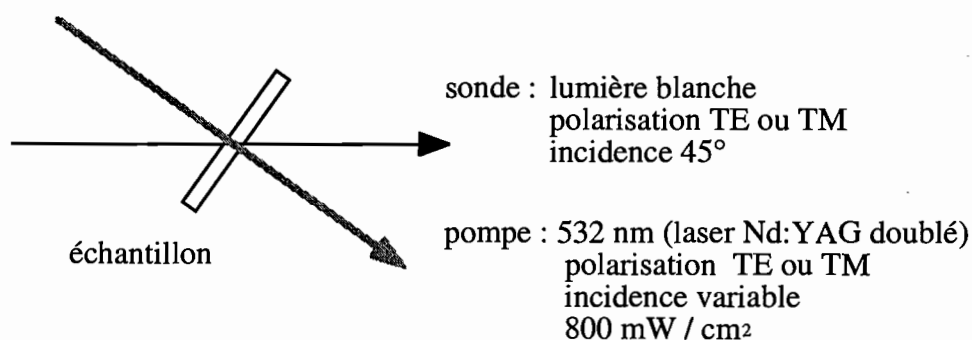


Figure 8-6 : Géométrie utilisée pour mesurer les spectres d'absorption.

Les spectres mesurés avant pompage (figure 8-7) mettent en évidence la bande d'absorption du MR (nécessairement sous la forme "trans") centrée vers 500 nm . Ils ont été corrigés des pertes par réflexion et par absorption dans les substrats. Le fond continu au-delà de 550 nm correspond à l'absorption du CL, qui reste inchangée quelle que soit la polarisation, avant et pendant le pompage. Au contraire, les spectres varient dans la bande d'absorption du MR, avec la polarisation de la sonde et avec le pompage. Par conséquent, ces expériences de spectroscopie donnent des informations sur l'état et l'orientation des seules molécules de MR. On considérera le fond continu (de toutes façons presque nul) après 550 nm comme le zéro des densités optiques, pour tenir compte de l'absorption du MR seulement.

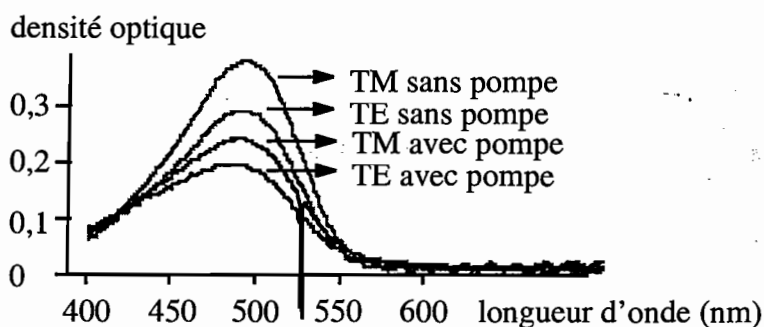


Figure 8-7 : Spectres d'absorption en lumière polarisée, avec ou sans faisceau pompe (532 nm , 800 mW/cm^2 , angle d'incidence et polarisation quelconque).

Avant le pompage, l'absorption plus forte en TM qu'en TE révèle une orientation moyenne des MR dans la direction des CL (figure 8-8). En effet, les molécules de MR sont dichroïques avec une section efficace d'absorption plus grande selon l'axe moléculaire ($\alpha_{//}$) que dans la direction perpendiculaire ($\alpha_{\perp}$) (figure 8-8).

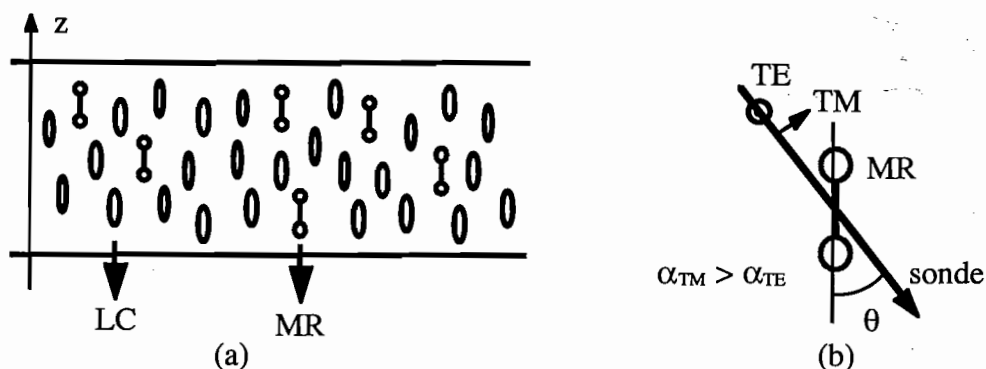


Figure 8-8 : Orientation des molécules de MR dans l'échantillon (a), déduite des mesures de dichroïsme. L'absorption est plus forte si la polarisation est parallèle au grand axe des MR (b).

On peut évaluer le taux d'orientation à l'aide du modèle des gaz orientés (voir par exemple [thèse Hosotte]), car il existe un axe de révolution, z . Pour cela, on calcule d'abord les densités optiques $A_{//}$ et $A_{\perp}$ parallèle et perpendiculaire à z , à partir des densités optiques $A_{TM} = 0,362$ et $A_{TE} = 0,276$ mesurées en TM et TE au maximum d'absorption et corrigées du fond continu :

$$A_{TM}^2 = \cos^2 \theta A_{//}^2 + \sin^2 \theta A_{\perp}^2 \text{ et } A_{TE} = A_{\perp}$$

On obtient $A_{//} = 0,386$ et $A_{\perp} = 0,276$. Le taux d'orientation des MR est donné par le paramètre d'ordre $A_2 = (A_{//} - A_{\perp}) / (A_{//} + 2A_{\perp})$. Cette expression est valable à condition que $\alpha_{\perp} \ll \alpha_{//}$, une hypothèse qui sous-estime A_2 , et donne $A_2 = 0,12$. Ce taux d'orientation de 12% n'est pas faible, c'est une valeur courante dans les polymères orientés [thèse Riehl].

Quelques secondes après l'allumage de la pompe, on observe une chute importante de l'absorbance dans les deux polarisations (figure 8-7 avec une pompe en incidence normale). Ce blanchiment réversible dans la bande d'absorption du MR provient de sa photoisomérisation. Il passe en conformation "cis" sous illumination. D'ailleurs, le bord de la bande d'absorption de l'isomère "cis" apparaît en-dessous de 425 nm lors du pompage. Cet effet était prévisible, car la photoisomérisation est associée au groupement azobenzène (deux noyaux benzène reliés par une double liaison azote-azote).

La photoisomérisation s'accompagne en général d'une redistribution angulaire. Que dire de la réorientation des molécules de MR ? La diminution relative de la densité optique est identique dans les deux polarisations (-19% en TM et -16% en TE), et elle ne dépend pas de l'angle d'incidence ni de la polarisation de la pompe. Ces deux observations montrent que la réorientation des MR est inexistante, ou du moins trop faible pour être mesurable par cette méthode.

Les spectres continuent de chuter très lentement si le pompage se poursuit. Il est difficile d'interpréter cette évolution : photo-orientation, réaction photochimique des molécules de MR seules ou avec le matériau situé au-delà des interfaces ?

4. Expériences à deux faisceaux : décalage des réseaux et diffraction

Les réseaux que nous avons inscrits dans 5CB:MR sont de nature différente suivant l'intensité des faisceaux d'écriture [Frey 2000 (2)]. Sous illumination moyenne ($800 \text{ mW} / \text{cm}^2$), les réseaux décroissent et disparaissent dans le noir. Sous forte illumination (plusieurs W / cm^2), les réseaux sont permanents, ils subsistent plusieurs semaines après l'inscription.

4.1. Réseaux inscrits sous illumination moyenne

Conditions expérimentales :

Matériau : cristal liquide E7 dopé par MR (environ 0,3% en poids). Epaisseur $12 \mu\text{m}$.
Indices $n_e = 1,738$, $n_o = 1,537$ à 546 nm [Kaczmarek].
Absorption initiale à 532 nm sous incidence externe de 45° : 170 cm^{-1} (DO 0,2) en polarisation TM, 125 cm^{-1} (DO 0,15) en polarisation TE.
Longueur d'onde d'écriture $\lambda = 532 \text{ nm}$ (laser Nd:YAG doublé).
Incidences dissymétriques autour de 47° (§4.1.a).
Puissance : $400 \mu\text{W}$ par faisceau, diamètre à $1/e^2$: $0,25 \text{ mm}$, soit $800 \text{ mW} / \text{cm}^2$.
Pas de champ électrique appliqué.
Polarisations rectilignes : TE ou TM.
Température ambiante, entre 21°C et 23°C .

4.1.a. Compétition entre deux réseaux

Etant donné le long temps de réponse de ce matériau, nous avons utilisé le montage stable et symétrique avec un prisme de Rochon (figure 6-7) pour réaliser les expériences de décalage des franges. La figure 8-9 présente les résultats obtenus lors de deux expériences, l'une en polarisation TM, l'autre en polarisation TE, avec l'échantillon incliné de 47° par rapport à la bissectrice des faisceaux.

Calculons d'abord le pas des réseaux dans les deux cas. Les angles d'incidences externes valent $45,9^\circ$ et $48,1^\circ$. Nous tenons compte dans le calcul de la forte anisotropie du matériau.

En polarisation TE, la loi de Descartes donne les angles internes $27,85^\circ$ et $28,95^\circ$, d'où le pas du réseau $\Lambda = 17,9 \mu\text{m}$.

En polarisation TM, on calcule les angles internes par $n_e \text{tg} \theta_e = n_o \text{tg} \theta_o$, où θ_e et θ_o sont les angles d'incidence internes des rayons extraordinaire et ordinaire se propageant dans une structure homéotrope (θ_o est obtenu par la loi de Descartes). On trouve $25,05^\circ$ et $26,1^\circ$. Le pas du réseau $\Lambda = 18,6 \mu\text{m}$ est calculé avec l'indice $n_{TM} \approx 1,58$ en polarisation TM pour un angle

de $25,5^\circ$. Nous voyons finalement que le pas est sensiblement le même dans les deux polarisations, $\Lambda \approx 18 \mu\text{m}$.

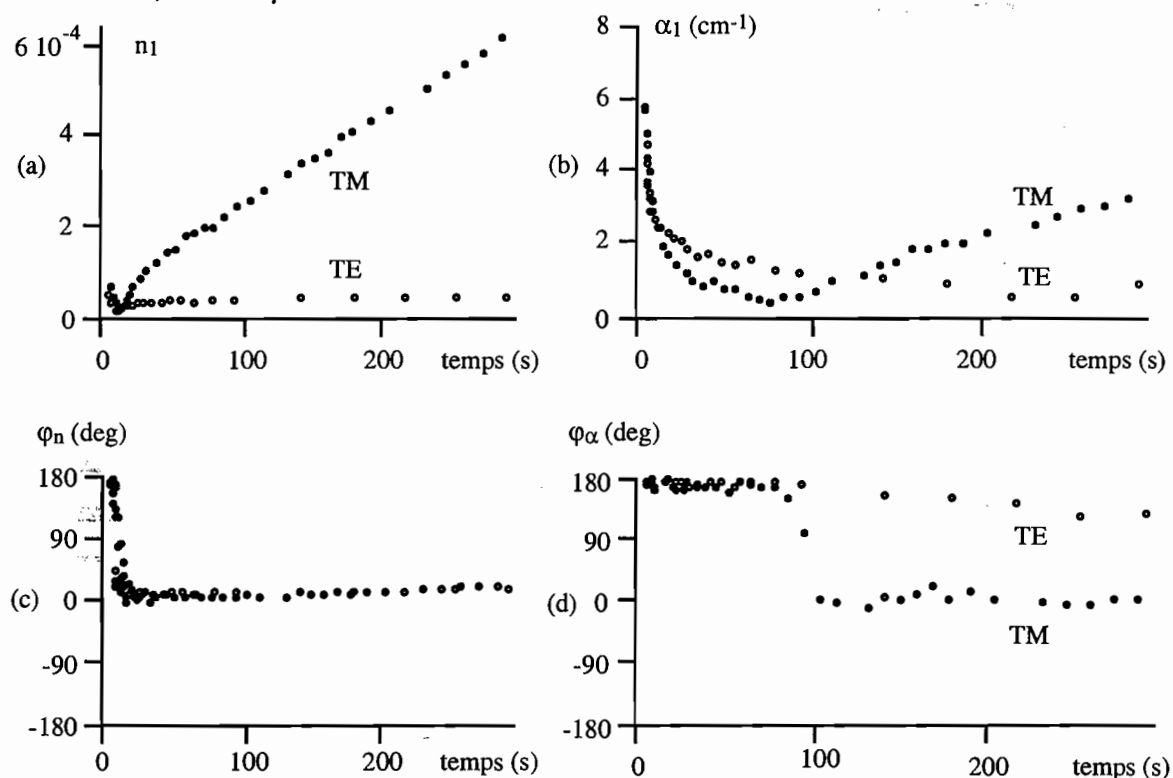


Figure 8-9 : Evolution temporelle des réseaux d'indice et d'absorption dans E7:MR.

Disques : polarisation TM. Cercles : polarisation TE.

A gauche : réseau d'indice, amplitude (a) et déphasage (c)

A droite : réseau d'absorption, amplitude (b) et déphasage (d)

La figure 8-9 montre qu'en polarisation TM, il se forme deux réseaux de signes contraires. D'abord, en moins d'1 s, apparaît un réseau mixte d'indice et d'absorption, de signe négatif ($\varphi_n = \varphi_\alpha = \pi$). Un réseau de signe positif (déphasage nul), principalement d'indice, se construit beaucoup plus lentement ; son temps de réponse est d'au moins quelques centaines de secondes. Les paramètres n_1 et α_1 que l'on mesure sont les amplitudes (en valeur absolue) des modulations d'indice et d'absorption du réseau résultant. En conséquent, n_1 diminue à partir de sa valeur initiale, s'annule puis augmente à nouveau. Lorsque n_1 s'annule, les deux réseaux se compensent exactement. Le même raisonnement vaut pour α_1 , mais la compensation est atteinte plus tard que pour n_1 . C'est le signe que la modulation d'absorption est proportionnellement plus faible pour le réseau positif que pour le réseau négatif.

Les valeurs des variations d'indice ou d'absorption qui apparaissent sur la figure ne sont que des ordres de grandeur plutôt sous-estimés. En effet, le réseau est non uniforme transversalement, puisque des anneaux apparaissent dans la section des faisceaux de sortie à long terme (voir chapitre 7, §4.8). Si on détecte seulement le centre des faisceaux, les résultats ne sont plus reproductibles, sans doute en raison de l'inhomogénéité du matériau à petite

échelle. Par conséquent, nous avons évité de diaphragmer les faisceaux de sortie devant les détecteurs. Les résultats sont alors bien reproductibles, mais on moyenne les réponses du matériau à différentes intensités.

En polarisation TE, on retrouve le premier réseau négatif avec des valeurs relativement proches, mais le réseau positif est très fortement atténué (figure 8-9).

Pour obtenir ces résultats, il a été nécessaire de porter un soin tout particulier au dispositif expérimental. L'efficacité du réseau n'est que de $3 \cdot 10^{-4}$ au départ, et elle devient encore bien plus faible ensuite. La modulation résiduelle d'intensité en sortie du modulateur "Gsänger", de l'ordre de 1% du signal DC dans cette configuration de modulateur d'amplitude sans analyseur en sortie, entache les résultats d'une forte incertitude. Afin de mesurer le mieux possible la cinétique du réseau, nous avons remplacé cette cellule de Pockels par un ensemble de trois modulateurs électro-optiques transverses en LaTiO_3 , chacun monté sur un support muni de deux translations et de trois rotations. Nous avons alors pu minimiser la modulation résiduelle à moins de 0,1% du signal DC et donc observer l'évolution des réseaux (figure 8-9) avec un rapport signal sur bruit bien meilleur.

4.1.b. Origine physique des réseaux

Réseau rapide

La similitude des temps de réponse du blanchiment (§3) et du réseau négatif indique que la photoisomérisation des MR est à l'origine de ce réseau. La diminution de l'indice et de l'absorption provient directement de la photoisomérisation "trans"->"cis" des molécules de MR. Nous avons attribué la décroissance observée dans les premières secondes à la compétition avec le réseau positif, mais il est possible qu'elle reflète en partie la propre décroissance du réseau de photoisomérisation (par saturation), comme dans les matériaux sol-gels [Frey 2000 (1)].

Comme les MR sont plutôt orientées selon le directeur, on s'attend à ce que le réseau de photoisomérisation soit un peu plus faible en TE qu'en TM. En effet, la probabilité de pompage des molécules de MR est plus faible lorsque la polarisation est perpendiculaire à leur grand axe. Il est difficile de le vérifier expérimentalement, car le dispositif ne résout pas bien la cinétique de ce réseau rapide. On peut cependant affirmer que les réseaux de photoisomérisation ne sont pas très différents en TM et en TE.

Nous avons vu (§3) que la réorientation des MR dans la direction perpendiculaire à la polarisation, qui accompagne souvent la photoisomérisation, n'a pas d'effet visible dans les spectres. Cependant, il se peut que les MR se réorientent très légèrement, et entraînent les CL, espèce largement majoritaire dans le matériau. En d'autres termes, il est possible que la modulation d'indice observée dans les premiers instants provienne en partie d'une très faible réorientation des CL selon la direction des MR photoisomérisées qui ont elles-mêmes tourné vers la direction perpendiculaire à la polarisation incidente [Marusii 96, Francescangeli 99].

Réseau lent

Le réseau positif est caractérisé par une augmentation de l'indice, significative en TM, beaucoup plus faible en TE. La quasi-absence de variation d'absorption indique très probablement une réorientation des CL vers la direction de la polarisation. A ce stade, on peut se demander quelles sont les conditions expérimentales nécessaires à l'établissement de ce réseau. Pour le savoir, nous avons réalisé des inscriptions en inclinant l'échantillon autour d'un axe compris dans le plan des deux faisceaux (figure 8-10b) et non plus perpendiculaire à ce plan (figure 8-10a). Cette fois-ci, c'est la polarisation verticale (donc à nouveau TM) qui écrit le réseau, alors que les franges sont verticales (plan xz). Par conséquent, il semble indispensable que la polarisation des faisceaux d'écriture ait une projection non nulle sur le directeur.

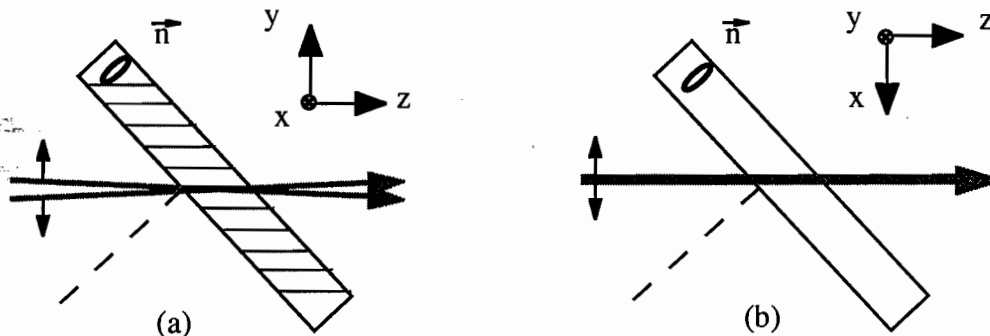


Figure 8-10 : Les faisceaux d'écriture polarisés TM inscrivent le réseau de réorientation lorsque l'échantillon est incliné autour de l'axe vertical x (a) ou autour de l'axe horizontal y (b).

On peut écarter l'hypothèse d'un effet photoréfractif pour deux raisons :

- (i) Le réseau est local (figure 8-9). C'est incompatible avec tous les modèles de l'effet photoréfractif, où le réseau de champ de charge d'espace (et donc le réseau d'indice) est déphasé par rapport aux franges.
- (ii) Admettons pour un instant l'existence d'un champ de charge d'espace uniforme perpendiculaire aux surfaces, causé par l'absorption de la lumière lors de la traversée du matériau. Ce champ a une projection non nulle sur le vecteur réseau $\vec{K}$ dans la configuration de la figure 8-10a, il peut donc entraîner d'éventuelles charges électriques pour créer un nouveau champ de charge d'espace parallèle à $\vec{K}$. En revanche, dans la figure 8-10b, ce champ uniforme est perpendiculaire à $\vec{K}$. Le réseau photoréfractif ne peut pas apparaître. Par ailleurs, cette configuration n'autorise pas non plus l'effet Carr-Helfrich (explication avancée dans [Khoo 98]). Et pourtant, nous avons observé le même réseau dans les configurations 8-10a et 8-10b.

On peut aussi imaginer que la réorientation des CL provient d'une modification de l'ancrage, parallèle aux MR adsorbées aux interfaces [Voloschenko 95]. Cette hypothèse semble moins probable pour trois raisons :

- a priori, elle n'explique pas la différence d'efficacité entre les polarisations TE et TM. Dans les deux cas, les CL devraient se réorienter vers une direction parallèle à la surface (projection de la polarisation sur la surface), donc à 90° du directeur initial.

- le réseau disparaît dans le noir. Il se trouve que tous les réseaux attribués à l'adsorption de MR en surface sont permanents [Marusii 94, Voloschenko 95, Francescangeli 99]. Cependant, le caractère permanent ou transitoire des réseaux dépend beaucoup de la nature du matériau déposé sur le substrat [Chen 92].
- la quasi-absence de réseau d'absorption. Un dépôt absorbant causé par l'adsorption des MR en surface a été observé [Voloschenko 99], et nous avons aussi détecté une modulation d'absorption dans les réseaux inscrits à forte intensité (§4.2), que nous avons attribué cette fois-ci à l'adsorption des MR.

Un autre mécanisme possible pour expliquer cette réorientation est le couple positif induit par la lumière, augmenté par la présence du dopant MR photoexcité [Janossy 92, Khoo 93].

La polarisation TM a une projection non nulle sur le directeur, ce qui définit clairement le sens de la rotation des CL (figure 8-1c). Précisons les ordres de grandeur. Si les molécules de CL se sont vraiment réorientées parallèlement à la polarisation dans les franges brillantes, la modulation du déphasage photoinduit ne vaut pas moins que $\delta\varphi = 2\pi(n_e - n_{TM})d / \lambda_0 \cos\theta \approx 25 \text{ rad}$. On devrait donc observer de très nombreux anneaux (dus aux variations spatiales d'efficacité) dans la section des faisceaux diffractés sur le réseau non uniforme. Pendant la durée de l'expérience correspondant à la figure 8-9, aucun anneau n'est visible, et l'efficacité de diffraction mesurée avec un seul faisceau d'écriture juste après l'expérience n'atteint que $\eta = 4\%$ au maximum. Cela prouve que la rotation des molécules de CL est très faible. On peut l'estimer en considérant une simple rotation $\delta\theta$ de l'ellipsoïde des indices (figure 8-11). En négligeant la variation de la direction des faisceaux causée par la réorientation, l'indice en TM vaut approximativement $n(\theta) = \sqrt{n_o^2 \cos^2 \theta + n_e^2 \sin^2 \theta}$. Au voisinage de $\theta = 25,5^\circ$, la variation d'indice calculée par différentiation de $n(\theta)$ varie linéairement avec $\delta\theta$. La valeur expérimentale obtenue à partir de l'efficacité est $\delta n = \lambda_0 \sqrt{\eta} \cos\theta / \pi d \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$. On en déduit la rotation $\delta\theta \approx 1^\circ$. La réorientation des CL est sans doute limitée par la force de l'ancrage aux deux interfaces.

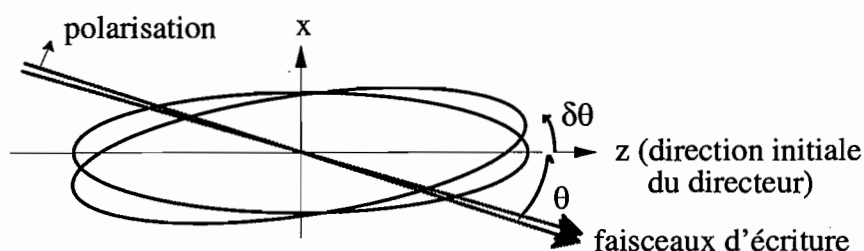


Figure 8-11 : rotation $\delta\theta$ de l'ellipsoïde des indices vers la direction de la polarisation. Les faisceaux d'écriture font un angle $\theta \approx 25,5^\circ$ par rapport au directeur.

En revanche, la polarisation TE est perpendiculaire au directeur, qui ne se réoriente donc probablement qu'au-delà d'un certain seuil en intensité, le seuil de Freedericksz (voir §4.2 et [Durbin 81]). D'autre part, même si les CL tournaient du même angle $\delta\theta$ qu'en TM, la variation d'indice TE serait beaucoup plus faible, car dans cette configuration l'indice varie quadratiquement avec $\delta\theta$, autour de n_0 . Pour les mêmes raisons, avec des faisceaux d'incidences symétriques (donc autour de $\theta = 0^\circ$), toujours séparés de $2,2^\circ$, quelle que soit la polarisation, l'indice varie quadratiquement et la cinétique du réseau ressemble à celle de la polarisation TE en incidence oblique, avec des valeurs peut-être encore plus faibles.

Ce mécanisme de couple optique induit pourrait expliquer nos observations, mais demande à être confirmé par d'autres études.

4.1.c. Comparaison avec les résultats de Khoo

Nous constatons plusieurs différences importantes par rapport aux résultats obtenus dans [Khoo 98]. Dans cette référence :

- les réseaux de réorientation sont plus efficaces, beaucoup plus rapides et sont inscrits avec des intensités beaucoup plus faibles.
- on peut écrire les réseaux en incidence normale, à faible intensité.
- on peut lire un réseau écrit en TM par une sonde TE.

Ces observations suggèrent l'existence d'un mécanisme physique différent de ceux de nos échantillons. On peut imaginer que l'effet est amoindri, voire différent, dans nos échantillons en raison de conditions expérimentales différentes :

- le cristal liquide ne contient que 25% de 5CB (100% dans [Khoo 98]).
- la longueur d'onde d'inscription (532 nm) est trop éloignée du maximum d'absorption du "methyl red". A ce sujet, nous avons mesuré une diminution du temps de réponse d'un facteur 10 en utilisant la raie à 514 nm d'un laser Argon.
- dans nos expériences, le pas du réseau Λ est environ 1,5 fois plus grand que l'épaisseur d de l'échantillon. Or l'efficacité observée dans [Khoo 98] atteint une valeur maximale pour $\Lambda = 2d$, environ 5 fois plus importante qu'à $\Lambda = 1,5d$.

4.1.d. Expériences de diffraction

Pour obtenir plus d'informations sur les mécanismes de réorientation, nous avons mesuré la diffraction d'un faisceau sonde issu d'un laser He-Ne (633 nm) sur les réseaux inscrits dans le vert, comme dans [Khoo 98]. Comme cette longueur d'onde est en dehors de la bande d'absorption du MR, on peut utiliser une intensité relativement importante sans affecter le réseau. Le diamètre de la sonde est choisi légèrement inférieur au diamètre des faisceaux d'écriture au niveau de l'échantillon. Cette expérience est souvent appelée, de façon impropre,

"mélange à quatre ondes" dans les articles. On peut choisir la polarisation et l'angle d'incidence de la sonde indépendamment des faisceaux d'écriture et ainsi déduire des informations supplémentaires, en particulier sur l'orientation des molécules.

Avec des faisceaux d'écriture d'incidences symétriques, la sonde ne se diffracte pas, quelle que soit son incidence et sa polarisation. Cela confirme la quasi-absence de réseau inscrit dans cette configuration.

Quand l'échantillon est incliné de 45° par rapport à la bissectrice des faisceaux, la sonde ne se diffracte pas si elle est polarisée TE, ou si l'exposition est réalisée avec des faisceaux d'écriture polarisés TE. Avec des faisceaux d'écriture TM, la sonde polarisée TM est diffractée, sauf en incidence normale. La diffraction est d'autant plus forte que la direction de propagation de la sonde se rapproche de la direction des faisceaux pompe, ou de la direction perpendiculaire aux faisceaux pompe (figure 8-12). L'efficacité dans le rouge atteint alors à peu près les mêmes valeurs que l'efficacité dans le vert mesurée avec les faisceaux d'écriture.

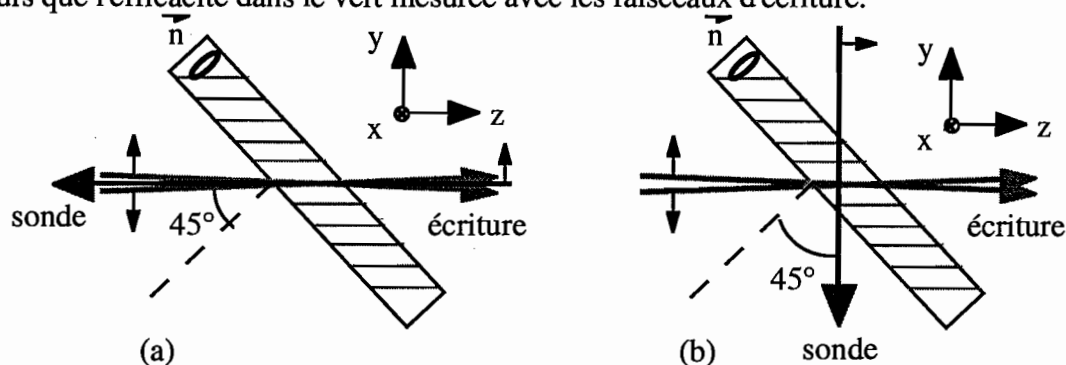


Figure 8-12 : Schéma des deux configurations où la sonde est diffractée.

Le réseau de photoisomérisation, peu efficace, n'est pas visible dans ces expériences de diffraction, qui mesurent une quantité proportionnelle au carré des variations d'indice et sont donc peu sensibles. Concernant le réseau de réorientation, les observations précédentes confirment l'hypothèse d'une rotation dans le plan (yz). Comment interpréter l'absence de diffraction lorsque la sonde est en incidence normale ?

Avec des faisceaux d'écriture d'incidences symétriques, la condition du régime de Raman-Nath serait facilement vérifiée (relation 2-43). Avec un réseau incliné, le doute subsiste sur une éventuelle sélectivité angulaire du réseau pour la lecture. Nous avons simulé numériquement les variations de l'amplitude diffractée avec l'angle d'incidence du faisceau de lecture, pour un réseau de faible efficacité et isotrope (où l'amplitude diffractée ne dépend pas de la polarisation de lecture) [Pauliat (1)]. Le réseau incliné ne s'avère pas sélectif ; cette hypothèse n'explique donc pas la chute observée de l'efficacité de lecture quand la sonde est en incidence normale. D'ailleurs, cela ne justifierait pas non plus la forte efficacité observée lorsque le faisceau de lecture est à 90° des faisceaux d'écriture. Nous pensons qu'elle provient de l'orientation des CL, pour la raison invoquée au §4.1.b. En incidence normale, la

polarisation de lecture est perpendiculaire aux molécules de CL, donc la variation d'indice varie quadratiquement avec la rotation. En revanche, quand la polarisation (TM) est inclinée par rapport l'axe moléculaire, la variation d'indice est plus importante car elle varie linéairement avec l'angle de rotation. Il est normal de retrouver la même efficacité avec une sonde inclinée positivement ou négativement par rapport à la normale. La variation d'indice doit être positive dans un cas et négative dans l'autre, mais la diffraction ne permet pas de mesurer le signe de la variation d'indice.

4.1.e. Inscriptions successives

Nous avons remarqué des phénomènes intéressants lors de la décroissance dans le noir ou la réinscription du réseau.

Après avoir inscrit un réseau en TM, on coupe les faisceaux d'écriture. Nous n'avons pas pu mesurer l'état du réseau pendant la décroissance à l'aide de la technique de décalage. En effet, pour ne pas perturber cette décroissance (l'un des réseaux a un temps de construction très court), les faisceaux de lecture doivent être atténués, et allumés aussi brièvement que possible.

On peut cependant suivre l'évolution de l'efficacité du réseau en observant la diffraction de la sonde.

A la coupure des faisceaux pompe, l'efficacité croît brusquement, puis décroît. Il semble que le réseau de photoisomérisation (négatif) disparaît brusquement, et que le réseau de réorientation des CL (positif) décroît plus lentement.

D'ailleurs, quand on rallume les faisceaux d'écriture TM sans attendre l'extinction totale du réseau de réorientation, l'efficacité chute brutalement, car le réseau de photoisomérisation réapparaît. On le voit bien avec la technique de décalage, sur le réseau d'absorption qui est essentiellement l'image du réseau de photoisomérisation (figures 8-13b et 8-13d). Le déphasage au rallumage est à nouveau de π . Ensuite, le réseau de réorientation se reconstruit. La réinscription du réseau est plus rapide que la première inscription (figure 8-13a). Nous avons également remarqué à notre grande surprise qu'une réinscription en TM faisant suite à une inscription en TE est beaucoup plus rapide qu'une première inscription en TM (figure 8-14).

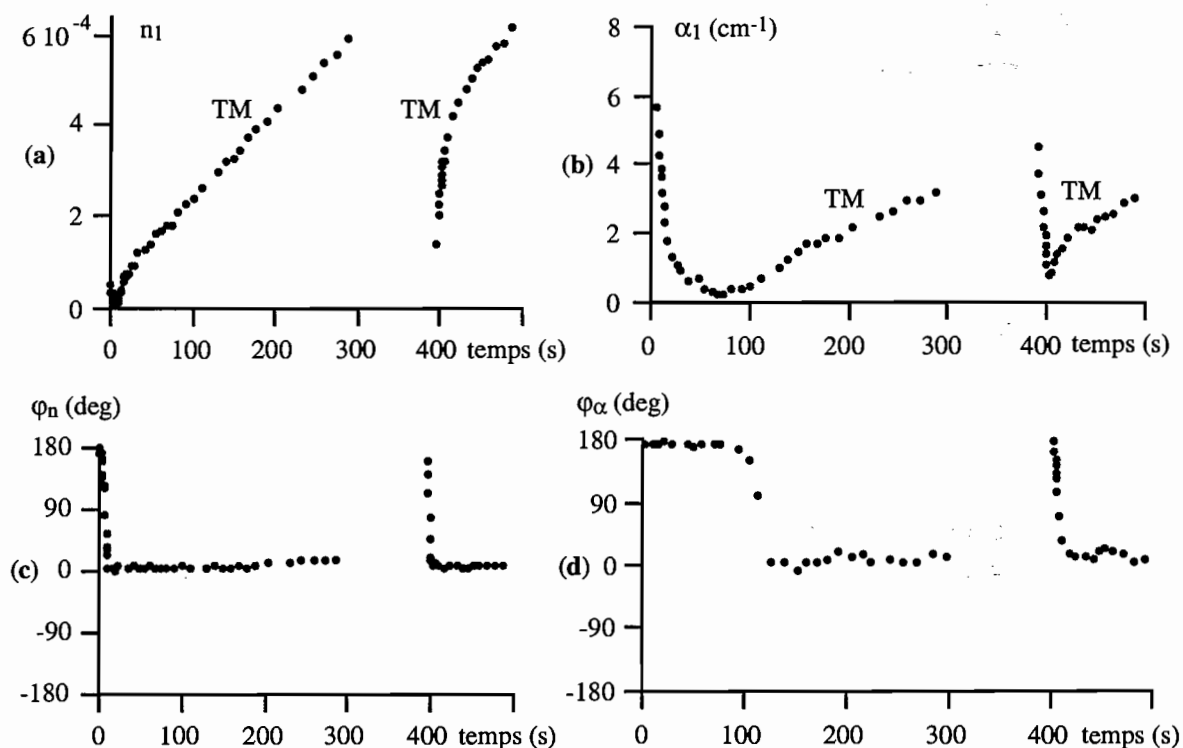


Figure 8-13 : Evolution temporelle des paramètres des réseaux. Avant 300 s : inscription en TM. Entre 300 s à 400 s : faisceaux éteints. Après 400 s : inscription en TM.

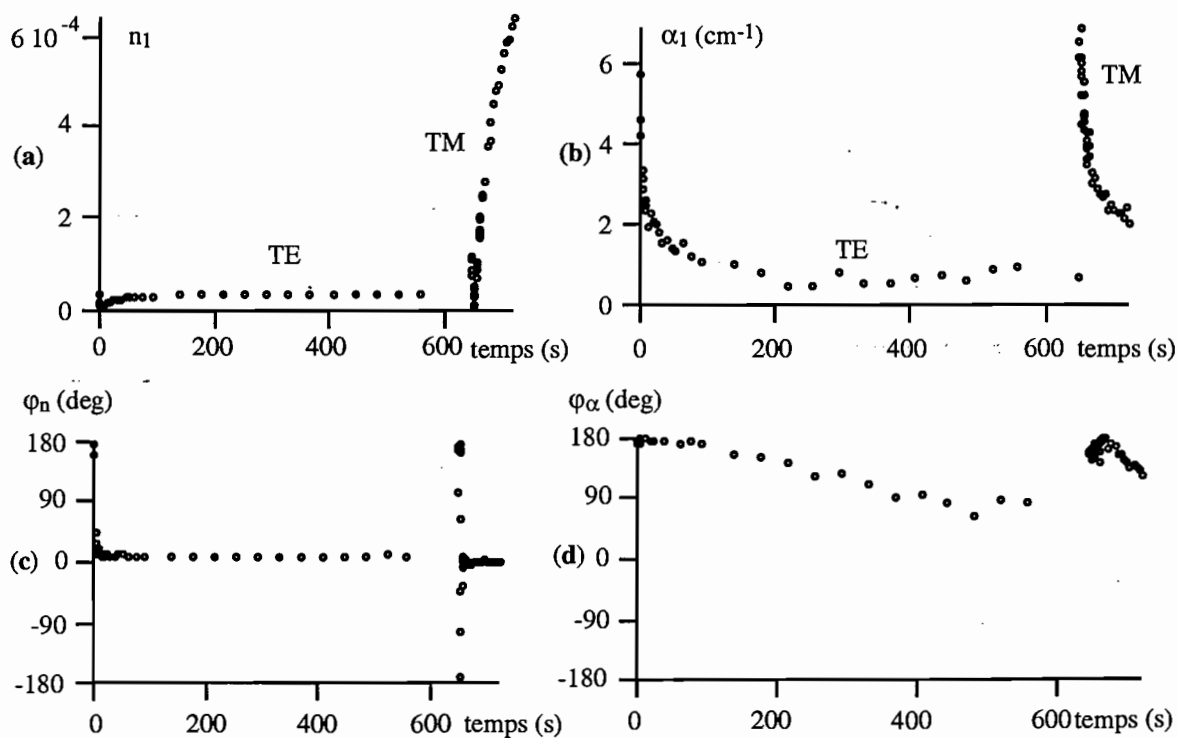


Figure 8-14 : Evolution temporelle des paramètres des réseaux. Avant 550 s : inscription en TE. Entre 550 s et 650 s : faisceaux éteints. Après 650 s : inscription en TM.

L'observation suivante n'est pas compatible avec nos interprétations.

Si la sonde est incidente de l'autre côté de la normale à l'échantillon (comme sur la figure 8-12b), les réseaux de photoisomérisation et de réorientation devraient tous deux être négatifs d'après ce qui précède (fin du §4.1.d). Par conséquent, on devrait observer une chute brutale de l'efficacité à la coupure des faisceaux, et une augmentation brutale au rallumage. Pourtant, dans cette configuration, nous avons trouvé les mêmes résultats que ci-dessus.

Nous avons aussi mesuré la cinétique de la diffraction de la sonde, toujours polarisée TM, suite à diverses opérations sur les faisceaux pompe : dans tous les cas, on commence par écrire un réseau en TM puis on laisse le réseau évoluer dans le noir. Si on rallume les deux faisceaux TE, l'efficacité augmente brusquement, plafonne puis diminue lentement. Si on rallume un seul faisceau d'intensité double, l'efficacité augmente rapidement, plafonne puis diminue lentement en TE, rapidement en TM. L'origine de ces variations n'est pas encore comprise et mérite des études complémentaires.

4.2. Réseaux inscrits sous forte illumination

Conditions expérimentales :

Matériau : cristal liquide E7 dopé par MR (environ 0,3% en poids). Epaisseur $12\ \mu\text{m}$.

Indice $n_0 = 1,537$ à $546\ \text{nm}$ [Kaczmarek].

Absorption initiale à $532\ \text{nm}$ sous incidence externe normale: $170\ \text{cm}^{-1}$ (DO 0,2).

Longueur d'onde d'écriture $\lambda = 532\ \text{nm}$ (laser Nd:YAG doublé).

Incidences symétriques, demi-angle externe $\theta = 1,1^\circ$ soit un pas $\Lambda = 14\ \mu\text{m}$.

Longueur d'onde $\lambda = 532\ \text{nm}$ (laser Nd:YAG doublé).

Puissance : $3\ \text{mW}$ par faisceau, diamètre à $1/e^2$: $0,25\ \text{mm}$, soit $6\ \text{W}/\text{cm}^2$.

Polarisations rectilignes ou circulaires.

Avec des faisceaux d'écriture plus intenses, un réseau se forme même en incidences symétriques, aussi bien en polarisation TM que TE (figure 8-15). On observe de la diffraction accompagnée d'un fond diffus qui croît avec elle. Ils disparaissent tous deux avec un faisceau de lecture de polarisation orthogonale à la polarisation d'écriture.

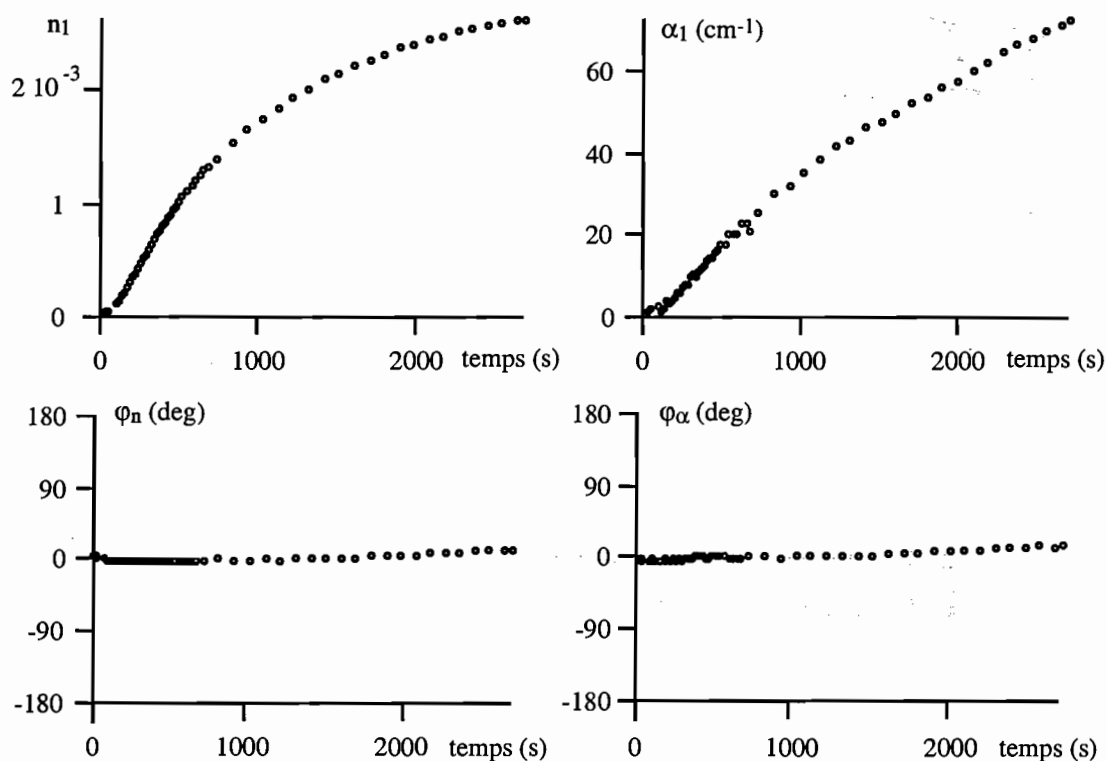


Figure 8-15 : Cinétique des paramètres du réseau inscrit en incidences symétriques sous forte illumination (6 W / cm^2). Pour cette expérience, les faisceaux d'écriture étaient polarisés TE.

Le réseau inscrit est mixte, mais la contribution à la diffraction de la modulation d'indice est plus importante que celle de la modulation d'absorption ($r \approx 4$). On est en régime de Raman-Nath, puisque $Q' \gamma \approx 0,02 \leq 1$ (relation 2-43). C'est un réseau local, et positif : $\varphi_n = \varphi_\alpha = 0$. Le temps de réponse est long : l'état stationnaire est atteint au bout d'une heure environ.

Les observations en fonction de la polarisation et le signe de la variation d'indice indiquent qu'elle provient probablement d'une réorientation des molécules de CL vers la direction de la polarisation. Comme le réseau est permanent, on peut raisonnablement penser à une modification de l'ancrage par adsorption des molécules de MR en surface [Voloschenko 95]. De même qu'au §4.1.b, on peut estimer l'angle de rotation $\delta\theta$ des CL à partir de l'efficacité de diffraction η du réseau, sachant que la polarisation est initialement perpendiculaire aux molécules. A la fin de l'expérience de la figure 8-15, on trouve $\eta = 8\%$, d'où $\delta\theta = 8^\circ$. Pour une même valeur de la rotation, le réseau est beaucoup moins efficace qu'en incidence oblique, car l'indice varie quadratiquement avec la rotation. L'ancrage homéotrope sur les deux surfaces limite très certainement la réorientation. Dans les échantillons planaires où l'une des surfaces est isotrope, la réorientation est complète ; les molécules s'alignent selon la polarisation dans le plan des surfaces [Voloschenko 95, Francescangeli 99].

Le réseau d'amplitude, de signe positif, ne peut plus correspondre au blanchiment des MR qui passent sous la forme "trans". On peut penser qu'il provient du dépôt des MR phototransformées et adsorbées en surface [Voloschenko 99], ou de la diffusion.

Les images du réseau observé au microscope entre polariseur et analyseur croisés (figure 8-16) confirment la formation de lignes neutres parallèle et perpendiculaire à la polarisation d'écriture, dans les zones irradiées. En effet, quand le polariseur et l'analyseur sont selon ces deux directions, le réseau est presque invisible (figure 8-16a). Quand ils sont tournés ensemble de 45° , le contraste de l'image est maximum (figure 8-16b). L'absence de teintes de Newton est cohérente avec une faible différence de marche entre les rayons ordinaire et extraordinaire. Sans analyseur (figure 8-17), on ne peut plus voir le réseau de phase. On voit le réseau d'amplitude, faible si le polariseur est perpendiculaire à la polarisation d'écriture (figure 8-17a), plus fort s'il est parallèle à cette polarisation (figure 8-17b). C'est donc un réseau de dichroïsme, dont les axes sont ceux du réseau de biréfringence.

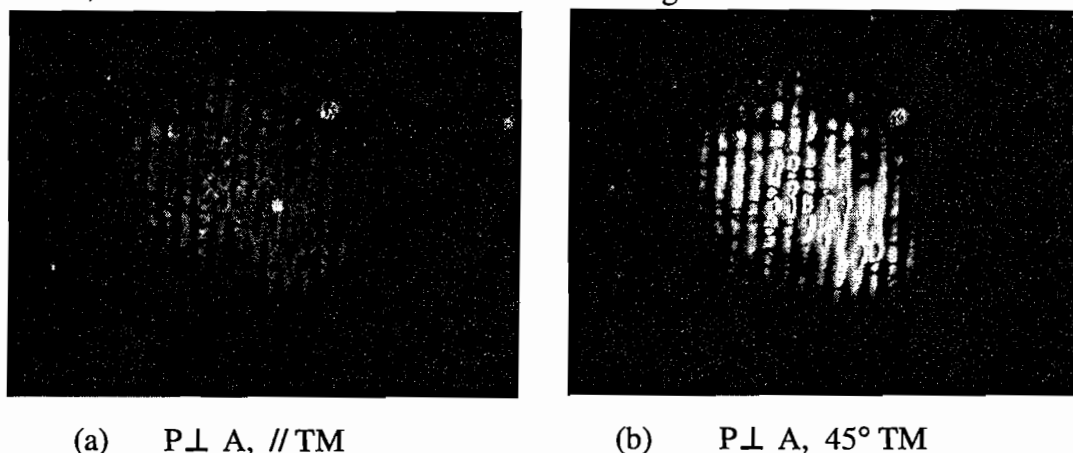


Figure 8-16 : Images de réseaux inscrits en polarisation TM, en microscopie polarisante entre polariseur P et analyseur A croisés. On voit le réseau de biréfringence.

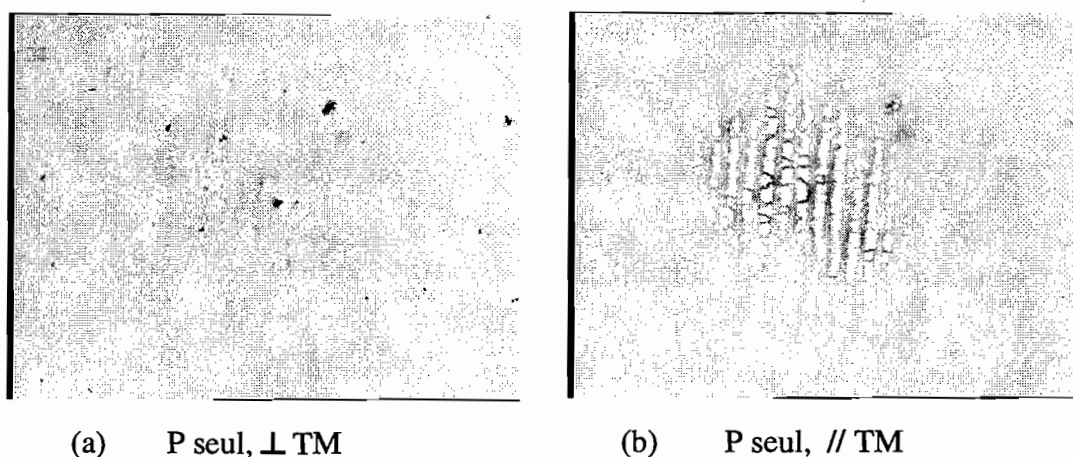


Figure 8-17 : Images de réseaux inscrits en polarisation TM, en microscopie polarisante avec un seul polariseur P devant l'échantillon. On voit le réseau de dichroïsme.

Remarque : le faible nombre de traits des réseaux inscrits (figures 8-16, 8-17) et étudiés dans ce chapitre ne pose pas de problème dans ces considérations qualitatives : le réseau est mince et les ordres diffractés sont encore bien séparés spatialement.

Nous avons aussi pu inscrire un réseau de polarisation avec des faisceaux d'écriture de polarisations circulaires orthogonales. Les molécules de CL s'alignent suivant la polarisation résultante qui est rectiligne et de direction variable le long du vecteur réseau. Par conséquent, en microscopie polarisante, la position des traits du réseau dépend de la direction du polariseur et de l'analyseur (toujours croisés). Sans analyseur, on voit aussi les traits se déplacer en tournant le polariseur, ce qui confirme le caractère dichroïque du réseau d'amplitude. Si le réseau d'amplitude n'était pas anisotrope, on verrait un fond uniforme noirci.

Conclusion

Les résultats de nos expériences d'inscription de réseaux dans des échantillons homéotropes du cristal liquide E7 dopé au "methyl red" semblent exclure la présence de l'effet photoréfractif dans ce matériau. D'une part, la technique des réseaux mobiles indique que l'effet est local, ce qui ne peut être expliqué par les modèles connus de l'effet photoréfractif. D'autre part, nous avons pu inscrire un réseau dans une configuration géométrique (figure 8-10b) où l'effet photoréfractif est a priori interdit.

Nous avons analysé les effets photoinduits par différentes techniques : spectrométrie, dispositif de décalage des réseaux, mélange à quatre ondes, microscopie polarisante.

En incidence oblique, sous illumination moyenne, nous avons ainsi pu mettre en évidence deux effets locaux réversibles : la photoisomérisation du dopant, et la réorientation des molécules de cristal liquide vers la direction de la polarisation à condition que celle-ci ait une projection non nulle sur le directeur. Cette réorientation est probablement due au couple induit par la lumière et amplifié par la présence du dopant [Janossy 92] ; c'est un effet de volume.

En incidences symétriques quasi-normales, sous forte illumination, les molécules se réorientent aussi parallèlement à la polarisation. L'effet est permanent. La réorientation est probablement initiée par un effet de surface, une modification de l'ancrage causée par l'adsorption du dopant photoisomérisé en surface [Voloschenko 95].

Ces expériences soulignent les difficultés d'interprétation rencontrées lorsqu'on cherche à connaître l'orientation des molécules de cristal liquide, surtout si elle est inhomogène. Des expériences complémentaires seraient utiles pour connaître la nature exacte des phénomènes physiques à l'origine de la réorientation :

- analyse d'échantillons conçus avec d'autres types de matériau d'alignement, qui peut agir sur les effets d'adsorption.

- analyse chimique sur une cellule désassemblée, pour confirmer directement le dépôt du "methyl red" en surface.
- détermination du seuil de Freedericksz dans ces échantillons. Il devrait être compris entre $800 \text{ mW} / \text{cm}^2$ et $6 \text{ W} / \text{cm}^2$.
- Enfin, une expérience très riche d'informations consisterait à réaliser la technique des réseaux mobiles "non dégénérée". L'idée est d'utiliser deux faisceaux de lecture différents des faisceaux d'écriture : soit une longueur d'onde différente, soit une polarisation différente. On mesurerait les quatre paramètres des réseaux à la longueur d'onde ou à la polarisation des faisceaux de lecture, même quand les faisceaux d'écriture sont éteints. En particulier, on pourrait suivre l'évolution des réseaux même pendant la décroissance des réseaux, et peut-être comprendre la cinétique de l'efficacité de diffraction mesurée dans le §4.1.e. En effet, cette technique de réseaux mobiles est plus sensible que la mesure de l'efficacité de diffraction, car elle détecte directement les variations d'indice et non leur carré, et on connaîtrait le signe de tous les réseaux sans ambiguïté.

Partie 3

Chapitre 9. Les effets électromécaniques dans les matériaux photoréfractifs : contributions théoriques

Chapitre 9 : Effets électromécaniques et optiques dans les matériaux photoréfractifs : contributions théoriques

Introduction

Les matériaux photoréfractifs organiques ont fait l'objet d'efforts de recherche importants dans la décennie 1990, et constituent encore un thème de recherche majeur dans un certain nombre de laboratoires. A l'heure actuelle, on peut raisonnablement affirmer que les mécanismes physiques impliqués ont été identifiés. L'effet photoréfractif est sans conteste à l'origine des variations d'indice photoinduites. Pour décrire correctement l'effet électro-optique dans les matériaux de faible température de transition vitreuse, il est nécessaire de prendre en compte l'orientation des chromophores sur le champ électrostatique total, somme du champ appliqué et du champ de charge d'espace photoinduit [Moerner 94 (2), annexe]. Depuis l'introduction de cet "orientational enhancement effect", les mesures ne sont plus incompatibles avec la description théorique.

Cependant, d'autres effets peuvent intervenir. Dans les cristaux photoréfractifs inorganiques, Gilles Pauliat avait auparavant mis en évidence les effets de la piézoélectricité sur l'effet photoréfractif [Pauliat 91]. Le champ de charge d'espace provoque une variation d'indice par effet électro-optique, mais aussi par effet photo-élastique, suite aux déformations induites par piézoélectricité.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes interrogés sur l'importance de l'effet photo-élastique dans les matériaux photoréfractifs organiques. D'autre part, ces matériaux se présentent sous forme de films minces de quelques dizaines à quelques centaines de microns d'épaisseur. Il est envisageable que les déformations soient alors plus importantes près des surfaces, et provoquent une partie non négligeable de l'efficacité de diffraction observée, soit sous forme d'un réseau de surface, soit sous forme d'un réseau d'indice. De tels effets de surface ont déjà été simulés ou observés dans le cas d'un cristal de BaTiO_3 semi-infini [Fogarty 95, Stepanov 98].

A partir de cette idée, notre réflexion a évolué vers une description plus générale, au niveau macroscopique, des interactions entre le champ de charge d'espace photoréfractif et les propriétés mécaniques, ainsi que les effets optiques qui en résultent, dans tous les matériaux photoréfractifs. L'analyse s'applique aussi à des matériaux non photoréfractifs qui se déformeraient sous l'action d'un champ électrostatique d'origine quelconque. Elle est valable uniquement en régime stationnaire, après l'établissement du champ de charge d'espace.

Les effets optiques modifient la permittivité diélectrique aux fréquences optiques, ce sont les effets photo-élastique et électro-optique (linéaire et quadratique). Les propriétés statiques du matériau sont mécaniques (élasticité), électriques (permittivité diélectrique), ou électromécaniques, c'est-à-dire qu'elles couplent le champ électrique aux déformations (piézoélectricité, électrostriction). La figure 9-1 [d'après Nye 85] résume les relations entre les

grandeurs mécaniques et électriques. En réalité, il existe d'autres effets (thermoélastiques et pyroélectriques [Nye 85]) reliant ces grandeurs aux grandeurs thermiques (température et entropie), mais nous n'en tenons pas compte ici.

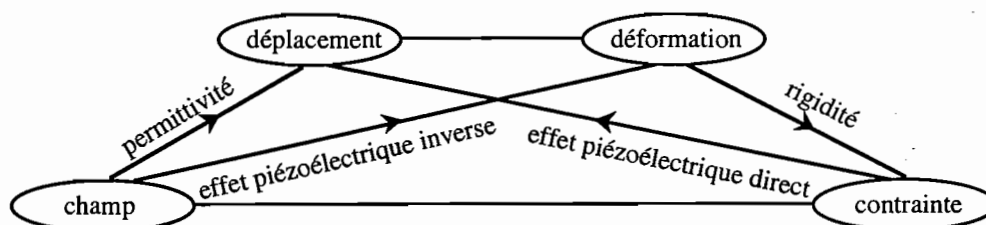


Figure 9-1 : Relations entre les grandeurs intensives et extensives, mécaniques et électriques [d'après Nye 85]

Pour mettre en place un jeu d'équations général, nous aurions pu établir une liste des différents effets. Cette approche phénoménologique est cependant risquée, car on peut facilement omettre des termes, ou au contraire les écrire plusieurs fois de façon redondante dans les équations. La méthode thermodynamique que nous avons utilisée est plus sûre. Les différents effets physiques découlent alors naturellement des calculs. Ils correspondent à différents termes dans des développements limités, que nous avons écrits à l'ordre le plus bas, suffisant pour décrire les principaux effets observés dans les matériaux non centrosymétriques et centrosymétriques.

L'analyse décrit pour la première fois les propriétés électromécaniques des matériaux photoréfractifs centrosymétriques, en particulier l'électrostriction. C'est aussi la première fois qu'une étude des effets électromécaniques dans les matériaux photoréfractifs prend en compte les forces volumiques et les couples. Les forces volumiques décrivent l'action du champ électrique sur les charges et les dipôles. À l'équilibre, des couples mécaniques compensent les couples électriques qui existent si la polarisation statique n'est pas parallèle au champ électrique. Ces couples ont été considérés dans des matériaux non photoréfractifs comme les polymères [Kuzyk 91] ou les cristaux liquides [Helfrich 69] pour déterminer l'orientation moléculaire. Parmi les matériaux photoréfractifs, les couples n'ont été analysés que dans les cristaux liquides photoréfractifs [Khoo 96 (1)]. Dans notre étude, nous établissons des conditions dans lesquelles on peut négliger les couples et les forces volumiques. Plus généralement, nous estimons l'importance relative des différents effets dans les matériaux non centrosymétriques et centrosymétriques.

1. Contraintes, déplacements et déformations

Pour fixer les idées sur les notations, nous rappelons quelques définitions des ouvrages sur la mécanique des milieux continus [Nye 85, Landau]. On trouvera dans ces mêmes ouvrages une description détaillée de l'élasticité ou de la piézoélectricité.

On considère un élément de volume infinitésimal dans un système de coordonnées (x_1, x_2, x_3) (figure 9-2). La contrainte T_{ij} ("stress" en anglais) est la force exercée dans la direction x_i sur la face normale à x_j , par les éléments de volume environnants. Les T_{ij} sont donc des forces surfaciques.

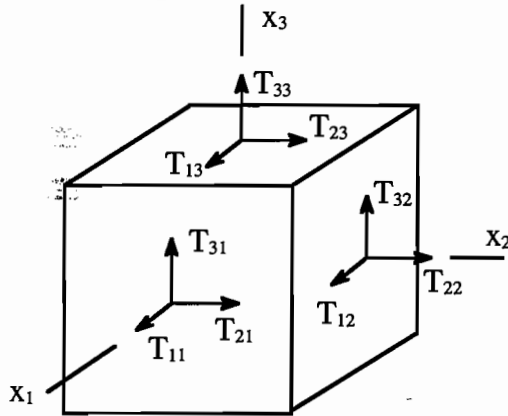


Figure 9-2 : Contraintes (a) exercées sur les faces d'un élément de volume élémentaire (d'après [Nye 85])

On définit aussi $\vec{U}$ le vecteur "déplacement" d'un point dans le matériau, consécutif à une contrainte. Considérons un élément de longueur dx_j initialement parallèle à x_j . Le matériau est déformé si les extrémités de ce segment ne se sont pas déplacées de la même quantité. Le tenseur gradient des déplacements $[u]$ a pour composantes u_{ij} , les dérivées partielles de U_i : $u_{ij} = \partial U_i / \partial x_j$. u_{ii} est l'allongement par unité de longueur parallèlement à x_i . Si $i \neq j$, u_{ij} est la rotation vers x_i d'un élément de longueur parallèle à x_j . Si $u_{ij} = u_{ji}$, la déformation est appelée cisaillement. Si $u_{ij} = -u_{ji}$, l'élément de surface a subi une rotation.

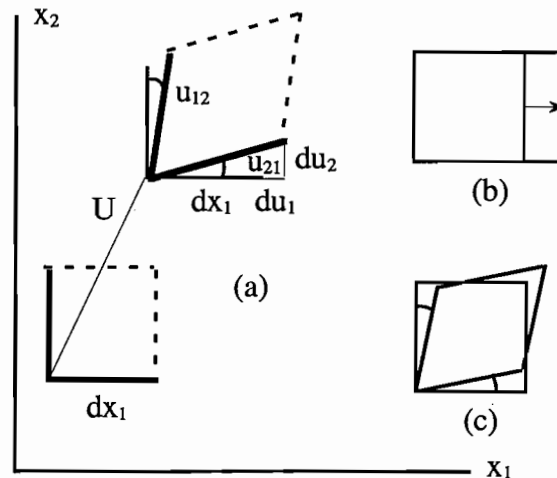


Figure 9-3 : Déplacement et déformations bidimensionnelles (a) d'éléments de longueur élémentaires, et déformations particulières : allongement pur (b), cisaillement pur (c) (d'après [Nye 85])

Le tableau 9-1 répertorie les vecteurs et tenseurs utilisés dans cette analyse, sous forme de leurs composantes. Leur définition apparaîtra dans la suite du texte.

Mécanique / Electrique		Optique	
E_i	Champ électrique statique	$E_i(\omega)$	Champ électrique optique
D_i	Déplacement électrique	$D_i(\omega)$	Déplacement optique
ϵ_{ij}^r	Permittivité diélectrique relative statique	$\epsilon_{ij}^r(\omega)$	Permittivité diélectrique relative optique
G_i	Couple électrique	η_{ij}	Imperméabilité
P_i	Polarisation permanente	$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega)$	Susceptibilité non linéaire du premier ordre
$\mathcal{P}_i$	Polarisation totale	$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega)$	Susceptibilité non linéaire du second ordre
U_i	Déplacement mécanique	r_{ijk}	Tenseur électro-optique linéaire contraint
u_{ij}	Gradient des déplacements	g_{ijkl}	Tenseur électro-optique quadratique
u_{ij}^s	Gradient des déplacements symétrique	p_{ijkl}	Tenseur photo-élastique
u_{ij}^{as}	Gradient des déplacements antisymétrique	p_{ijkl}^{rot}	Tenseur roto-optique
T_{ij}	Contrainte		
T_{ij}^s	Contrainte symétrique		
T_{ij}^{as}	Contrainte antisymétrique		
e_{ijk}	Tenseur piézoélectrique		
c_{ijkl}	Tenseur de rigidité		
a_{ijkl}	Tenseur d'électrostriction		

Tableau 9-1 : notations utilisées pour les vecteurs et tenseurs

Dans les paragraphes qui suivent, nous utilisons la notation dite de sommation d'Einstein concernant les indices répétés, à savoir : $\sum_i a_i b_i \equiv a_i b_i$ si $[a]$ et $[b]$ sont des tenseurs, de rang 1 ici. Les tenseurs sont notés entre crochets, leurs éléments sont repérés par des indices.

2. Les effets électromécaniques

Nous avons organisé cette étude de la façon suivante. On résout d'abord le problème pour les grandeurs statiques. On suppose que le matériau est soumis à un champ électrostatique de répartition spatiale quelconque. Dans un premier temps, on ne s'interroge ni sur sa valeur, ni sur son origine. A l'aide de l'équilibre des forces et des couples, on établit une relation entre ce champ électrique et les déformations qui en résultent. Par la suite, s'il s'agit d'un champ de charge d'espace photoréfractif, les déformations agissent en retour sur le champ. On obtient un

système d'équations couplées à résoudre. La solution permet ensuite d'évaluer les effets optiques.

Pour résoudre le problème électromécanique, on peut choisir plusieurs jeux de variables indépendantes [Nye 85]. Dans chaque jeu figurent une variable mécanique (déformations $[u]$ ou contraintes $[T]$) et une variable électrique (champ $\vec{E}$ ou déplacement électrique $\vec{D}$). Nous avons pris comme variables $\vec{E}$ et $[u]$. $[T]$ et $\vec{D}$ sont par conséquent des fonctions de $\vec{E}$ et $[u]$.

2.1. Les conditions d'équilibre

L'équilibre mécanique [Nye 85] se caractérise par une compensation des forces surfaciques et volumiques appliquées à un élément de volume infinitésimal. En l'occurrence, ces forces sont les actions du champ électrique $\vec{E}$ sur les charges (densité ρ) et sur la polarisation statique $\vec{\mathcal{P}}$. En décrivant cette dernière contribution par l'approximation dipolaire, on écrit la condition d'équilibre :

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + \rho E_i + \vec{\mathcal{P}} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial x_i} = 0 \quad (9-1)$$

Dans les autres études sur les effets électromécaniques dans les matériaux photoréfractifs, les forces volumiques ne sont pas prises en compte. Le tenseur des contraintes $[T]$ a une partie symétrique $[T]^s$ et une partie antisymétrique $[T]^{as}$ qui, elle non plus, n'a pas été prise en compte. A ce sujet, on consultera la dernière version [Nye 85] plutôt que la version originale de 1957 [traduction française Nye 61]. $[T]^{as}$ correspond au couple mécanique, qui compense le couple électrique $\vec{\mathcal{P}} \times \vec{E}$ ($\times$ désigne le produit vectoriel) qui existe si $\vec{E}$ n'est pas parallèle à $\vec{\mathcal{P}}$. La condition d'équilibre des couples [Nye 85] définit par conséquent $[T]^{as}$:

$$T_{ij} - T_{ji} = 2T_{ij}^{as} = \mathcal{P}_i E_j - \mathcal{P}_j E_i \quad (9-2)$$

Quant à la partie symétrique $[T]^s$, on peut la développer en série de Taylor en E_i et en u_{ij} , limitée à ses premiers termes non nuls :

$$T_{ij}^s = c_{ijkl} u_{kl} - e_{kij} E_k - 0,5 a_{ijkl} E_k E_l \quad (9-3)$$

Les coefficients des différents termes sont les dérivées partielles de T_{ij}^s par rapport à E_i et à u_{ij} , prises en $E_i = 0$ et en $u_{ij} = 0$, par exemple $c_{ijkl} = \left(\frac{\partial T_{ij}^s}{\partial u_{kl}} \right)_{E_k=0, E_l=0}$.

Le premier terme n'est jamais nul, il correspond à la rigidité du matériau (tenseur $[c]$). Pour cette raison, nous avons négligé le terme du second ordre en u_{ij} (rigidité non linéaire).

Le terme linéaire en E_i (tenseur de piézoélectricité inverse $[e]$) n'est pas nul dans les matériaux non centrosymétriques, mais il disparaît dans les matériaux centrosymétriques.

Pour ces matériaux, il est donc nécessaire de faire apparaître le terme du second ordre en E_i , l'électrostriction (tenseur $[a]$). De façon similaire, on pourrait penser à introduire un terme en $E_j u_{kl}$, mais nous verrons qu'il faut le négliger, pour une raison de compatibilité avec la relation (9-6).

Le développement (9-3) est a priori valable pour de nombreux matériaux, mais il ne décrit pas de façon adéquate certains cristaux liquides sujets à un effet dépendant des dérivées spatiales de u_{ij} , la flexoélectricité [Rudquist 97, Meyer 69].

2.2. La polarisation statique

Afin de résoudre les équations (9-1), on développe $\mathcal{P}_i$, ou D_i , par rapport à E_i et à u_{ij} . En effet, $\mathcal{P}_i$ intervient dans les forces volumiques et dans les couples $[T]^{as}$. Dans les domaines de l'acousto-optique [Sapriel 76] et dans les précédents travaux sur les effets électromécaniques dans les photoréfractifs, ce développement est limité aux termes linéaires en E_j et en u_{jk} , qui correspondent respectivement à la polarisation diélectrique, proportionnelle à la constante diélectrique statique relative $\epsilon_{ij}^{(1)}$, et à l'effet piézoélectrique direct, proportionnel à e_{ijk} . Cependant, il existe une relation thermodynamique entre $[T]$ et $\vec{D}$, qui relie les coefficients des différents effets. Cette relation permet d'affirmer que les coefficients des effets piézoélectrique inverse et direct sont les mêmes. Mais si l'on restreint le développement de $\vec{D}$ aux termes linéaires, il y a incompatibilité entre les expressions de $[T]$ et de $\vec{D}$. Nous avons justifié l'expression de $[T]$ plus haut. Compte tenu de cette expression et de la relation thermodynamique, nous allons pouvoir donner le développement correct de $\vec{D}$. Cette approche est bien connue dans le domaine de la piézoélectricité [Ljajmov 72, Beige 82].

Soit θ la température, S l'entropie et U l'énergie interne. On définit la fonction d'état $V = U - \vec{E} \cdot \vec{D}$, qui porte le nom d'"enthalpie électrique" [Meyer 69, Chizhikov 82]. Sa différentielle s'écrit :

$$dV = T_{ij} du_{ij} - D_k dE_k + \theta dS \quad (9-4)$$

En identifiant les dérivées partielles $\frac{\partial^2 V}{\partial E_k \partial u_{ij}} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{ij} \partial E_k}$, on obtient la relation :

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial E_k} = -\frac{\partial D_k}{\partial u_{ij}} \quad (9-5)$$

Pour être cohérent avec le développement de $[T]^s$ (9-3), cette relation impose d'écrire dans le développement de $\vec{D}$ non seulement les termes habituels linéaires en E_j et en u_{jk} , mais aussi d'inclure des termes supplémentaires en u_{jk} , et des termes en $E_j u_{kl}$. Il est inutile de poursuivre plus loin le développement de $\vec{D}$, car tous les effets majeurs sont à présent décrits dans nos expressions. En particulier, des termes du second ordre en u_{ij} ne représenteraient qu'une petite correction à la polarisation diélectrique qui n'est nulle dans aucun matériau. Il en résulte que les termes en rapport avec ceux-ci dans (9-3) par l'intermédiaire de (9-5) peuvent être négligés. A l'aide des définitions de $[T]^s$ (9-2) et $[T]^{as}$ (9-3), la relation thermodynamique permet donc de trouver :

$$D_i = \epsilon_0 E_i + \mathcal{P}_i = P_i + \epsilon_0 \epsilon_{ij}^{(1)} E_j + e'_{ijk} u_{jk} + a'_{klij} E_j u_{kl} \quad (9-6)$$

$$\text{où } e'_{ijk} = e_{ijk} + e_{ijk}^{rot} \text{ avec } e_{ijk}^{rot} = -0,5(P_j \delta_{ik} - P_k \delta_{ji}) \quad (9-7)$$

$$\text{et } a'_{klij} = a_{klij} + a_{klij}^{rot} \text{ avec } a_{klij}^{rot} = -0,5 \varepsilon_0 \left(\varepsilon_{ki}^{r(1)} \delta_{lj} + \varepsilon_{kj}^{r(1)} \delta_{li} - \varepsilon_{li}^{r(1)} \delta_{kj} - \varepsilon_{lj}^{r(1)} \delta_{ki} \right), \quad (9-8)$$

δ étant le symbole de Kronecker.

Commentons rapidement le développement de $\vec{D}$. P_i représente la polarisation permanente qui existe par exemple dans les cristaux ferroélectriques, les cristaux liquides ferroélectriques ou les polymères de haute température de transition vitreuse (T_g). Le terme suivant est, comme nous l'avons dit plus haut, la polarisation diélectrique. Les deux termes suivants proviennent de la relation (9-5). Il s'agit de l'effet piézoélectrique direct et de l'électrostriction, modifiés par les couples de la façon suivante.

e_{ijk} est symétrique par rapport aux deux derniers indices, de sorte qu'on peut écrire $e_{ijk}^{rot} u_{kl} = e_{ijk}^{rot} u_{kl}^{as}$. C'est l'effet piézoélectrique direct usuel. $[u^s]$ est le tenseur des déformations, partie symétrique de $[u]$.

e_{ijk}^{rot} est antisymétrique par rapport aux deux derniers indices, de sorte que $e_{ijk}^{rot} u_{kl} = e_{ijk}^{rot} u_{kl}^{as}$. Ce terme représente une polarisation additionnelle résultant d'une rotation de la polarisation permanente $\vec{P}$. $[u^{as}]$ est la partie antisymétrique de $[u]$.

a_{klij} est symétrique par rapport aux deux derniers indices, de sorte que $a_{klij} E_j u_{kl} = a_{klij} E_j u_{kl}^s$. C'est l'électrostriction directe (polarisation induite par électrostriction).

a_{klij}^{rot} est antisymétrique par rapport aux deux derniers indices, de sorte que $a_{klij}^{rot} E_j u_{kl} = a_{klij}^{rot} E_j u_{kl}^{as}$. Ce terme représente une polarisation supplémentaire.

Nous avons maintenant tous les éléments pour résoudre le problème statique. Avec l'expression de la densité des charges ρ donnée par l'équation de Poisson, les équations (9-1), (9-2), (9-3) et (9-6) combinées avec les conditions aux surfaces, forment un système d'équations qui déterminent les déformations et les contraintes en tout point du matériau en fonction du champ électrique.

3. Les effets optiques

On peut décrire tous les effets optiques en établissant une expression de la permittivité à fréquence optique. En d'autres termes, nous allons développer le déplacement électrique à fréquence optique $\vec{D}(\omega)$. Si l'on tient maintenant compte de l'énergie lumineuse dans l'expression de l'énergie interne, il faut ajouter le terme $-D_k(\omega)dE_k(\omega)$ dans la relation (9-4).

On obtient ainsi une relation thermodynamique analogue à (9-5) :

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial E_k(\omega)} = -\frac{\partial D_k(\omega)}{\partial u_{ij}} \quad (9-9)$$

Dans le développement de $\vec{D}(\omega)$ apparaît alors le terme $a'_{klij}(\omega) E_j(\omega) u_{kl}$ où $a'_{klij}(\omega)$ est donné par (9-8) à fréquence optique. C'est l'effet photo-élastique ("elasto-optic" en anglais). La valeur de ce coefficient à fréquence optique n'a pas de lien direct avec la valeur statique. La variation associée de la permittivité optique relative est :

$$\delta \varepsilon_{ij}^{r,elasto} = (a_{klij}(\omega) + a_{klij}^{rot}(\omega)) u_{kl} / \varepsilon_0 \quad (9-10)$$

C'est le seul terme relié à T_{ij} dans l'expression de $\bar{D}(\omega)$, par la relation (9-9). A fréquence optique, il n'y a pas de terme constant, ni de terme en u_{jk} . Le premier terme non nul en champ électrique, proportionnel à la permittivité optique relative linéaire $\varepsilon_{ij}^{r(1)}(\omega)$, est l'équivalent macroscopique de la polarisabilité du milieu. Par définition, le matériau est biréfringent si ce tenseur est anisotrope. Pour rendre compte des effets électro-optiques linéaire et quadratique, il faut poursuivre plus loin le développement de $\bar{D}(\omega)$:

$$\delta \varepsilon_{ij}^{r,electro} = \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_k + \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_k E_l \quad (9-11)$$

$\chi_{ijk}^{(2)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$ sont les susceptibilités non linéaires associées aux effets électro-optiques linéaire et quadratique. Le développement de $\bar{D}(\omega)$ s'écrit en conséquent :

$$D_i(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^r(\omega) E_j(\omega) = \varepsilon_0 [\varepsilon_{ij}^{r(1)}(\omega) + \delta \varepsilon_{ij}^{r,electro} + \delta \varepsilon_{ij}^{r,elasto}] E_j(\omega) \quad (9-12)$$

En principe, à partir du moment où l'on introduit ces deux effets, il faut aussi écrire dans l'expression de $\bar{D}(\omega)$ tous les autres termes du second et du troisième ordre, qui sont a priori du même ordre de grandeur. Un seul varie à la fréquence ω , c'est l'effet Kerr optique $\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega)$. On pourrait l'ajouter à (9-12) sans conséquence sur le reste de l'analyse, mais nous avons choisi de décrire les matériaux photoréfractifs où cet effet est négligeable aux intensités utilisées.

Les effets électro-optique et photo-élastique sont plus communément décrits comme des variations $[\delta \eta]$ du tenseur d'imperméabilité défini par $[\eta] = [\varepsilon^r(\omega)]^{-1}$:

$$\delta \eta_{ij} = r_{ijk} E_k + g_{ijkl} E_k E_l + p_{ijkl} u_{kl}^s + p_{ijkl}^{rot} u_{kl}^{as} \quad (9-14)$$

$[r]$ est le tenseur électro-optique Pockels dit contraint ou lié ("clamped", "strain-free"), $[g]$ est le tenseur électro-optique quadratique, $[p]$ le tenseur photo-élastique et $[p^{rot}]$ le tenseur roto-optique. Au vu des relations (9-13) et (9-14), on peut donner la correspondance entre ces tenseurs et ceux des relations (9-10) et (9-11) :

$$\begin{cases} \varepsilon_{ii}^{r(1)}(\omega) \varepsilon_{jj}^{r(1)}(\omega) r_{ijk} = -\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0), \\ \varepsilon_{ii}^{r(1)}(\omega) \varepsilon_{jj}^{r(1)}(\omega) g_{ijkl} = -\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0), \\ \varepsilon_0 \varepsilon_{ii}^{r(1)}(\omega) \varepsilon_{jj}^{r(1)}(\omega) p_{ijkl} = -a_{klij}(\omega), \\ \varepsilon_0 \varepsilon_{ii}^{r(1)}(\omega) \varepsilon_{jj}^{r(1)}(\omega) p_{ijkl}^{rot} = -a_{klij}^{rot}(\omega). \end{cases} \quad (9-15)$$

L'expression de p_{ijkl}^{rot} en fonction des éléments du tenseur de permittivité optique avait déjà été établie auparavant [Nelson 70], en calculant directement la variation d'imperméabilité causée par une rotation de l'ellipsoïde des indices. Ici, nous l'avons obtenue à partir de considérations thermodynamiques. Par ailleurs, les relations (9-15) sont valables dans n'importe quel système d'axes. En particulier, dans les axes principaux du matériau (définis par les directions des vecteurs propres du tenseur $[\varepsilon^{r(1)}(\omega)]$), on retrouve l'expression couramment utilisée en acousto-optique [Sapriel 76] :

$$p_{ijkl}^{rot} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{n_j^2} \right) - \left(\frac{1}{n_i^2} \right) \right] (\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (9-16)$$

Le tenseur roto-optique $[p^{rot}]$ a des coefficients non nuls à condition que le matériau soit biréfringent.

4. Le champ de charge d'espace

On vient d'établir une expression de la permittivité optique en fonction de $\vec{E}$ et de $[u]$. Si $\vec{E}$ est connu, on peut en déduire $[u]$ en résolvant les équations électromécaniques (9-1), (9-2), (9-3) et (9-6). Mais dans un matériau photoréfractif, le champ de charge d'espace dépend de $[u]$. En effet, les équations classiques de l'effet photoréfractif [Kukhtarev 79] qui décrivent le champ de charge d'espace font intervenir les tenseurs de permittivité diélectrique $[\epsilon_r]$ et de conductivité $[\sigma]$, eux-mêmes fonctions de $\vec{E}$ et de $[u]$. En particulier, la permittivité apparaît dans l'équation de Poisson $div \vec{D} = \rho$ avec $\vec{D} = \epsilon_0 [\epsilon_r] \vec{E}$. Par conséquent, ces deux tenseurs couplent les équations de transport de charges aux équations électromécaniques. Pour déterminer les valeurs de $\vec{E}$ et $[u]$, il faut donc résoudre les équations électromécaniques (9-1), (9-2), (9-3) et (9-6), conjointement avec les équations de transport de charges [Kukhtarev 79].

L'influence des effets électromécaniques sur le champ électrostatique a été prise en compte dans les cristaux liquides [Helfrich 69], en considérant uniquement les couples. En ce qui concerne les matériaux photoréfractifs, bien que les couples puissent en principe exister dans tous les matériaux, ils n'ont été pris en compte que dans les cristaux liquides photoréfractifs [Khoo 96 (1)]. Ils introduisent deux contributions supplémentaires dans l'expression habituelle du champ de charge d'espace, provenant de l'anisotropie des tenseurs $[\epsilon_r]$ et $[\sigma]$ (effet dit de "Carr-Helfrich"). Dans notre étude, nous prenons en compte l'anisotropie de $[\epsilon_r]$ en écrivant (9-6), mais nous négligeons l'anisotropie éventuelle de $[\sigma]$.

Il paraît bien compliqué de résoudre ces équations non linéaires couplées. Nous donnons ici une méthode pour obtenir la solution en formulant quelques hypothèses. Si (i) le milieu est infini et (ii) il est éclairé par une figure d'illumination périodique (de fréquence spatiale fondamentale $\vec{K}$), alors $\vec{E}$ et $[u]$ sont aussi périodiques. On peut les développer en série de Fourier dont les termes sont les harmoniques de la fréquence $\vec{K}$. Si (iii) la figure d'illumination est sinusoïdale et a un taux de modulation faible, les harmoniques d'ordre supérieur ou égal à 2 deviennent négligeables par rapport aux harmoniques 0 et 1. Dans ces conditions, on est en droit de linéariser les équations, comme dans le modèle classique photoréfractif [Kukhtarev 79]. Toutes les grandeurs spatialement variables peuvent être développées selon l'expression suivante :

$$Q(\vec{r}) = Q^{(0)} + 0,5 \left(Q^{(1)} \exp i \vec{K} \cdot \vec{r} + c.c \right) \quad (9-17)$$

On conservera par la suite la notation $[0]$ pour les grandeurs uniformes spatialement, et la notation $[1]$ pour les grandeurs modulées à la fréquence K .

La résolution des équations (9-1), (9-2), (9-3) et (9-6) permet d'écrire une relation linéaire entre le gradient $[u]^{(1)}$ des déplacements à la fréquence $\vec{K}$ et le champ de charge d'espace $E^{(1)}$:

$$u_{jk}^{(1)} = \alpha_{jkl} E_l^{(1)} \quad (9-18)$$

Cette méthode est similaire à celle utilisée dans le cas des cristaux photoréfractifs pour définir un tenseur de permittivité diélectrique effective $[\epsilon^{eff}]$. Ici, on considère non seulement les effets diélectrique et piézoélectrique, mais aussi l'électrostriction et les couples :

$$D_i^{(1)} = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^{eff} E_j^{(1)} = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^{(1)} E_j^{(1)} + e'_{ijk} u_{jk}^{(1)} + a'_{klij} [E_j^{(1)} u_{kl}^{(0)} + E_j^{(0)} u_{kl}^{(1)}] \quad (9-19)$$

Le tenseur de permittivité diélectrique effective est donc :

$$\epsilon_0 \epsilon_{ij}^{eff} = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^{(1)} + (e'_{ikl} \alpha_{klj} + a'_{klij} u_{kl}^{(0)} + a'_{klim} \alpha_{klj} E_m^{(0)}) \quad (9-20)$$

Pour conclure ce paragraphe, résumons le procédé à suivre pour évaluer l'influence des effets électromécaniques sur les effets optiques.

On considère un milieu infini, c'est-à-dire un domaine suffisamment loin des surfaces dans un matériau limité (puisque tout échantillon a des limites). Les limites de ce domaine restent à définir.

(i) Pour un matériau centrosymétrique (voir §6.2), on calcule le gradient des déplacements $u_{kl}^{(0)}$ en fonction de $\vec{E}^{(0)}$ à partir de la relation (9-3) et des conditions aux limites. $u_{kl}^{(0)}$ est en effet nécessaire pour calculer $[\epsilon^{eff}]$.

(ii) Quel que soit le type de matériau, on calcule $u_{kl}^{(1)}$ en fonction de $\vec{E}^{(1)}$ à l'aide des équations électromécaniques (9-1), (9-2), (9-3) et (9-6), de manière à obtenir le tenseur $[\alpha]$. Ici, il est nécessaire de faire l'hypothèse du milieu infini, car on peut penser que des harmoniques plus élevées modifient la fréquence fondamentale de $u_{kl}^{(1)}$ près des surfaces. Pour résoudre les équations, on a besoin de relations supplémentaires. Pour la résolution à la fréquence $\vec{K}$, les conditions aux limites sont remplacées par les déformations interdites (§5.2 et 6.2).

(iii) On peut maintenant calculer le tenseur $[\epsilon^{eff}]$ (9-20) et par suite la valeur du champ de charge d'espace $\vec{E}^{(1)}$, avec les équations du transport de charges.

(iv) On calcule la valeur des gradients de déplacements $u_{kl}^{(1)}$ à l'aide des expressions littérales () établies au (ii).

(v) Connaissant $\vec{E}^{(1)}$ et $u_{kl}^{(1)}$, il ne reste plus qu'à évaluer les effets électro-optique et photoélastique, par (9-10) ou (9-11).

Dans la suite, nous discutons de l'importance relative des différents effets. Selon le type de matériau, non centrosymétrique ou centrosymétrique, on peut négliger certains termes dans (9-1), (9-2), (9-3), (9-6) et (9-20). Nous donnons d'abord les équations simplifiées qui permettent d'obtenir les déformations, puis l'expression approximative du tenseur diélectrique effectif, dans l'ordre inverse du procédé indiqué ci-dessus, pour une raison de logique de

présentation des approximations. Nous montrons que les deux classes de matériaux peuvent finalement être décrits par des équations semblables.

5. Matériaux non centrosymétriques

Un matériau est non centrosymétrique si sa structure cristallographique n'admet pas de centre de symétrie (voir [Nye 85] pour déterminer les symétries cristallines centrosymétriques). Parmi les matériaux photoréfractifs, tous les cristaux sont non centrosymétriques, ainsi que les polymères organiques de haut T_g qui sont de symétrie $C_{\infty v}$.

5.1. Détermination des déformations

Dans ces matériaux, la piézoélectricité (terme du premier ordre) n'est pas nulle, donc le terme d'électrostriction (du second ordre) est en général négligeable dans (9-3) :

$$T_{ij}^s \approx c_{ijkl} u_{kl} - e_{kij} E_k \quad (9-21)$$

L'expression de la polarisation statique (9-6) peut être simplifiée :

- (i) D'une part, e_{ijk}^{rot} est de l'ordre de grandeur de P (9-7). D'autre part, on ne considère dans cette étude que de faibles gradients des déplacements $u_{kl} \ll 1$ dans la limite des déformations réversibles, de sorte que $e_{ijk}^{rot} u_{jk}$ est négligeable par rapport à P_i .
- (ii) Comme a_{ijkl}^{rot} est de l'ordre de grandeur de $\epsilon_0 \epsilon_{ij}^{r(1)}$ (9-8) et $u_{kl} \ll 1$, $a_{kij}^{rot} E_j u_{kl}$ est négligeable par rapport à $\epsilon_0 \epsilon_{ij}^{r(1)} E_j$ dans (9-6).
- (iii) Le terme de piézoélectricité directe $e_{ijk} u_{jk}$ peut aussi être négligé dans (9-6). Cette approximation est justifiée parce qu'on utilise (9-6) pour résoudre (9-1). En effet, par l'intermédiaire de $\mathcal{P}_i$, le terme $e_{ijk} u_{jk}$ issu de (9-2) introduit dans (9-1) des termes en $e_{ikl} u_{kl} E_j$, qui sont négligeables par rapport aux termes en $e_{kij} E_k$ provenant de (9-6).
- (iv) Par ailleurs, comme nous négligeons les termes en a_{ijkl} par rapport aux termes en e_{kij} dans (9-3), il en est de même dans (9-6) du fait de la relation thermodynamique (9-5).

Avec ces approximations, le déplacement électrique se réduit à :

$$D_i \approx P_i + \epsilon_0 \epsilon_{ij}^{r(1)} E_j \quad (9-22)$$

Par suite, on peut simplifier la condition d'équilibre des couples :

$$2T_{ij}^{as} = \left(P_i + \epsilon_0 (\epsilon_{ik}^{r(1)} - \delta_{ik}) E_k \right) E_j - \left(P_j + \epsilon_0 (\epsilon_{jk}^{r(1)} - \delta_{jk}) E_k \right) E_i \quad (9-23)$$

Les études antérieures des effets électromécaniques dans les matériaux photoréfractifs ne prennent pas en compte les forces volumiques. Cette omission a-t-elle des conséquences ? Pour le savoir, il faut évaluer ces forces et les comparer aux forces surfaciques à la fréquence spatiale K . Pour cette comparaison, on considèrera seulement des ordres de grandeur, et on notera X la valeur typique des coefficients non nuls d'un tenseur $[X]$.

L'action du champ électrique sur la polarisation statique et celles des couples ont le même ordre de grandeur dans (9-1) :

$$\left(\vec{\mathcal{P}} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial x} \right)^{(1)} = \vec{\mathcal{P}}^{(0)} \cdot \frac{\partial \vec{E}^{(1)}}{\partial x} \approx \frac{\partial T^{as}}{\partial x} \approx K E^{(1)} \left(P + \varepsilon_0 (\varepsilon^{(1)} - 1) E^{(0)} \right) \quad (9-24)$$

Il faut comparer cette expression aux dérivées spatiales de T^s , par exemple :

$$e \frac{\partial E}{\partial x} \approx K E^{(1)} e \quad (9-25)$$

Les couples et les forces volumiques $\vec{\mathcal{P}} \cdot \partial \vec{E} / \partial x$ sont donc négligeables dans (9-1) à condition que :

$$P \ll |e| \text{ et } \varepsilon_0 \varepsilon^{(1)} E^{(0)} \ll |e| \quad (9-26)$$

Nous allons à présent estimer l'action ρE du champ électrique sur les charges, à partir de l'équation de Poisson $\text{div} \vec{D} = \rho$. On peut écrire $(\rho E)^{(1)} = \rho^{(1)} E^{(0)}$ en l'absence de charges libres en volume, d'où :

$$(\rho E)^{(1)} \approx K E^{(1)} E^{(0)} \varepsilon_0 \varepsilon^{r\text{eff}} \text{ avec } \varepsilon^{r\text{eff}} = \left(\frac{\vec{K}}{K} \right)^t [\varepsilon^{r\text{eff}}] \left(\frac{\vec{K}}{K} \right) \quad (9-27)$$

$[\varepsilon^{r\text{eff}}]$ est le tenseur diélectrique effectif (§5.2). Si l'on compare cette force à la contribution (9-24) de la piézoélectricité, on trouve que ρE est négligeable à condition que :

$$\varepsilon_0 \varepsilon^{r\text{eff}} E^{(0)} \ll |e| \quad (9-28)$$

Finalement, on peut négliger les couples et les forces volumiques dans (9-1) si les deux conditions (9-26) et (9-28) sont satisfaites. Comme $\varepsilon^{r\text{eff}}$ est généralement du même ordre de grandeur que $\varepsilon^{(1)}$, la condition (9-28) est souvent incluse dans (9-26). Si ces conditions ne sont pas vérifiées, on ne peut négliger les couples et les forces volumiques. Il faut cependant garder à l'esprit que cette analyse n'a pas d'intérêt si l'effet piézoélectrique lui-même a une influence négligeable à la fois sur le tenseur diélectrique statique et sur le tenseur électro-optique. Un moyen de le voir expérimentalement est de mesurer les tenseurs diélectrique et électro-optique libres ("unclamped") ou contraints ("clamped"). Si les valeurs sont très proches dans les deux cas, l'effet piézoélectrique intervient très peu et il est inutile de résoudre les équations électromécaniques.

BaTiO₃ (symétrie 4mm) est un exemple de cristal inorganique ferroélectrique satisfaisant aux conditions (9-26) et (9-28), pour des champs électriques usuels de quelques kV/cm (voir les éléments des tenseurs dans le tableau 9-2). Dans le cristal non ferroélectrique Bi₁₂TiO₂₀ (BTO), les couples et les forces volumiques sont aussi négligeables (tableau 9-2).

Nous avons aussi trouvé $P \ll |e|$ dans un cristal liquide ferroélectrique non photoréfractif [Pikin 98], la polarisation ne représente en effet que 10% à 20% du module piézoélectrique ($1,5 \cdot 10^{-4} \text{ C/m}^2$). En supposant que $\varepsilon^{(1)} \approx 3$, avec un champ électrique $E^{(0)}$ de quelques 10^5 V/m comme dans [Pikin 98], on a aussi $\varepsilon_0 \varepsilon^{(1)} E^{(0)} \ll |e|$. La condition (9-26) est donc aussi vérifiée dans ce matériau.

BaTiO₃

Tenseur diélectrique contraint :	$\epsilon_{11}^{r(1)} = 2180, \epsilon_{33}^{r(1)} = 56$	[Zgonik 94]
Tenseur de rigidité ($10^{10} N / m^2$) :	$c_{11} = 22,2, c_{13} = 11,1, c_{33} = 15,1, c_{55} = 6,1$	[Zgonik 94]
Tenseur de piézoélectricité (C / m^2) :	$e_{15} = 34,2, e_{31} = -0,7, e_{33} = 6,7$	[Zgonik 94]
Polarisation spontanée (C / m^2) :	$P_3 = 0,28$	[Cudney 93]
Tenseur électro-optique contraint (pm / V) :	$r_{13} = 10,2, r_{33} = 40,6, r_{51} = 730 \text{ à } 633 \text{ nm}$	[Zgonik 94]
Tenseur photo-élastique :	$p_{13} = 0,2, p_{33} = 0,77, p_{55} = 1$	[Zgonik 94]

Bi₁₂TiO₂₀

Tenseur diélectrique contraint :	$\epsilon_{11}^{r(1)} = 47$	[Fox 75]
Tenseur de rigidité ($10^{10} N / m^2$) :	$c_{11} = 13,7, c_{12} = 2,8, c_{33} = 14,8, c_{44} = 2,6$	[Stepanov 87]
Tenseur de piézoélectricité (C / m^2) :	$e_{14} = 1,1$	[Stepanov 87]
Tenseur électro-optique contraint (pm / V) :	$r_{41} = 4,75$	[Stepanov 87]

Tableau 9-2 : Valeurs numériques des paramètres utilisés dans BaTiO₃ et Bi₁₂TiO₂₀
(en notations contractées [Nye 85])

L'omission des couples et des forces volumiques dans les précédentes analyses des effets électromécaniques dans les cristaux inorganiques photoréfractifs se trouve ainsi justifiée a posteriori. Seule une étude complète comprenant l'évaluation des ordres de grandeur des effets pouvait le faire. Nous n'avons pas trouvé de matériau non centrosymétrique dans lesquels il faudrait prendre en compte les couples et les forces volumiques. Il est vrai, cependant, qu'on ne trouve pas toujours facilement les valeurs des paramètres des matériaux.

Au niveau des effets optiques, l'effet électro-optique quadratique est négligeable par rapport à l'effet électro-optique linéaire dans l'expression de $D_i(\omega)$ (9-12). Seuls subsistent les effets électro-optique Pockels, photo-élastique et roto-optique :

$$D_i(\omega) = \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0) E_j(\omega) E_k + a'_{kij}(\omega) E_j(\omega) u_{kl} \quad (9-29)$$

$$\text{soit } \delta \eta_{ij} = r_{ijk} E_k + p'_{ijkl} u_{kl} \quad (9-30)$$

5.2. Détermination du champ de charge d'espace

Le champ de charge d'espace est la solution des équations de transport de charges, qui font intervenir le tenseur diélectrique effectif $[\epsilon^{r\text{eff}}]$. Pour des matériaux non centrosymétriques, on peut simplifier son expression (9-20). (9-20) est issue de la relation (9-19), dans laquelle on ne peut plus formuler les approximations (i), car P_i n'intervient pas dans (9-19), et (iii), car le but n'est pas de résoudre les équations (9-1). En revanche, les termes en a_{klij}^{rot} et en a_{ijkl} sont toujours négligeables dans (9-6) et par suite dans (9-19) et (9-20). On obtient :

$$\epsilon_0 \epsilon_{ij}^{r\text{eff}} \approx \epsilon_0 \epsilon_{ij}^{r(1)} + e'_{ikl} \alpha_{klj} \quad (9-31)$$

(9-31) diffère des expressions établies dans les recherches antérieures [Pauliat 91, Günter 91] par le terme $e_{ikl}^{rot} \alpha_{klj}$, qui existe seulement dans les matériaux ferroélectriques, définis par $P \neq 0$. Comme les coefficients e_{ikl}^{rot} sont du même ordre de grandeur que P (9-7), le terme $e_{ikl}^{rot} \alpha_{klj}$ peut être négligé dans (9-31) si $P \ll |e_{ijk}|$. C'est bien le cas dans BaTiO_3 : en calculant le terme $e_{ikl}^{rot} \alpha_{klj}$, on voit qu'il est négligeable devant $e_{ikl} \alpha_{klj}$ à condition que $P \ll e_{15}$, ce qui est bien vérifié (voir tableau 9-2). Pour établir cette comparaison, il est inutile d'explicitier α_{klj} . Comme autre exemple, dans le cristal liquide ferroélectrique mentionné plus haut [Pikin 98], nous avons trouvé que $e_{ikl}^{rot} \alpha_{klj}$ reste encore relativement faible devant $e_{ikl} \alpha_{klj}$, puisque $P < |e|$.

Nous allons maintenant donner l'ordre de grandeur des coefficients α_{klj} . Il faut résoudre les équations électromécaniques simplifiées comme au §5.1. Pour des matériaux non centrosymétriques, nous rappelons ici la procédure exposée dans [Pauliat 91]. En milieu infini, on ne peut pas écrire de conditions aux limites. En revanche, le problème est simplifié par l'invariance par translation selon les deux directions perpendiculaires au champ de charge d'espace (orienté selon z par exemple). En particulier, u_{ij} ne dépend que de z . Le déplacement $U_i = \int u_{i1} dx + \int u_{i2} dy + \int u_{i3} dz$ diverge à cause des deux premiers termes, sauf si $u_{i1} = u_{i2} = 0$. u_{i1} et u_{i2} sont des déformations interdites. Cela réduit le nombre de coefficients du tenseur $[u]$ à déterminer. On considère ensuite l'équation d'équilibre $\partial T_{ij} / \partial x_j = 0$, en l'absence de forces volumiques et de couples. Comme T_{ij} ne dépend que de z , on a $\partial T_{i1} / \partial x = \partial T_{i2} / \partial y = 0$ et par suite, $\partial T_{i3} / \partial z = 0$, doù $T_{i3} = 0$. En utilisant (9-21), on obtient alors l'expression des coefficients u_{ij} non nuls :

$$u \approx \frac{eE^{(1)}}{c} \quad \text{soit } \alpha \approx \frac{e}{c} \quad (9-32)$$

A titre d'exemple, en appliquant ce raisonnement dans BaTiO_3 infini avec un champ $E^{(1)}$ selon z , on calcule la seule déformation non nulle $u_{33} \approx e_{33} E^{(1)} / c_{33}$, d'où $\epsilon_{33}^{reff} = \epsilon_{33}^{(1)} + e_{33}^2 / \epsilon_0 c_{33} = 56 + 34 = 90$ (+61% par rapport au coefficient "lié" $\epsilon_{33}^{(1)}$). L'effet photo-élastique ajoute une contribution $p_{13} e_{33} / c_{33} = 8,9 \text{ pm} / \text{V}$ (+87%) au coefficient électro-optique "lié" $r_{13} = 10,2 \text{ pm} / \text{V}$ (tableau 9-2), et une contribution $p_{33} e_{33} / c_{33} = 34,1 \text{ pm} / \text{V}$ (+84%) à $r_{33} = 40,6 \text{ pm} / \text{V}$.

Un champ $E^{(1)}$ selon x provoque en milieu infini la déformation $u_{31} \approx e_{15} E^{(1)} / c_{55}$, d'où $\epsilon_{11}^{reff} = \epsilon_{11}^{(1)} + e_{15}^2 / \epsilon_0 c_{55} = 2180 + 2179 = 4359$ (+100% par rapport à $\epsilon_{11}^{(1)}$). L'effet photo-élastique ajoute une contribution $p_{55} e_{15} / c_{55} = 561 \text{ pm} / \text{V}$ (+77%) au coefficient électro-optique "lié" $r_{13} = 730 \text{ pm} / \text{V}$.

C'est seulement dans le cas où la condition (9-26) n'est pas vérifiée (forces volumiques et couples non négligeables) que le champ appliqué $E^{(0)}$ intervient dans les effets

électromécaniques pour des matériaux non centrosymétriques. Une démarche similaire conduit alors à :

$$u \approx \frac{e + P + \varepsilon_0 \varepsilon^{r(1)} E^{(0)}}{c} E^{(1)} \quad \text{soit} \quad \alpha \approx \frac{e + P + \varepsilon_0 \varepsilon^{r(1)} E^{(0)}}{c} \quad (9-33)$$

6. Matériaux centrosymétriques

Dans les matériaux centrosymétriques tels que les polymères de bas T_g , les tenseurs électro-optique Pockels, piézoélectrique $[e]$ et $[e^{rot}]$, et la polarisation permanente sont nuls. En particulier, les effets optiques (électro-optique quadratique, photo-élastique et roto-optique) sont décrits par :

$$D_i(\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, 0) E_j(\omega) E_k E_l + a'_{kij}(\omega) E_j(\omega) u_{kl} \quad (9-34)$$

$$\text{soit} \quad \delta \eta_{ij} = g_{ijkl} E_k E_l + p'_{ijkl} u_{kl} \quad (9-35)$$

6.1. Détermination des déformations

En l'absence de piézoélectricité, les contraintes symétriques se réduisent à :

$$T_{ij}^s \approx c_{ijkl} u_{kl} - 0,5 a_{ijkl} E_k E_l \quad (9-36)$$

En vue de résoudre les équations (9-1), on simplifie la relation (9-6) en négligeant le terme en a_{ijkl}^{rot} comme au §5.1. Quant au terme en a_{ijkl} , on le néglige aussi, car il introduit dans les équations (9-1) le terme $a_{klij} E_j u_{kl} E_m$, négligeable par rapport au terme $0,5 a_{klij} E_j E_m$, provenant de T_{ij}^s . On aboutit à :

$$D_i \approx \varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^{r(1)} E_j \quad (9-37)$$

Les couples se réduisent donc à :

$$2T_{ij}^{as} = \varepsilon_0 (\varepsilon_{ik}^{r(1)} - \delta_{ik}) E_k E_j - \varepsilon_0 (\varepsilon_{jk}^{r(1)} - \delta_{jk}) E_k E_i \quad (9-38)$$

On peut ensuite écrire les équations électromécaniques ainsi simplifiées à la fréquence spatiale K . Rappelons que l'étude est menée dans le cas où les fréquences spatiales d'ordre strictement supérieur à 2 sont négligées. Pour les matériaux centrosymétriques, cela signifie que le champ électrique appliqué doit être très grand devant le champ de charge d'espace, soit $E^{(0)} \gg E^{(1)}$. Les équations obtenues sont formellement identiques à celles des matériaux non centrosymétriques, en définissant les tenseurs équivalents e_{ijk}^{eq} , $\chi_{ijk}^{(2)eq}$ et r_{ijk}^{eq} à la place de e_{ijk} , $\chi_{ijk}^{(2)}$ et r_{ijk} :

$$\begin{cases} e_{ijk}^{eq} \equiv a_{jkil} E_l^{(0)}, \\ \chi_{ijk}^{(2)eq}(-\omega; \omega, 0) \equiv 2 \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) E_l^{(0)} \quad \text{ou} \quad r_{ijk}^{eq} \equiv 2 g_{ijkl} E_l^{(0)}. \end{cases} \quad (9-39)$$

A l'aide de ces tenseurs équivalents, on peut discuter de l'importance des couples et des forces volumiques de la même manière qu'au paragraphe 5.2. La condition (9-26) se réduit à :

$$\varepsilon_0 \varepsilon^{r(1)} \ll |a| \quad (9-40)$$

Pour les matériaux centrosymétriques photoréfractifs, il est beaucoup plus difficile de trouver des valeurs numériques des tenseurs $[\varepsilon^{(1)}]$ et $[a]$ simultanément. Nous pensons néanmoins que cette condition (9-40) est loin d'être toujours vérifiée. En effet, dans l'exemple d'un matériau isotrope, la relation de Lorenz-Lorentz donne $\varepsilon_0 \varepsilon^{(1)} \approx |a|$ [El Osman 99].

A titre d'exemple, nous calculons les tenseurs équivalents d'un milieu isotrope. $[e^{eq}]$ est un tenseur de rang 3, symétrique par rapport aux deux derniers indices, comme un tenseur de piézoélectricité. Si l'on choisit le champ $\vec{E}^{(0)}$ orienté selon l'axe z , on calcule à partir de (9-39) :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15}^{eq} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15}^{eq} & 0 & 0 \\ e_{31}^{eq} & e_{31}^{eq} & e_{33}^{eq} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} e_{15}^{eq} = 0,5(a_{33} - a_{13})E^{(0)} \\ e_{31}^{eq} = a_{13}E^{(0)} \\ e_{33}^{eq} = a_{33}E^{(0)} \end{cases} \quad (9-41)$$

En utilisant (9-39) et la symétrie de Kleinmann, on calcule le tenseur Pockels équivalent $[r^{eq}]$:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13}^{eq} \\ 0 & 0 & r_{13}^{eq} \\ 0 & 0 & 3r_{13}^{eq} \\ 0 & r_{13}^{eq} & 0 \\ r_{13}^{eq} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad r_{13}^{eq} = 2g_{13}E^{(0)}, \quad g_{13} \text{ étant défini par (9-15).} \quad (9-42)$$

On retrouve le tenseur d'un milieu de symétrie $C_{\infty v}$ avec la symétrie de Kleinmann.

6.2. Détermination du champ de charge d'espace

Le tenseur de permittivité statique est simplifié en négligeant les termes proportionnels à a_{klij}^{rot} comme au §5.2 :

$$\varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^{eff} \approx \varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^{(1)} + (a_{klij} u_{kl}^{(0)} + a_{klim} \alpha_{klj} E_m^{(0)}) \quad (9-43)$$

Pour calculer $u_{kl}^{(0)}$, on utilise simplement la relation (9-36) à l'ordre 0. Les contraintes uniformes $T_{ij}^{(0)}$ sont déterminées par les conditions aux limites. Si l'échantillon est contraint, la solution est triviale, $u_{kl}^{(0)} = 0$. Si l'échantillon est libre, $T_{ij}^{(0)} = 0$ sauf dans la direction perpendiculaire aux électrodes, à cause de la force d'attraction des électrodes :

$$T^{elec} = 0,5 \varepsilon_0 \varepsilon^{(1)} (E^{(0)})^2 \quad (9-44)$$

Cette force porte le nom de "Maxwell stress" en anglais (voir par exemple [Zhang 97]). Elle est cependant négligeable par rapport à l'électrostriction si :

$$|T^{elec}| \ll |a(E^{(0)})^2|, \quad (9-45)$$

qui n'est rien d'autre que la condition (9-40). Si elle est vérifiée, on trouve $u^{(0)} \approx a(E^{(0)})^2 / 2c$. Plus directement [Pauliat 91], on peut aussi déterminer $u_{kl}^{(0)}$ en utilisant $u_{ij} = d_{ijk} E_k$ [Nye 85], mais cette relation suppose que les variables indépendantes sont T_{ij} et E_i .

Le tenseur $[\alpha]$ est déterminé de la même façon qu'au §5.2. Il donne l'ordre de grandeur des gradients de déplacements en milieu infini :

$$u \approx \frac{a + \varepsilon_0 \varepsilon^{r(1)}}{c} E^{(0)} E^{(1)} \quad \text{soit} \quad \alpha \approx \frac{a + \varepsilon_0 \varepsilon^{r(1)}}{c} E^{(0)} \quad (9-46)$$

Le terme $\varepsilon_0 \varepsilon^{r(1)}$ peut être omis si les couples et les forces volumiques sont négligeables.

6.3. Considérations qualitatives sur les photoréfractifs organiques de bas T_g

Sans champ électrique appliqué, ces matériaux sont amorphes et donc isotropes. Leurs propriétés intrinsèques sont l'électrostriction et l'effet électro-optique quadratique. Une figure d'illumination à la fréquence K n'inscrit qu'un réseau à la fréquence $2K$. Comme nous venons de le voir, l'application d'un champ uniforme leur confère la symétrie $C_{\infty v}$. On peut alors les considérer comme des matériaux non centrosymétriques, présentant les effets piézoélectrique et électro-optique Pockels.

Comme ces matériaux sont plus mous à température ambiante que leurs homologues de haut T_g , on peut penser qu'ils sont sujets à des déformations éventuellement importantes, qui entraînent des variations d'indice photo-élastiques. Jusqu'ici, nous avons toujours considéré les matériaux d'un point de vue macroscopique, mais on peut ici prévoir des comportements différents suivant le type de lien entre les chromophores et la matrice hôte.

Si le polymère est dopé par des chromophores libres de tourner, ceux-ci vont s'aligner sur le champ électrique total, somme du champ appliqué et du champ de charge d'espace [Moerner 94]. Dans ce cas, l'effet principal est la polarisation induite (tenseur $[\varepsilon^{r(1)}]$), mais les déformations sont négligeables (faibles valeurs des coefficients du rapport a/c). Il n'y a pas lieu de se préoccuper des effets électromécaniques pour expliquer les variations d'indice.

Un second cas de figure est celui d'un polymère dopé par des chromophores qui peuvent entraîner la matrice dans une rotation, du fait d'un encombrement stérique important par exemple. Le polymère peut aussi être greffé par les chromophores. Le champ électrique est alors à l'origine de plusieurs effets : une polarisation induite par la rotation des dipôles associés aux chromophores, et les déformations de la matrice entraînée (effet d'électrostriction, valeurs du rapport a/c plus fortes).

Dans ce cas, si le matériau est relativement rigide, les chromophores ne parviennent pas à s'aligner sur le champ total, ce qui génère des couples électriques compensés à l'équilibre par des couples mécaniques de rappel. Au contraire, si le matériau est très souple, l'alignement est meilleur, et les couples pratiquement nuls à l'équilibre. Cela simplifie notablement les équations puisque les contraintes se réduisent à $[T]^s$.

Dans ces matériaux, il faut peut-être attribuer une partie des variations d'indice à l'effet photo-élastique résultant des déformations causées par l'électrostriction, au lieu du seul effet électro-optique. Il est vraisemblablement impossible de distinguer les contributions électro-optique et photo-élastique dans la modulation d'indice résultante, puisqu'elles ont le même déphasage par rapport aux franges et la même cinétique, celle du champ de charge d'espace. Un effet d'électrostriction a d'ailleurs été mis en évidence récemment [Wang 99] dans DMNPAA:PVK:TNF:ECZ, de composition similaire au premier polymère d'efficacité 100% [Meerholz 94]. Une coupure du champ électrique appliqué après l'inscription d'un réseau provoque une dilatation de l'échantillon, et par suite un mouvement du réseau indépendant du signe du champ, visible dans une expérience de couplage à deux ondes. Cette référence fournit un coefficient d'électrostriction, mais malheureusement, il nous manque les valeurs des coefficients $\epsilon_{ij}^{r(1)}$ et c_{ijkl} pour analyser correctement les effets électromécaniques dans ce matériau. Il serait hasardeux de considérer ceux de la matrice hôte en PVK, car les dopants occupent 60% du poids de ce matériau.

7. Effets de surface

Dans les paragraphes précédents, nous avons donné une méthode pour résoudre en milieu infini le système d'équations couplées électromécaniques et de transport de charges, et nous avons évalué l'ordre de grandeur des solutions.

Que se passe-t-il près des surfaces ? Avec une figure d'illumination sinusoïdale, l'invariance par translation n'existe plus que dans une seule direction, parallèle aux traits du réseau. Davantage de déformations sont autorisées que dans le milieu infini. Pour résoudre les équations, il faut des relations supplémentaires, ce sont les conditions aux limites.

Supposons par exemple que les traits du réseau soient parallèles à x_2 et la surface perpendiculaire à x_3 . Pour une surface libre ("stress-free" ou sans contrainte), les forces exercées sur un élément de surface sont nulles, donc $T_{13} = T_{33} = 0$. Pour une surface contrainte ("strain-free" ou sans déformation), les points de la surface ne se déplacent pas, donc $U_1 = U_3 = 0$ en tout point de la surface (x_1 quelconque, x_3 sur la surface), c'est-à-dire $u_{11} = u_{31} = 0$. On notera qu'il n'est pas toujours évident de dire si une surface est contrainte ou pas, car la nature et donc la force des liaisons chimiques à l'interface dépend des matériaux situés de part et d'autre. Par ailleurs, il existe d'autres conditions aux limites, par exemple une tension constante entre deux surfaces sur lesquelles sont déposées des électrodes.

Près des surfaces, le tenseur $[\alpha]$ (9-18) dépend des coordonnées spatiales, et il n'est plus possible d'en donner une expression analytique. On ne peut donc plus suivre le procédé du §4 pour résoudre le problème. En principe, il faut résoudre simultanément toutes les équations pour déterminer $[u]$ et $\vec{E}$, ce qui constitue un problème difficile.

Une approche courante en physique consiste à étudier séparément chacun des effets. Lorsque plusieurs grandeurs varient en même temps, on peut essayer de décrire les

phénomènes observés si une seule de ces grandeurs est variable et les autres sont fixées par la pensée, et on évalue ainsi tour à tour le rôle de toutes les variables. On obtient alors un ordre de grandeur des différents effets. Bien entendu, cette méthode est valable si le couplage entre tous les effets est limité. Dans notre problème, on peut traiter de cette façon deux types d'effets de bord.

D'une part, on peut supposer que le champ électrique près des surfaces est égal à sa valeur en milieu infini, et calculer les déformations près des surfaces à l'aide des équations électromécaniques, compte tenu des conditions aux limites.

D'autre part, on peut omettre l'existence des déformations et calculer avec les équations de transport de charges le champ électrique en tout point, compte tenu des conditions aux limites.

7.1. Déformations de surface

Nous n'avons trouvé qu'une seule référence [Fogarty 95] traitant des équations électromécaniques dans un matériau limité par des surfaces, en l'occurrence un échantillon de BaTiO_3 (symétrie 4mm) semi-infini coupé selon le plan [100], avec un champ de charge d'espace $E_1 = 100 \text{ V/cm}$ selon [001], de pas $\Lambda = 40 \mu\text{m}$, et sans champ appliqué. Dans une zone d'épaisseur avoisinant Λ , les déplacements de matière, de l'ordre de 10^{-11} m , sont 5 fois plus importants que dans le volume du matériau. Les variations d'indice extraordinaire (resp. ordinaire) photo-élastique et électro-optique sont dans un rapport 3 (resp. -1).

Dans BTO:Fe (symétrie 23) ont été observés des réseaux de surface induits par piézoélectricité, suite à l'établissement d'un champ de charge d'espace photoréfractif [Stepanov 98]. Nous avons simulé numériquement ces réseaux de surface, en négligeant les couples et les forces volumiques (cette simulation aurait donc pu être réalisée en utilisant la formulation antérieure à notre analyse théorique).

Les calculs sont compliqués par la coupe du cristal : la surface est normale à l'axe [110] (figure 9-3a). Le champ électrique appliqué $E_0 = 10,7 \text{ kV/cm}$ et le champ de charge d'espace E_1 , supposé égal à E_0 , sont tous deux selon [001]. Le pas du réseau est $\Lambda = 100 \mu\text{m}$. Nous avons utilisé les paramètres de BTO non dopé (tableau 9-1).

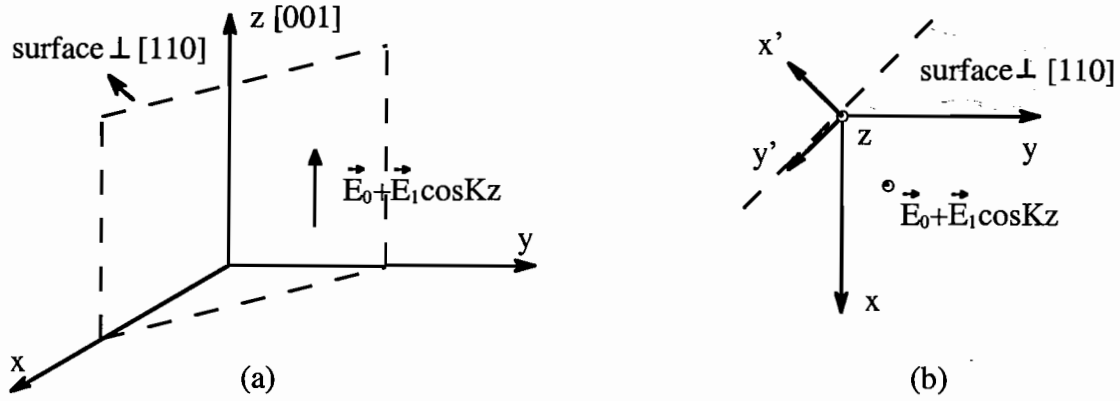


Figure 9-3 : (a) : géométrie d'inscription des réseaux de surface dans BTO. (b) : Repère cristallographique et nouveau repère pour la résolution des équations.

Les équations (9-1), simplifiées comme au paragraphe 5.1, écrites dans les axes cristallographiques x , y et z , et substituées par les relations (9-21) aboutissent avec la définition de u_{ij} à un système de 3 équations couplées du second ordre aux dérivées partielles à 3 inconnues, U_1 , U_2 , U_3 , par rapport à x , y et z . Comme ces équations ne dépendent pas de $\vec{E}_0$ ni de $\vec{E}_1$, la solution en milieu infini est la solution nulle (pas de déplacements). En milieu infini, il existe une contrainte de cisaillement symétrique, $T_{12} = T_{21}$, qui ne conduit pourtant à aucune déformation puisque u_{12} et u_{21} sont interdites.

Pour simplifier la résolution, nous changeons de repère en utilisant les formules de transformation des tenseurs [Nye 85]. Le nouveau repère x' , y' , z' est représenté sur la figure 9-3b. Les déformations u'_{2j} ainsi que le déplacement $U_2^{(1)}$ y sont interdits, ce qui réduit le nombre d'équations à 2, avec seulement 2 fonctions inconnues U'_1 et U'_3 , et 2 variables x' et z' :

$$\begin{cases} \alpha_1 \frac{\partial^2 U'_1}{\partial x'^2} + \alpha_3 \frac{\partial^2 U'_1}{\partial z'^2} + \alpha_5 \frac{\partial^2 U'_3}{\partial x' \partial z'} = 0 \\ \gamma_4 \frac{\partial^2 U'_3}{\partial x'^2} + \gamma_6 \frac{\partial^2 U'_3}{\partial z'^2} + \gamma_2 \frac{\partial^2 U'_1}{\partial x' \partial z'} = 0 \end{cases} \quad (9-47)$$

Sachant que le champ périodique provoque des déplacements périodiques suivant z , les solutions s'écrivent en série de Fourier. Si le champ électrique est faiblement modulé, elles ne contiennent que la première harmonique. Elles sont de la forme :

$$\begin{cases} U'_1 = f_1(x')e^{iKz} + f_2(x')e^{-iKz} \\ U'_3 = f_3(x')e^{iKz} + f_4(x')e^{-iKz} \end{cases} \quad (9-48)$$

ce qui permet d'obtenir un système de 2 équations différentielles du second ordre couplées à 2 inconnues, f_1 et f_3 , et une variable, x' :

$$\begin{cases} \alpha_1 f_1'' - K^2 \alpha_3 f_1 + iK \alpha_5 f_3' = 0 \\ \gamma_4 f_3'' - K^2 \gamma_6 f_3 + iK \gamma_2 f_1' = 0 \end{cases} \quad (9-49)$$

Pour le résoudre, nous l'avons transformé en un système de 4 équations différentielles du premier ordre à 4 inconnues dépendant de x' , que l'on écrit sous forme matricielle

$AX' + BX = 0$, où X est le vecteur colonne $[f_1, f_3, f_1', f_3']^T$. On met ensuite ce système sous la forme $Y' + TY = 0$ où $T = Q^{-1}A^{-1}BQ$ est une matrice triangulaire supérieure, avec Q la matrice de passage, et $Y = Q^{-1}X$. Les solutions sont du type $X = QU[K_1 e^{-t_{11}x'}, \dots, K_4 e^{-t_{44}x'}]^T$, où U est une matrice triangulaire supérieure avec des 1 sur la diagonale, dont les coefficients sont déterminés par la relation de récurrence $\alpha_{ij}(t_{ii} - t_{jj}) + \sum_{k=i+1}^{j-1} t_{ik} \alpha_{jk} + t_{ij} = 0$. Les 4 coefficients inconnus $K_1, \dots, K_4$ sont calculés par les conditions aux limites.

Le milieu est infini vers les $x' > 0$. Quand x' tend vers $-\infty$, la solution doit tendre vers la solution en milieu infini, c'est-à-dire 0. Par conséquent, les deux coefficients K_i associés à des $t_{ii} < 0$ sont nuls. Les deux autres sont déterminés par $T'_{31} = 0$ et $T'_{11} = 0$ sur la surface libre. C'est dans ces deux dernières relations qu'intervient le champ électrique $\vec{E}_1$. Le champ appliqué $\vec{E}_0$ n'a donc pas de rôle direct dans la formation du réseau de surface, il ne fait que renforcer l'amplitude de $\vec{E}_1$.

La figure 9-4 représente les déformations d'un quadrillage dans le plan initialement non déformé. Les déplacements de matière ont été multipliés par un facteur 10^5 pour une meilleure visualisation ; les positions initiales de chaque point de la maille sont en revanche représentées à la bonne échelle.

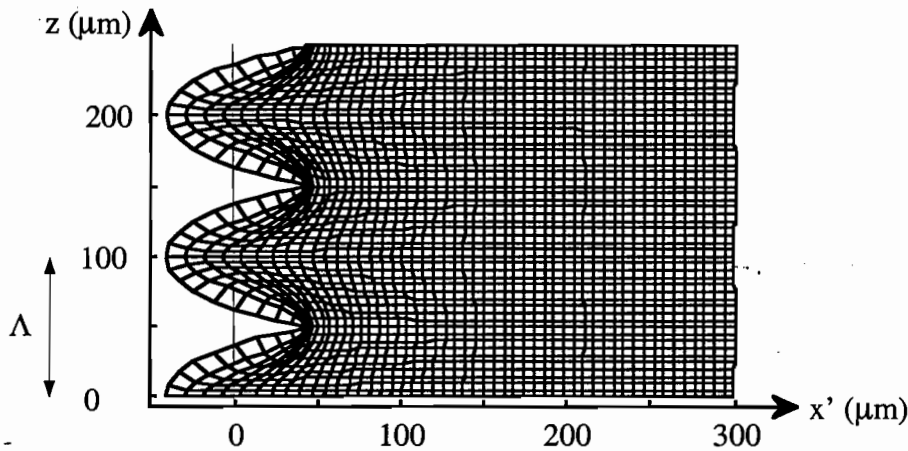


Figure 9-4 : Déplacements de matière induits par piézoélectricité dans BTO:Fe.

La droite $x' = 0$ indique la position initiale de la surface

Nous avons ensuite calculé l'amplitude Δh de l'harmonique K du réseau de surface, $\Delta h = 0,33 \text{ nm}$. Sondé en réflexion, ce réseau de surface se traduit par un réseau de phase d'efficacité $\eta = (\pi \Delta h / \lambda_0)^2 = 2 \cdot 10^{-5}$, que l'on peut mesurer sans difficulté par couplage à deux ondes, ce qui est remarquable compte tenu de la très faible profondeur de modulation du réseau. Cette valeur de Δh est en bon accord avec celle mesurée par diffraction, $\Delta h = 0,26 \text{ nm}$ [Stepanov 98], elle est plus satisfaisante que la valeur théorique $\Delta h = 2,2 \text{ nm}$ très

approximative estimée dans cette même référence. Ces effets de bord se produisent jusqu'à 70 à 80 μm vers l'intérieur du matériau, donc dans une épaisseur comparable au pas du réseau. Il est possible d'en donner une expression analytique en résolvant le système () d'une autre façon. On dérive deux fois chacune des équations, de manière à les découpler. Les solutions sont des combinaisons linéaires de deux exponentielles de la forme $e^{\lambda x}$. λ donne un bon ordre de grandeur de l'extension des effets de bord, et vaut Λ multiplié par une fraction rationnelle faisant intervenir uniquement les coefficients du tenseur de rigidité. Cette fraction rationnelle est assez proche de 1 si les c_{ijkl} sont peu différents.

Nous avons simulé d'autres déformations et les variations d'indice associées, dans différents cristaux inorganiques limités par des surfaces libres ou liées, et différentes configurations géométriques. A chaque fois, l'effet photo-élastique est à peu près du même ordre de grandeur près des surfaces et en milieu infini. Les effets de bord s'étendent toujours sur une épaisseur de l'ordre de grandeur du pas du réseau, voire inférieure.

Nous n'avons pas pu effectuer de simulations semblables dans les films organiques photoréfractifs pour lesquels il n'a pas été possible de trouver un jeu complet de paramètres. On peut cependant affirmer de façon assez certaine que les effets de bord concernant les déformations se produisent dans une couche d'épaisseur proche de Λ , c'est-à-dire faible devant l'épaisseur des échantillons. D'autre part, au vu des résultats numériques obtenus sur les inorganiques, il ne semble pas raisonnable d'imaginer que les déformations soient beaucoup plus importantes en surface que dans le volume. Quelle que soit l'épaisseur d de l'échantillon, nous avons trouvé le même ordre de grandeur des déformations, et même une diminution quand d devient inférieur à Λ .

7.2. Le champ électrique en surface

Dans ce paragraphe, nous allons brièvement commenter les variations du champ électrique près des surfaces, sans tenir compte des déformations. Plusieurs études ont été menées sur ce sujet [Aguilar 95, Solymar 96 et 97, Wang 97 (1) et (2)], mais dans des configurations différentes de celle qui nous intéresse a priori dans les photoréfractifs organiques, à savoir un champ appliqué perpendiculaire aux surfaces, et un réseau de champ de charge d'espace incliné (figure 9-5). Les effets de bord s'étendent aussi dans une zone d'épaisseur proche de Λ , et se manifestent par des variations du champ de l'ordre de grandeur du champ en milieu infini. Dans certains cas au moins, ils disparaissent à l'état stationnaire [].

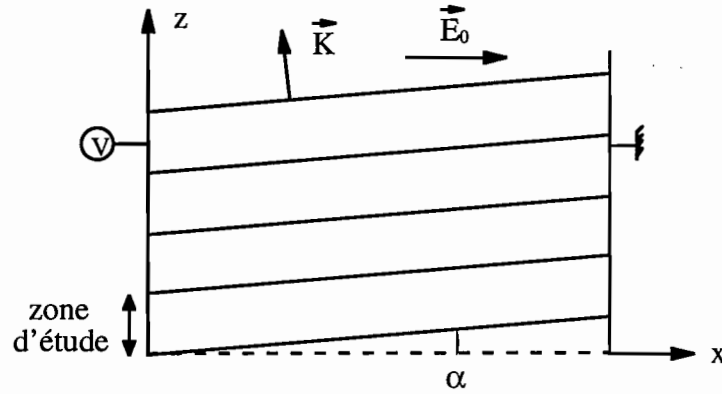


Figure 9-5 : Configuration géométrique (des photoréfractifs organiques) pour l'étude des variations du champ électrique au voisinage des surfaces

Dans la géométrie de la figure 9-5, nous avons évalué le champ électrique en tout point du matériau par une méthode numérique, afin de limiter le nombre des hypothèses. Pour cela, nous avons résolu les équations de transport de charges à deux dimensions (matériau limité dans une direction, périodique dans une deuxième direction, infini dans la troisième direction), dérivées de la théorie classique de la photoréfractivité dans les cristaux inorganiques [Kukhtarev 79] :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial N_D^i}{\partial t} &= sI(N_D - N_D^i) - \gamma n N_D^i \\
 \frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\text{div} \vec{j}}{e} &= \frac{\partial N_D^i}{\partial t} \\
 \vec{j} &= e\mu n \vec{E} + \mu k_B T \text{grad} n \\
 \text{div} \text{grad} \varphi &= -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_r} (n - N_D^i + N_A) \\
 \vec{E} &= -\text{grad} \varphi
 \end{aligned} \tag{9-50}$$

avec les conditions aux limites $\varphi(0) = V$ et $\varphi(d) = 0$ (d est la distance inter-électrodes).

s est la section efficace de photoionisation, γ le taux de recombinaison, μ la mobilité des porteurs de charge, e la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, T la température et ϵ_r la constante diélectrique. Ces équations supposent que la conduction est assurée par des électrons libres (densité n) et qu'un seul type de centres photoréfractifs intervient (densité totale de sites N_D). Le programme calcule les évolutions temporelles simultanées des populations des différentes espèces (porteurs mobiles, sites photoréfractifs ionisés N_D^i), le courant électrique vectoriel $\vec{j}$, le champ électrostatique vectoriel $\vec{E}$ (et le potentiel φ associé) dans un matériau, limité par deux surfaces aux potentiels 0 et V, soumis à une figure d'illumination périodique et de motif quelconque. Dans le cas d'une illumination sinusoïdale, l'intensité s'écrit $I(x, z) = I_0 [1 + m \cos(K_x x + K_z z)]$.

Nous avons résolu ces équations par une méthode de différences finies avec des dérivées centrées [Nowakowski 83]. L'incrément de temps Δt doit être inférieur au plus petit temps caractéristique de l'effet photoréfractif dans un matériau donné. Notre choix s'est porté sur SBN:Ce, où les 6 constantes de temps qui interviennent sont relativement peu dispersées (voir [Buse 98] pour les valeurs des paramètres de ce matériau). Nous avons effectué quelques simulations dans ce matériau, avec un maillage spatial typique de 20×40 constitué d'éléments carrés (soit $d = 2\lambda$), et $\Delta t = 0,1 \mu s$. Pour atteindre l'état stationnaire qui s'établit en $0,1 s$ environ, il faut donc 10^7 itérations comprenant plusieurs opérations à chaque fois, dont l'inversion d'une matrice 861×861 . Il s'agit donc d'un problème technique délicat. Pour parvenir à des durées de calculs raisonnables (de l'ordre de quelques heures), nous avons programmé en langage C sous Linux, sur un Pentium II à 333 MHz.

Concernant le champ près des surfaces, nous n'avons pas trouvé de variations très significatives par rapport à la valeur en milieu infini. Les effets de bord ont lieu dans une épaisseur de $0,3 \lambda$, donc inférieure au pas du réseau.

Il faut rester prudent quant à la validité des résultats. D'une part, on peut mettre en cause la validité des équations (9-50) près des surfaces. Par exemple, la loi d'Ohm ne peut décrire correctement l'injection de charges au travers de l'interface qui peut être vue comme une jonction, selon les matériaux. D'autre part, dans les photoréfractifs organiques, il faut probablement modifier quelque peu ces équations [Schildkraut 92 (1) et (2)], mais cela ne complique pas la résolution numérique. Manifestement, ce programme est un puissant outil dont les possibilités n'ont pas encore été pleinement exploitées. Il a beaucoup d'autres applications que l'estimation du champ électrique au voisinage des surfaces. On peut d'ailleurs le simplifier pour résoudre des problèmes unidimensionnels.

Conclusion

Nous avons mené une analyse complète des réponses électromécaniques (contraintes, déformations, polarisation) et optiques (variations d'indice électro-optique et photo-élastique) à un champ électrique spatialement variable, dans les matériaux photoréfractifs. Cette description s'applique à des matériaux aussi différents que les cristaux inorganiques, les films sol-gels, les polymères de haute ou basse température de transition vitreuse, les structures à multi-puits quantiques ou les cristaux liquides photoréfractifs, dans la mesure où les effets d'absorption n'interviennent pas.

Cette étude inclut pour la première fois l'électrostriction, nécessaire pour décrire les matériaux centrosymétriques. Nous avons montré que les équations sont formellement les mêmes que pour les matériaux non centrosymétriques. Cependant, le manque de données numériques pour les paramètres des matériaux nous empêche de formuler des conclusions sur l'importance de ces effets électromécaniques dans les photoréfractifs centrosymétriques. Il

faudrait disposer des valeurs de la rigidité, de l'électrostriction, et de la photoélasticité pour se prononcer.

Les couples et les forces volumiques sont intégrés à l'analyse pour la première fois, ainsi que les conditions dans lesquelles ils sont négligeables. Il semblerait que dans la plupart des matériaux non centrosymétriques tout au moins, leur contribution soit très faible par rapport à celle des forces surfaciques T_{ij}^s . La condition d'équilibre des forces s'écrit alors :

$$\frac{\partial T_{ij}^s}{\partial x_j} = 0$$

T_{ij}^s est donné par le développement limité () ou () selon que le matériau est centrosymétrique ou pas. Nous avons ainsi justifié le formalisme utilisé dans les précédentes analyses des effets électromécaniques dans les matériaux photoréfractifs [Stepanov 87, Pauliat 91, Günter 91].

La condition d'équilibre des couples :

$2T_{ij}^{as} = \mathcal{P}_i E_j - \mathcal{P}_j E_i$ reste cependant indispensable pour déterminer l'orientation moléculaire à l'état stationnaire. Pour cela, il faut exprimer les couples mécaniques en fonction des constantes de torsion.

Etudiées tour à tour pour des raisons de simplicité, les variations des déformations et du champ près des interfaces semblent limitées, et se produisent dans une zone de faible épaisseur, de l'ordre de grandeur du pas du réseau. Elles jouent donc probablement un rôle négligeable dans les variations d'indice observées dans les matériaux photoréfractifs organiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

Une partie importante de ce travail de thèse a été consacrée à la réalisation et à l'évaluation d'un système optique de caractérisation des réseaux photoinduits. L'idée d'utiliser des franges mobiles pour tester un réseau a été mise en oeuvre à maintes reprises sous différentes formes depuis une vingtaine d'années. Nous l'avons développée en un véritable instrument de mesure et de caractérisation en temps réel des réseaux dynamiques photoinduits. Un aperçu des résultats que cette technique est susceptible de fournir est donné sur les nombreux matériaux nouveaux (photoréfractifs organiques, sol-gels ou cristaux liquides dopés) que nous avons pu tester dans le cadre de plusieurs collaborations.

Pour parvenir à cette capacité de mesure, nous avons choisi de ne formuler aucune hypothèse a priori sur le mécanisme de formation des réseaux dans les matériaux analysés. Le traitement des signaux fournis par le dispositif suppose uniquement que les réseaux sont sinusoïdaux et uniformes. Il est valable en régime de Bragg si le réseau est fortement modulé, et quel que soit le régime de diffraction si le réseau est faiblement modulé. Même si elles ne correspondent pas nécessairement aux conditions optimales pour une application, ce sont des conditions auxquelles il est généralement possible de se plier dans une expérience de caractérisation. Le dispositif fournit donc, sans a priori subjectif, les paramètres des réseaux inscrits dans un matériau photosensible, à savoir les amplitudes des réseaux de phase et d'amplitude, ainsi que leurs déphasages par rapport aux franges d'écriture. Il est fiable, nous en connaissons les limitations et les causes d'erreur. Sa simplicité et ses performances ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique dans ce domaine, et nous ont permis d'élaborer de nombreuses collaborations avec les laboratoires de synthèse.

Une caractéristique essentielle du dispositif est de mesurer le déphasage des réseaux par rapport aux franges. Dans les photoréfractifs organiques Si_3 (Cz-Cz / TCNE) ou PVK:TCP:C₆₀:DEANST, le déphasage mesuré indique bien un effet non local. Ses variations avec l'intensité, le champ électrique et la polarisation des faisceaux sont compatibles avec l'effet photoréfractif qui serait créé par orientation des chromophores sur la direction du champ total dans le matériau. Dans les sol-gels mous SiK-DR1, nous avons directement mesuré, pour la première fois dans ce type de matériaux, le déphasage de π des réseaux de surface. Mettant un terme à un débat résultant d'expériences indirectes et controversées, cette valeur est en accord avec les modèles de photomigration, [Barrett 98] et [Lefin 98].

Le dispositif sépare les réseaux de phase et d'amplitude. Nous avons ainsi pu déceler dans les photoréfractifs organiques un petit réseau d'absorption en quadrature avec le réseau principal d'indice, d'origine photoréfractive. Son mécanisme physique n'a pas encore été identifié.

Ce dispositif de réseaux mobiles fournit pour la première fois la cinétique de l'ensemble des paramètres des réseaux. Cela nous a permis d'obtenir plusieurs résultats importants :

- Dans les sol-gels silice-PPV et les sol-gels durs SiK-DR1, l'inscription d'un réseau prend entre plusieurs minutes et une heure. Nous avons montré que la variation temporelle quasi linéaire du déphasage des réseaux est en fait un artéfact expérimental qui affecte l'analyse de tous les matériaux lents : ce sont les franges d'inscription qui bougent par rapport au réseau photoinduit. Dès qu'elles se déplacent plus vite que le temps de réponse du matériau, un réseau d'indice local donne du transfert d'énergie, comme s'il s'agissait d'un réseau non local. Le problème provient essentiellement de la dérive en fréquence du laser d'inscription dans un dispositif à différence de marche non nulle. En réalisant un dispositif à réseau mobile, compact et symétrique, nous avons réduit cette dérive à environ un interfrange en quelques heures. La dérive est inférieure à une frange par jour en l'absence du dispositif de décalage (il s'agit alors d'une simple expérience de couplage d'ondes). On se rend compte dans ces conditions que le déphasage des réseaux vaut 0 ou π . Il s'agit donc d'effets locaux (réactions photochimiques, ou couple optique direct exercé sur les molécules) et l'effet photoréfractif doit être exclu. Il faut voir, dans cette dérive des franges, l'origine des phénomènes de transfert d'énergie décrits dans certains matériaux lents et leur attribution erronée à l'effet photoréfractif.
- Dans les sol-gels mous SiK-DR1 et les cristaux liquides dopés, nous avons détecté la formation simultanée de plusieurs réseaux de temps de réponse différents. Certains, peu efficaces, seraient difficilement détectables par une mesure directe de l'efficacité de diffraction. La technique des réseaux mobiles nous indique que ces réseaux sont de natures différentes (réseaux purs ou mixtes). Par ailleurs, ils ne présentent pas les mêmes caractéristiques lorsqu'on fait varier dans le dispositif certains paramètres des faisceaux d'écriture tels que la polarisation. Nous en avons déduit que ces réseaux ont des origines physiques distinctes.

Ces différentes possibilités font de la technique des réseaux mobiles un outil très efficace pour l'étude des réseaux photoinduits. Elle peut être associée à d'autres techniques de caractérisation (mélange à quatre ondes, microscopie polarisante, spectroscopie, mesures de biréfringence et de dichroïsme).

Elle paraît cependant limitée par le fait que les faisceaux de lecture semblent devoir être nécessairement identiques aux faisceaux d'écriture. Cela rend par exemple difficile la lecture en régime continu d'un réseau induit par une illumination impulsionnelle et impossible la lecture à une longueur d'onde différente de celle d'écriture. Une perspective intéressante est donc de lever cette limitation à l'aide de dispositifs optiques permettant la formation d'un système de franges achromatiques. A l'occasion d'un stage de DEA, nous avons proposé des solutions

pour former deux systèmes de franges superposés, l'un pour l'écriture, l'autre pour la lecture, le seul à subir des décalages. Une variation de la longueur d'onde ou de la polarisation de lecture fournit alors des informations sur la nature ou l'orientation des molécules mises en jeu. On peut aussi suivre en continu l'évolution des réseaux en les observant à des longueurs d'onde auxquelles leurs constituants sont peu sensibles. Ce montage sera en particulier très utile pour poursuivre l'étude des réseaux dans les cristaux liquides, qui présentent des cinétiques complexes. Il nous servira aussi à établir plus complètement le rôle des différents constituants des polymères ou sol-gels photoréfractifs. On pourra aussi envisager d'induire un réseau par une unique impulsion ultra-courte et de suivre son évolution ultérieure à l'aide d'un faisceau continu, dans des verres dopés [thèse Montant].

Annexe :

Effets orientationnels dans les

matériaux photoréfractifs

organiques

Annexe : Effets orientationnels dans les matériaux photoréfractifs organiques

Nous rappelons dans un premier temps les résultats de la théorie de l'"orientational enhancement effect" [Moerner 94 (2), Gr-Jeps 97 (1)] développée pour les matériaux à faible T_g contenant des chromophores possédant un moment dipolaire, qui peuvent donc être alignés par un champ électrique. Cette analyse reprend, à la fréquence du réseau, les résultats obtenus auparavant sur la biréfringence et les effets électro-optiques avec un seul faisceau, dans les polymères orientés [Kuzyk 90, Wu 91]. Nous détaillons ensuite la méthode utilisée pour déterminer certains paramètres du matériau, à l'aide de cette théorie.

La géométrie considérée est la suivante :

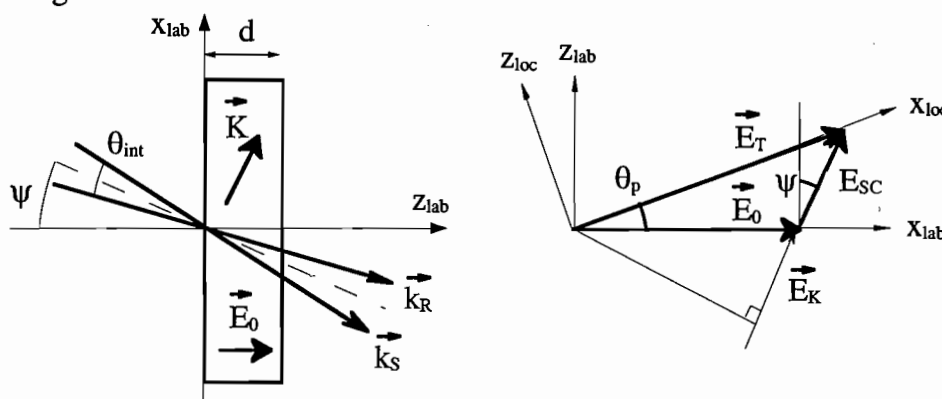


Figure A1 : Géométrie d'inscription des réseaux dans les matériaux photoréfractifs organiques. La réfraction n'est pas prise en compte. E_0 : champ appliqué, E_{sc} : champ de charge d'espace, E_T : champ total, E_K : projection de E_0 sur E_{sc}

Du fait de leur moment dipolaire, les chromophores s'alignent dans la direction locale du champ électrique total E_T , résultant de la superposition du champ appliqué E_0 et du champ de charge d'espace E_i . Comme celui-ci est modulé spatialement, la direction et l'intensité du champ total sont modulées périodiquement. Il apparaît donc un réseau d'orientation des chromophores, ce réseau présente les deux caractéristiques suivantes :

- la direction moyenne locale des molécules est spatialement modulée. Cette direction coïncide avec celle du champ électrique total local, à condition que le couple exercé par les forces de rappel (viscosité) soit négligeable par rapport au couple électrostatique.
- le taux d'orientation, ou le paramètre d'ordre, est plus grand dans les zones de fort champ électrique.

Ce réseau d'orientation moléculaire se traduit optiquement par un réseau d'indice pour deux raisons :

- les chromophores sont des molécules anisotropes de forme "batônnet", et leur polarisabilité est plus grande dans la direction du grand axe de la molécule que dans la

direction perpendiculaire. L'orientation des chromophores crée donc un réseau de biréfringence (susceptibilité d'ordre 1). Les variations d'indice $\Delta n_{z,BR}$ et $\Delta n_{x,BR}$ suivant les directions moyennes des axes moléculaires z et x sont [Moerner 94 (2)] :

$$\Delta n_{z,BR} = (1/2n_z)C_{BR}E_T^2 \quad \text{avec} \quad C_{BR} = N\Delta\alpha\left(\frac{2}{45}\right)\left(\frac{\mu}{kT}\right)^2 \quad (\text{A-1})$$

$$\Delta n_{x,BR} = (1/2n_x)A_{BR}E_T^2 \quad \text{avec} \quad A_{BR} = (-1/2)C_{BR} \quad (\text{A-2})$$

où n_z et n_x sont les indices moyens suivant z et x , N est la densité de chromophores, $\Delta\alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp}$ est la différence d'anisotropie entre les deux axes d'une molécule, μ le moment dipolaire d'un chromophore, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. L'expression (A-1) est obtenue en calculant l'énergie potentielle des molécules d'après le modèle de Langevin dans l'approximation des faibles champs ; la relation (A-2) est valable sans cette approximation.

- l'hyperpolarisabilité des chromophores orientés conduit à un réseau d'indice additionnel, superposé au précédent, par une modulation de la susceptibilité d'ordre 2. Les variations d'indice $\Delta n_{z,EO}$ et $\Delta n_{x,EO}$ correspondantes sont [Moerner 94 (2)] :

$$\Delta n_{z,EO} = (1/2n_z)C_{EO}E_T^2 \quad \text{avec} \quad C_{EO} = \frac{N\beta\mu}{5kT} \quad (\text{A-3})$$

$$\Delta n_{x,EO} = (1/2n_x)A_{EO}E_T^2 \quad \text{avec} \quad A_{EO} = (1/3)C_{EO} \quad (\text{A-4})$$

Les deux relations (A-3) et (A-4) sont établies dans le cadre du modèle de Langevin et avec l'approximation des faibles champs.

Ces deux effets sont communément appelés "biréfringence" et "effet électrooptique". En réalité, ils sont tous deux d'origine orientationnelle, et de type électrooptique quadratique (variations de la susceptibilité d'ordre 2) puisque la variation d'indice est proportionnelle au carré du champ électrique total. Ici, une distinction a été faite de façon volontaire dans la formulation mathématique, entre les effets dus à la polarisabilité et à l'hyperpolarisabilité. Pour reprendre les notations du chapitre 9 :

$$\Delta P_i^{\omega} = \varepsilon_0 \Delta \chi_{ij}^{(1),eff} E_j^{\omega} \quad \text{avec} \quad \Delta \chi_{ij}^{(1),eff} = \Delta \chi_{ij}^{(1)} + \Delta \chi_{ijk}^{(2)} E_k^T \quad (\text{A-5})$$

où $\Delta \chi_{ij}^{(1)}$ est proportionnel à E_T^2 et $\Delta \chi_{ijk}^{(2)}$ proportionnel à E_T .

Ces réseaux d'indice font donc intervenir deux paramètres indépendants, par exemple C_{BR} et C_{EO} (ou A_{BR} et A_{EO}), qui sont reliés aux paramètres microscopiques $\mu^2 \Delta\alpha$ et $\mu\beta$.

Jusqu'ici, les variations d'indice ont été exprimées dans le repère local, dont un axe coïncident avec la direction moyenne des chromophores. Pour trouver l'amplitude du réseau d'indice vu par une onde TE ou TM, on exprime d'abord la susceptibilité $\Delta \chi_{ij}^{(1),eff}$ dans le repère local en tenant compte de $\Delta \chi_{ii}^{(1),eff} = 2n_i \Delta n_i$:

$$\Delta \chi^{(1),eff} = \begin{bmatrix} A & 0 & 0 \\ 0 & A & 0 \\ 0 & 0 & C \end{bmatrix} E_T^2 \quad \text{où} \quad A = A_{EO} + A_{BR} \quad \text{et} \quad C = C_{EO} + C_{BR}, \quad (\text{A-6})$$

puis on l'exprime dans le repère du laboratoire en utilisant des matrices de rotation. En supposant que les chromophores ont tourné d'un angle θ_p faible, on effectue un développement limité en θ_p et on extrait la composante $\Delta\chi_K$ de la susceptibilité modulée à la fréquence du réseau :

$$\Delta\chi_K = \begin{bmatrix} 2A \sin \psi & 0 & (C-A) \cos \psi \\ 0 & 2A \sin \psi & 0 \\ (C-A) \cos \psi & 0 & 2C \sin \psi \end{bmatrix} E_0 \operatorname{Re}(E_1 e^{iKx}) \quad (\text{A-7})$$

avec E_0 le champ appliqué, E_1 l'amplitude du champ de charge d'espace et ψ l'angle entre les directions de E_0 et les franges.

On obtient alors les amplitudes des réseaux d'indice en utilisant l'expression générale :

$$\Delta n_R = \frac{e_1^* \cdot \Delta\chi_K \cdot e_2}{2n_R} \quad (\text{voir chapitre 2}), \text{ avec l'indice R correspondant à TE ou TM,}$$

$$\text{ce qui donne } \Delta n^{TM} = \frac{1}{2n_{TM}} \sin \psi [(C-A) + (C+A) \cos \theta_{\text{int}}] E_0 E_1 \quad (\text{A-8})$$

$$\Delta n^{TE} = \frac{1}{2n_{TE}} \sin \psi \cdot 2A \cdot E_0 E_1 \quad (\text{A-9})$$

où θ_{int} est l'angle interne entre les deux faisceaux d'écriture.

Ces relations sont cohérentes avec les expressions des coefficients électro-optiques effectifs présentés dans [Gr-Jeps 97 (1)].

On note $x = C_{BR} / C_{EO}$. En pratique, les chromophores choisis ont des paramètres $\Delta\alpha$ et μ positifs, donc $x \geq 0$. Avec les hypothèses $n^{TM} \approx n^{TE}$ et θ_{int} faible, on calcule $\frac{\Delta n^{TM}}{\Delta n^{TE}} = \frac{6(x+1)}{-3x+2}$, dont les variations en fonction de x sont représentées sur la courbe ci-dessous (figure A2) :

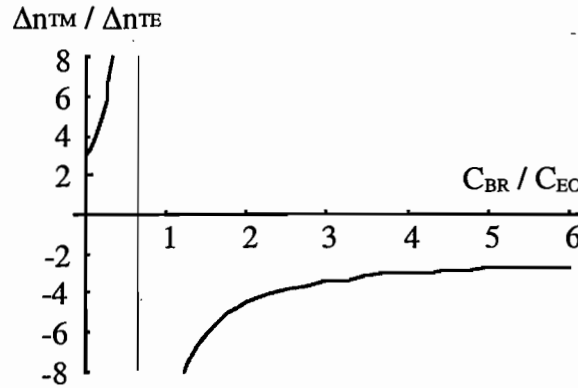


Figure A2 : Rapport des variations d'indice $\Delta n^{TM} / \Delta n^{TE}$ en fonction du rapport $x = C_{BR} / C_{EO}$ des contributions de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité

En présence de l'"orientational enhancement effect", le rapport $\Delta n^{TM} / \Delta n^{TE}$ est soit supérieur à 3, soit inférieur à -2. On remarquera par ailleurs qu'il est indépendant de l'angle ψ du vecteur réseau. Pour $x = 0$ ($\Delta n^{TM} / \Delta n^{TE} = 3$), les variations d'indice proviennent uniquement de l'hyperpolarisabilité des chromophores. Pour $x \rightarrow \infty$

($\Delta n^{TM} / \Delta n^{TE} = -2$), elles sont causées par la polarisabilité des chromophores. On obtient les mêmes rapports de variations d'indice que dans les études sur l'orientation moléculaire dans les polymères, avec un seul faisceau [Kuzyk 90, Wu 91].

Le dispositif de décalage des franges donne accès aux variations d'indice Δn^{TM} et Δn^{TE} et donc à leur rapport $y = \Delta n^{TM} / \Delta n^{TE}$. On peut en déduire x en inversant la relation précédente, ce qui donne $x = (2y - 6) / (3y + 6)$.

On peut alors évaluer le rapport $\Delta n_{BR} / \Delta n_{EO}$ en polarisations TE ou TM, qui renseigne sur l'importance relative des contributions dues à la polarisabilité et à l'hyperpolarisabilité des chromophores. Δn_{EO} (resp. Δn_{BR}) est donnée par l'expression (A-8) ou (A-9) suivant la polarisation, où A est remplacé par A_{EO} (resp. A_{BR}), et C par C_{EO} (resp. C_{BR}). On obtient :

$$\frac{\Delta n_{BR}^{TM}}{\Delta n_{EO}^{TM}} = x = \frac{C_{BR}}{C_{EO}} \text{ et } \frac{\Delta n_{BR}^{TE}}{\Delta n_{EO}^{TE}} = -\frac{3}{2}x = \frac{A_{BR}}{A_{EO}} \quad (\text{A-10})$$

L'importance relative de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité dépend donc de la polarisation de lecture.

Nous allons maintenant faire la même analyse en omettant l'"orientational enhancement effect". On considère que les molécules s'orientent sous l'effet du champ appliqué E_0 uniquement, l'effet électro-optique étant causé par le champ total E_T . On pourra ainsi illustrer l'erreur commise si l'on ne prend pas en compte l'alignement sur le champ total. Cette situation est aussi celle d'un matériau de haut T_g , en faisant comme si les chromophores avaient été orientés à température ambiante sous E_0 . On peut calculer la susceptibilité :

$$\Delta \chi_K = \begin{bmatrix} A_{EO} \sin \psi & 0 & A_{EO} \cos \psi \\ 0 & A_{EO} \sin \psi & 0 \\ A_{EO} \cos \psi & 0 & C_{EO} \sin \psi \end{bmatrix} E_0 \text{Re}(E_1 e^{iKx}) \quad (\text{A-11})$$

Les amplitudes des réseaux d'indice lus par des ondes polarisées TE ou TM valent, en tenant compte de $C_{EO} = 3A_{EO}$:

$$\Delta n_{champ}^{TM} = \frac{1}{2n_{TM}} \sin \psi \cdot A_{EO} \cdot E_0 E_1 \quad \Delta n_{champ}^{TE} = \frac{1}{2n_{TE}} \sin \psi \cdot A_{EO} \cdot E_0 E_1 \quad (\text{A-12})$$

Avec l'hypothèse $n^{TM} \approx n^{TE}$ en général très bonne, on a donc $\Delta n_{champ}^{TM} / \Delta n_{champ}^{TE} \approx 1$, ce qui était d'ailleurs prévisible sans calcul. Pour un matériau donné, si les résultats des mesures donnent des variations d'indice différentes selon la polarisation, cela atteste de l'existence de l'"orientational enhancement effect" (si aucun autre éventuel effet n'introduit d'anisotropie entre les directions TM et TE).

Nous sommes maintenant en mesure de comparer les variations d'indice obtenues avec ou sans "orientational enhancement effect".

En polarisation TM : $\Delta n^{TM} / \Delta n'^{TM} = 3(x+1)$ avec $x \geq 0$, donc $\Delta n^{TM} / \Delta n_{champ}^{TM} \geq 3$ et cette valeur est d'autant plus grande que la contribution de la polarisabilité est plus grande que celle de l'hyperpolarisabilité. On comprend pourquoi l'effet traité dans cette annexe est appelé "orientational enhancement effect".

En polarisation TE, $\Delta n^{TE} / \Delta n_{champ}^{TE} = 1 - (3/2)x$ avec $x \geq 0$, donc $\Delta n^{TE} / \Delta n_{champ}^{TE} \leq -0,5$.

Dans cette polarisation, l'alignement sur le champ total ne conduit pas systématiquement à une augmentation de la variation d'indice.

Remarque 1 : les variations d'indice Δn^{TM} et Δn^{TE} sont proportionnelles aux coefficients de couplage isotropes κ_{TM-TM} et κ_{TE-TE} . On peut calculer de la même façon les coefficients de couplage anisotropes κ_{TM-TE} et κ_{TE-TM} : ils sont nuls. Dans ces matériaux dont la symétrie initiale est $C_{\infty v}$ (un axe de révolution : z), il n'y a pas de diffraction isotrope, avec ou sans "orientational enhancement effect". Les faisceaux d'écriture polarisés TM ou TE conservent leur polarisation lors de la diffraction.

Remarque 2 : Si l'on veut coûte que coûte se ramener à une description en termes de tenseur électro-optique, comme dans les cristaux inorganiques photoréfractifs, on peut écrire :

$$\Delta \chi_K = [r]E_1 \quad \text{avec} \quad [r] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{cases} r_{13} = 2AE_0 \\ r_{33} = 2CE_0 \\ r_{51} = (C-A)E_0 \end{cases}$$

Ce tenseur électro-optique résume les propriétés optiques d'un matériau sujet à l'"orientational enhancement effect", sous réserve que les chromophores aient peu tourné. Les coefficients non nuls sont les mêmes que pour la symétrie $C_{\infty v}$, la symétrie du matériau si l'on fait abstraction de l'"orientational enhancement effect". Les coefficients non nuls du tenseur électro-optique obtenu, de symétrie $C_{\infty v}$, diffèrent de ceux obtenus précédemment : $r_{13} = A_{EO}E_0$, $r_{33} = C_{EO}E_0$, $r_{51} = r_{13}$.

Remarque 3 : Les molécules sont initialement orientées selon E_0 puis s'alignent sur le champ total. Elles restent donc toujours dans le plan (x,z). A première vue, on peut s'étonner de voir apparaître un réseau en polarisation TE. En réalité, l'alignement des molécules est statistique, les chromophores sont orientés dans 3 dimensions, préférentiellement autour de la direction du champ local. Par conséquent, les variations de la direction et de l'intensité du champ induisent des variations d'indice dans les polarisations TM et TE.

Bibliographie

- [Aguilar 95] M. Aguilar, M. Carrascosa, F. Agullo-Lopez, "Holographic recording in photorefractive thin films: edge effects", *J. Appl. Phys.* 78 (1995), 4840.
- [Anderle 94] K. Anderle, J. H. Wendorff, "Holographic recording, using liquid crystalline side chain polymers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 243 (1994), 51.
- [Ashkin 66] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, H. J. Levinstein, K. Nassau, "Optically-induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 ", *Appl. Phys. Lett.* 9 (1966), 72.
- [Ayras 99] P. Äyräs, J. T. Rantala, S. Honkanen, S. B. Mendes, N. Peyghambarian, "Diffraction gratings in sol-gel films by direct contact printing using a UV -mercury lamp", *Opt. Comm.* 162 (1999), 215.
- [Barrett 96] C. J. Barrett, A. L. Natansohn, P. L. Rochon, "Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films", *J. Phys. Chem.* 100 (1996), 8836.
- [Barrett 98] C. J. Barrett, P. L. Rochon, A. L. Natansohn, "Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers", *J. Chem. Phys.* 109 (1998), 1505.
- [Beige 82] H. Beige, G. Schmidt, "Electromechanical resonances for investigating linear and nonlinear properties of dielectrics", *Ferroelectrics* 41 (1982), 39.
- [Bian 98] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. Williams, S. K. Ttipathy, "Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), 1.
- [Bittner 98] R. Bittner, C. Bräuchle, K. Meerholz, "Influence of the glass-transition temperature and the chromophore content on the grating buildup dynamics of poly(N-vinylcarbazole)-based photorefractive polymers", *Appl. Opt.* 37 (1998), 2843.
- [Buse 98] K. Buse, A. Gerwens, S. Wevering, E. Krätzig, "Charge-transport parameters of photorefractive strontium-barium niobate crystals doped with cerium", *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), 1674.
- [Bylsma 88] R. B. Bylsma, D. H. Olson, A. M. Glass, "Photochromic gratings in photorefractive materials", *Opt. Lett.* 13 (1988), 853.
- [Chaput 96] F. Chaput, D. Riehl, J. P. Boilot, K. Cargnelli, M. Canva, Y. Lévy, A. Brun, *Chem. Mater.* 8 (1996), 312.
- [Chen 67] F. S. Chen, "A laser induced inhomogeneity of refractive index in KTN", *J. Appl. Phys.* 38 (1967), 3418.
- [Chen 92] A. G-S. Chen, D. J. Brady, "Surface-stabilized holography in an azo-dye-doped liquid crystal", *Opt. Lett.* 17 (1992), 1231.
- [Chizhikov 82] S. I. Chizhikov, N. G. Sorokin, V. S. Petrakov, "The elastoelectric effect in the non-centrosymmetric crystals", *Ferroelectrics* 41 (1982), 9.

- [Cox 96] A. M. Cox, R. D. Blackburn, D. P. West, T. A. King, F. A. Wade, D. A. Leigh, "Crystallization-resistant photorefractive polymer composite with high diffraction efficiency and reproducibility", *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), 2801.
- [Cudney 93] R.S. Cudney, J. Fousek, M. Zgonik, P. Günter, "Photorefractive and domain gratings in Barium Titanate", *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), 3399.
- [Cudney 91] R. S. Cudney, R. M. Pierce, G. D. Bacher, J. Feinberg, "Absorption gratings in photorefractive crystals with multiple levels", *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991), 1326.
- [Cudney 92] R. S. Cudney, G. D. Bacher, R. M. Pierce, J. Feinberg, "Measurement of the photorefractive phase shift", *Opt. Lett.* 17 (1992), 67.
- [Dabby 70] F. W. Dabby, T. K. Gustafson, J. R. Whinnery, Y. Kohanzadeh, P. L. Kelley, "Thermally self-induced phase modulation of laser beams", *Appl. Phys. Lett.* 16 (1970), 362.
- [Darracq 97] B. Darracq, M. Canva, F. Chaput, J. P. Boilot, D. Riehl, Y. Lévy, A. Brun, "Stable photorefractive memory effect in sol-gel materials", *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), 292.
- [Darracq 98 (1)] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, Y. Lévy, J-P. Boilot, "Photoinscription of surface relief gratings on azo-hybrid gels", *Adv. Mater.* 10 (1998), 1133.
- [Darracq 98 (2)] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J. P. Boilot, Y. Lévy, V. Alain, L. Ventelon, M. Blanchard-Desce, "Novel photorefractive sol-gel materials", *Opt. Mater.* 9 (1998), 265.
- [Donckers 93] M. C. J. M. Donckers, S. M. Silence, C. A. Walsh, F. Hache, D. M. Burland, W. E. Moerner, R. J. Twieg, "Net two-beam coupling gain in a polymeric photorefractive material", *Opt. Lett.* 18 (1993), 1044.
- [Dos Santos 88] P. A. M. Dos Santos, L. Cescato, J. Frejlich, "Interference-term real-time measurement for self-stabilized two-wave mixing in photorefractive crystals", *Opt. Lett.* 13 (1988), 1014.
- [Ducharme 84] S. Ducharme, J. Feinberg, "Speed of the photorefractive effect in a BaTiO₃ crystal", *J. Appl. Phys.* 56 (1984), 839.
- [Ducharme 91] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg, W. E. Moerner, "Observation of the photorefractive effect in a polymer", *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), 1846.
- [Durbin 81] S. D. Durbin, S. M. Arakelian, Y. R. Shen, "Optical-field-induced birefringence and Freedericksz transition in a nematic liquid crystal", *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981), 1411.
- [El-Osman 99] A. El-Osman, M. Dumont, "Measurement of elastooptic properties of organic thin films", *Opt. Comm.* 164 (1999), 277.
- [Fogarty 95] G. Fogarty, M. Cronin-Golomb, "Surface-strain effects on photorefractive gratings", *Opt. Lett.* 20 (1995), 2276.
- [Fox 75] A. J. Fox, T.M. Bruton, "Electro-optic effects in the optically active compounds Bi₁₂TiO₂₀ and Bi₄₀Ga₂O₆₃", *Appl. Phys. Lett.* 27 (1975), 360.

- [Francescangeli 99] O. Francescangeli, S. Slussarenko, F. Simoni, D. Andrienko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, "Light-induced surface sliding of the nematic director in liquid crystals", *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), 1855.
- [Françon 87] M. Françon, "Holographie", Masson (1987).
- [Frejlich 94] J. Frejlich, "Real-time photorefractive phase-shift measurement and self-diffraction effects", *Opt. Comm.* 107 (1994), 260.
- [Freschi 97] A. A. Freschi, P. M. Garcia, J. Frejlich, "Charge-carrier diffusion length in photorefractive crystals computed from the initial hologram phase shift", *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), 2427.
- [Frey 99 (1)] L. Frey, G. Pauliat, J-M. Jonathan, G. Roosen, "Electromechanical and optical effects in photorefractive materials", *Appl. Phys. B* 68 (1999), 999.
- [Frey 99 (2)] L. Frey, B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J-M. Jonathan, G. Roosen, J-P. Boilot, Y. Lévy, "Kinetics of photoinduced gratings by a moving grating technique", *Opt. Comm.* 165 (1999), 153.
- [Frey 99 (3)] L. Frey, J-M. Jonathan, G. Roosen, L. Mager, S. Méry, "On the origin of mixed gratings in a bifunctional organic material", in Topical meeting on "Photorefractive materials, effects and devices PR'99", Elsinore (Danemark), 27-30 juin 1999.
- [Frey 2000 (1)] L. Frey, B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, J-M. Jonathan, G. Roosen, J-P. Boilot, Y. Lévy, "Surface and volume gratings investigated by the moving grating technique in sol-gel materials", *Opt. Comm.* 173 (2000), 11.
- [Frey 2000 (2)] L. Frey, M. Kaczmarek, J-M. Jonathan, G. Roosen, "Analysis of gratings induced in azo-dye doped liquid crystals", in International Conference on "European Materials Research Society EMRS'2000", Strasbourg, 30 mai-2 juin 2000.
- [Garcia 89] P. M. Garcia, L. Cescato, J. Frejlich, "Phase-shift measurement in photorefractive holographic recording", *J. Appl. Phys.* 66 (1989), 47.
- [Gaylord 81] T. K. Gaylord, M. G. Moharam, "Thin and thick gratings: terminology clarification", *Appl. Opt.* 20 (1981), 3271.
- [Gehrtz 87] M. Gehrtz, J. Pinsl, C. Braüchle, "Sensitive detection of phase and absorption gratings: phase-modulated, homodyne detected holography", *Appl. Phys. B* 43 (1987), 61.
- [Gibbons 91] W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, B. J. Swetlin, "Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light", *Nature* 351, (1991), 49.
- [Goodman 68] J. W. Goodman, "Introduction to Fourier Optics", McGraw-Hill (1968).
- [Gr-Jeps 97 (1)] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg, W. E. Moerner, "High-performance photorefractive polymers with improved stability", *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), 1515.
- [Gr-Jeps 97 (2)] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, W. E. Moerner, "Optical limiting in a photorefractive polymer", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 479 (1997), 199.

- [Gr-Jeps 97 (3)] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, W. E. Moerner, "Measurement of the spatial phase shift in high-gain photorefractive materials", *Opt. Lett.* 22 (1997), 874.
- [Gr-Jeps 98 (1)] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, W. E. Moerner, "Systematics of two-wave mixing in a photorefractive polymer", *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), 905.
- [Gr-Jeps 98 (2)] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, W. E. Moerner, "Gain enhancement by moving gratings in a photorefractive polymer", *Opt. Comm.* 145 (1998), 145.
- [Günter 88] P. Günter, J-P Huignard, Eds. "Photorefractive materials and their applications I and II", Berlin, Springer-Verlag (1988).
- [Günter 91] P. Günter, M. Zgonik, "Clamped-unclamped electro-optic coefficient dilemma in photorefractive phenomena", *Opt. Lett.* 16 (1991), 1826.
- [Helfrich 69] W. Helfrich, "Conduction-induced alignment of nematic liquid crystals: basic model and stability considerations", *J. Chem. Phys.* 51 (1969), 4092.
- [Hendrickx 98] E. Hendrickx, J. Herlocker, J. L. Maldonado, S. R. Marder, B. Kippelen, A. Persoons, N. Peyghambarian, "Thermally stable high-gain photorefractive polymer composites based on a tri-functional chromophore", *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), 1679.
- [Herlocker 99] J. A. Herlocker, K. B. Ferrio, E. Hendrickx, B. D. Guenther, S. Mery, B. Kippelen, N. Peyghambarian, "Direct observation of orientation limit in a fast photorefractive polymer", *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), 2253.
- [Hofmeister 93] R. Hofmeister, A. Yariv, A. Kewitsch, S. Yagi, "Simple methods of measuring the net photorefractive phase shift and coupling constant", *Opt. Lett.* 18 (1993), 488.
- [Holme 97] N. C. R. Holme, L. Nikolova, P. S. Ramanujam, S. Hvilsted, "An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester", *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), 1518.
- [Ichimura 88] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, "Reversible change in alignment mode of nematic liquid crystals regulated photochemically by "command surfaces" modified with an azobenzene layer", *Langmuir* 4 (1988), 1214.
- [Ing 93] R. K. Ing, J. P. Monchalin, "Measurement of the photorefractive phase shift by polarization interferometry", *Opt. Lett.* 18 (1993), 852.
- [Janossy 92] I. Janossy, T. Kosa, "Influence of anthraquinone dyes on optical reorientation of nematic liquid crystals", *Opt. Lett.* 17 (1992), 1183.
- [Jiang 96] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, "Polarization dependent recordings of surface relief gratings on azobenzene containing polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), 2618.
- [Jonathan 86] J-M. Jonathan, R. W. Hellwarth, G. Roosen, "Effect of applied field on the buildup and decay of photorefractive gratings", *IEEE J. Quant. Elec.* 22 (1986), 1936.
- [Kaczmarek] M. Kaczmarek, communication privée.

- [Kahmann 93] F. Kahmann, "Separate and simultaneous investigation of absorption gratings and refractive-index gratings by beam-coupling analysis", *J. Opt. Soc. Am. B* 10 (1993), 1562.
- [Khoo 81] I. C. Khoo, "Optically induced molecular reorientation and third order nonlinear processes in nematic liquid crystals", *Phys. Rev. A* 23 (1981), 2077.
- [Khoo 93] I. C. Khoo, "Optically induced extraordinarily large negative orientational nonlinearity in dye-doped liquid crystal", *IEEE J. Quant. Elec.* 29 (1993), 1444.
- [Khoo 94] I. C. Khoo, H. Li, Y. Liang, "Observation of orientational photorefractive effects in nematic liquid crystals", *Opt. Lett.* 19 (1994), 1723.
- [Khoo 95 (1)] I. C. Khoo, "Liquid crystals: Physical properties and nonlinear optical phenomena", New York, NY, Wiley Interscience (1995).
- [Khoo 95 (2)] I. C. Khoo, "Holographic grating formation in dye- and fullerene C₆₀-doped nematic liquid-crystal film", *Opt. Lett.* 20 (1995), 2137.
- [Khoo 96 (1)] I. C. Khoo, "Orientational photorefractive effects in nematic liquid crystal films", *IEEE J. Quant. Elec.* 32 (1996), 525.
- [Khoo 96 (2)] I. C. Khoo, "Optical-DC-field induced space charge fields and photorefractive-like holographic grating formation in nematic liquid crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 282 (1996), 53.
- [Khoo 98] I. C. Khoo, S. Slussarenko, B. D. Guenther, M-Y. Shih, P. Chen, W. V. Wood, "Optically induced space-charge fields, dc voltage, and extraordinary large nonlinearity in dye-doped nematic liquid crystals", *Opt. Lett.* 23 (1998), 253.
- [Khoo 99] I. C. Khoo, M-Y. Shih, M. V. Wood, B. D. Guenther, P. H. Chen, F. Simoni, S. S. Slussarenko, O. Francescangeli, L. Lucchetti, "Dye-doped photorefractive liquid crystals for dynamic and storage holographic grating formation and spatial light modulation", *Proc. IEEE* 87 (1999), 1897.
- [Kim 95 (1)] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, "Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), 1166.
- [Kim 95 (2)] D. Y. Kim, L. Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Macromolecules* 28 (1995), 8835.
- [Kim 97] D-Y. Kim, T-S. Lee, S. K. Tripathy, X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, "Photo-fabrication of surface relief gratings on polymer films", *Macromol. Symp.* 116 (1997), 127.
- [Kippelen 96] B. Kippelen, Sandalphon, K. Meerholz, N. Peyghambarian, "Birefringence, Pockels, and Kerr effects in photorefractive polymers", *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), 1748.
- [Klein 99] M. B. Klein, G. D. Bacher, A. Grunnet-Jepsen, D. Wright, W. E. Moerner, "Homodyne detection of ultrasonic surface displacements using two-wave mixing in photorefractive polymers", *Opt. Comm.* 162 (1999), 79.
- [Kogelnik 69] H. Kogelnik, "Coupled wave theory for thick hologram gratings", *Bell System Technical Journal* 48 (1969), 2909.

- [Kondilenko 79] V. Kondilenko, V. Markov, S. Odulov, M. Soskin, "Diffraction of coupled waves and determination of phase mismatch between holographic grating and fringe pattern", *Opt. Act.* 26 (1979), 239.
- [Kukhtarev 79] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin, V. L. Vinetskii, "Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady state", *Ferroelectrics* 22 (1979), 949.
- [Kumar 98 (1)] D. N. Kumar, J. D. Bhawalkar, P. N. Prasad, "Solid-state cavity lasing from poly(p-phenylene vinylene)-silica nanocomposite bulk", *Appl. Opt.* 37 (1998), 510.
- [Kumar 98 (2)] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D-Y. Kim, T. S. LEE, S. Tripathy, "Gradient force : the mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers", *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), 2096.
- [Kuzyk 90] M. G. Kuzyk, J. E. Sohn, C. W. Dirk, "Mechanisms of quadratic electrooptic modulation of dye-doped polymer systems", *J. Opt. Soc. Am. B.* 7 (1990), 842.
- [Labarthe 98] F. Lagugné Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, "Analyses of the diffraction efficiencies, birefringence, and surface relief gratings on azobenzene-containing polymer films", *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 2654.
- [Landau] L. D. Landau, E. M. Lifchitz, "Physique théorique tome 7 : théorie de l'élasticité", Editions Mir, Moscou (1967).
- [Landolt] Landolt-Börnstein III/3, "Ferro- and antiferroelectric substances", Eds : K. H. Hellwege, A. M. Hellwege, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag (1969).
- [Lawler 91] W. B. Lawler, C. J. Sherman, M. G. Moharam, "Direct measurement of the amplitude and the phase of photorefractive fields in $\text{KNbO}_3\text{:Ta}$ and BaTiO_3 ", *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991), 2190.
- [Lefin 98] P. Lefin, C. Fiorini, J-M. Nunzi, "Anisotropy of the photo-induced translation diffusion of azobenzene dyes in polymer matrices", *Pure Appl. Opt.* 7 (1998), 71.
- [Levi 98] O. Levi, G. Perepelitsa, D. Davidov, A. Agranat, I. Benjamin, S. Shalom, R. Neumann, Y. Avny, "Holographic storage in conjugated-polymer composites", *Phys. Rev. B* 57 (1998), R12647.
- [Liphardt 98] M. Liphardt, S. Ducharme, "Measurement of the photorefractive grating phase shift in a polymer by an ac phase-modulation technique", *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), 2154.
- [Liu 96] J. Liu, R. M. A. Azzam, "Infrared quarter-wave reflection retarders designed with high-spatial-frequency dielectric surface-relief gratings on a gold substrate at oblique incidence", *Appl. Opt.* 35 (1996), 5557.
- [Ljmov 72] V. E. Ljmov, "Nonlinear acoustical parameters of piezoelectric crystals", *J. Acoust. Soc. Amer.* 52 (1972), 199.
- [Loucif-Saïbi 93] R. Loucif-Saïbi, J. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, "Photoisomerisation and second harmonic generation in dispersed red one-doped and functionalized poly(methylmethacrylate) films", *Chem. Mater.* 5 (1993), 229.

- [Lundquist 96 (1)] P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V. Y. Lee, C. R. Moylan, D. M. Burland, "Organic glasses: a new class of photorefractive materials", *Science* 274 (1996), 1182.
- [Lundquist 96 (2)] P. M. Lundquist, C. Poga, R. G. DeVoe, Y. Jia, W. E. Moerner, M-P. Bernal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jefferson, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, G. T. Sincerbox, "Holographic digital storage in a photorefractive polymer", *Opt. Lett.* 21 (1996), 890.
- [Mager 98] L. Mager, S. Méry, "Low-Tg photorefractive materials based on bifunctional molecules", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 322 (1998), 21.
- [Martin 94] S. Martin, P. Leclerc, Y. Renotte, V. Toal, Y. Lion, "Characterization of an acrylamide-based dry photopolymer holographic recording material", *Opt. Eng.* 33 (1994), 3942.
- [Marusii 94] T. Marusii, Y. Reznikov, D. Voloschenko, V. Reshetnyak, "Surface driven orientation effect in a NLC cell", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 251 (1994), 209.
- [Marusii 96] T. Y. Marusii, Y. A. Reznikov, S. S. Slussarenko, "Director response to polarized light excitation of azo-dye-doped liquid crystal in a cell with one isotropic surface", *Mol. Mater.* 6 (1996), 163.
- [Meerholz 94] K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, "A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%", *Nature* 371 (1994), 497.
- [Meyer 69] R. B. Meyer, "Piezoelectric effects in liquid crystals", *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969), 918.
- [Moerner 94 (1)] W. E. Moerner, S. M. Silence, "Polymeric photorefractive materials", *Chem. Rev.* 94 (1994), 127.
- [Moerner 94 (2)] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache, G. C. Bjorklund, "Orientationally enhanced photorefractive effect in polymers", *J. Opt. Soc. Am. B* 11 (1994), 320.
- [Moerner 97] W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, "Photorefractive polymers", *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27 (1997), 585.
- [Montemezzani 97] G. Montemezzani, M. Zgonik, "Light diffraction at mixed phase and absorption gratings in anisotropic media for arbitrary geometries", *Phys. Rev. E* 55 (1997), 1035.
- [Nelson 70] D. F. Nelson, M. Lax, "New symmetry for acousto-optic scattering", *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970), 379.
- [Nowakowski 83] C. Nowakowski, "Méthodes de calcul numérique", Editions du P. S. I. (1983).
- [Nye 61] J.F. Nye, "Propriétés physiques des cristaux", Dunod, Paris, (1961).
- [Nye 85] J.F. Nye, "Physical properties of crystals", Oxford University Press (1985).
- [Orczyk 94] M. E. Orczyk, B. Swedek, J. Zieba, P. N. Prasad, "Enhanced photorefractive performance in a photorefractive polymeric composite", *J. Appl. Phys.* 76 (1994), 4995.

- [Orczyk 95] M. E. Orczyk, J. Zieba, P. N. Prasad, "Nonelectrooptic nonlocal photorefractive effect in a polymer composite", *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995), 311.
- [Partovi 92] A. Partovi, A. M. Glass, D. H. Olson, G. J. Zydzik, K. J. Short, R. D. Feldman, R. F. Austin, "High-speed photodiffractive effect in semi-insulating CdZnTe/ZnTe multiple quantum wells", *Opt. Lett.* 17 (1992), 655.
- [Pauliat 91] G. Pauliat, P. Mathey, G. Roosen, "Influence of piezoelectricity on the photorefractive effect", *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991), 1942.
- [Pauliat (1)] G. Pauliat, Ecole thématique du CNRS, "Optique non linéaire et ses matériaux", La Londe les Maures, 29 juin-11 juillet 1998, chapitre sur "L'effet photoréfractif" à publier par EDP Sciences.
- [Pauliat (2)] G. Pauliat, communication privée.
- [Pikin 98] S. Pikin, M. Osipov, A. Biradar, L. Beresnev, W. Haase, "Thickness dependence of polarization and response characteristics", *Ferroelectrics* 212 (1998), 29.
- [Prasad] P. N. Prasad, rapport interne.
- [Raman 35] C. V. Raman, N. S. Nagendra Nath, "The diffraction of light by high frequency sound waves: part I", *Proc. Ind. Acad. Sci.* 2 (1935), 406.
- [Raman 36] C. V. Raman, N. S. Nagendra Nath, "The diffraction of light by high frequency sound waves of high frequency: part II", *Proc. Ind. Acad. Sci.* 2 (1936), 413.
- [Ramanujam 96] P. S. Ramanujam, N. C. R. Holme, S. Hvilsted, "Atomic force and optical near-field microscopic investigations of polarization holographic gratings in a liquid crystalline azobenzene side-chain polymer", *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), 1329.
- [Rochon 95] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, "Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), 136.
- [Rochon 97] P. Rochon, A. Natansohn, C. L. Callender, L. Robitaille, "Guided mode resonance filters using polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), 1008.
- [Rudenko 94 (1)] E. V. Rudenko, A. V. Sukhov, "Optically induced spatial charge separation in a nematic and the resultant orientational nonlinearity", *JETP* 78 (1994), 875.
- [Rudenko 94 (2)] E. V. Rudenko, A. V. Sukhov, "Photoinduced electrical conductivity and photorefraction in a nematic liquid crystal", *JETP Lett.* 59 (1994), 143.
- [Rudquist 97] P. Rudquist, S. T. Lagerwall, "On the flexoelectric effect in nematics", *Liq. Cryst.* 23 (1997), 503.
- [Sapriel 76] J. Sapriel, "L'acousto-optique", Paris, Masson (1976) ; version anglaise : "Acousto-optics", Wiley, Chichester, UK (1979).
- [Schadt 92] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, V. Chigrinov, "Surface-induced parallel alignment of liquid crystals by linearly polarized photopolymers", *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992), 2155.
- [Schildkraut 92 (1)] J. S. Schildkraut, A. V. Buettner, "Theory and simulation of the formation and erasure of space-charge gratings in photoconductive polymers", *J. Appl. Phys.* 72 (1992), 1888.

- [Schildkraut 92 (1)] J. S. Schildkraut, Y. Cui, "Zero-order and first-order theory of the formation of space-charge gratings in photoconductive polymers", *J. Appl. Phys.* 72 (1992), 5055.
- [Schloter 97] S. Schloter, U. Hofmann, R. Hagen, C. Hohle, K. Ewert, P. Strohrriegl, C-D. Eisenbach, H-W. Schmidt, D. Haarer, "New photorefractive polymers for real-time holography", *Proc. SPIE* 3144 (1997), 142.
- [Schloter 98] S. Schloter, U. Hofmann, P. Strohrriegl, H-W. Schmidt, D. Haarer, "High-performance polysiloxane-based photorefractive polymers with nonlinear optical azo, stibene, and tolane chromophores", *J. Opt. Soc. Am. B* 15 (1998), 1.
- [Scott 92] J. C. Scott, L. Th. Pautmeier, W. E. Moerner, "Photoconductivity studies of photorefractive polymers", *J. Opt. Soc. Am. B* 9 (1992), 2059.
- [Shi 91] Y. Shi, W. H. Steier, L. Yu, M. Chen, L. R. Dalton, "Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polyester polymer with disperse red side groups", *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991), 1131.
- [Silence 92] S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott, T. J. Matray, R. J. Twieg, F. Hache, G. C. Bjorklund, W. E. Moerner, "Subsecond grating growth in a photorefractive polymer", *Opt. Lett.* 17 (1992), 1107.
- [Simoni 97] F. Simoni, O. Francescangeli, Y. Reznikov, S. Slussarenko, "Dye-doped liquid crystals as high-resolution recording media", *Opt. Lett.* 22 (1997), 549.
- [Simoni 99] F. Simoni, O. Francescangeli, "Effects of light on molecular orientation of liquid crystals", *Phys. Condens. Matter.* 11 (1999), R439.
- [Slussarenko 97] S. Slussarenko, O. Francescangeli, F. Simoni, Y. Reznikov, "High resolution polarization gratings in liquid crystals", *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997), 3613.
- [Smith 81] P. W. Smith, A. Ashkin, W. J. Tomlinson, "Four-wave mixing in an artificial Kerr medium", *Opt. Lett.* 6 (1981), 284.
- [Solymar 96] L. Solymar, M. Aguilar, F. Agullo-Lopez, "Unified two-dimensional model for grating dynamics in photorefractive materials", *J. Appl. Phys.* 80 (1996), 1268.
- [Solymar 97] L. Solymar, M. Aguilar, J. Limeres, F. Agullo-Lopez, "A two-dimensional analysis for space-charge fields in anisotropic photorefractive materials", *J. Appl. Phys.* 81 (1997), 2070.
- [Stepanov 87] S. I. Stepanov, S. M. Shandarov, N. D. Khat'kov, "Photoelastic contribution to the photorefractive effect in cubic crystals", *Sov. Phys. Solid State* 29 (1987), 1754.
- [Stepanov 98] S. Stepanov, N. Korneev, A. Gerwens, K. Buse, "Self-diffraction from free surface relief gratings in a photorefractive $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystal", *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998), 879.
- [Sutter 90] K. Sutter, P. Günter, "Photorefractive gratings in the organic crystal 4-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane", *J. Opt. Soc. Am. B* 7 (1990), 2274.

- [thèse Collino] R. Collino, "Contribution à la conception et à la mise au point d'un immunocapteur optique à guide d'onde planaire élaboré par le procédé sol-gel", thèse de doctorat soutenue en décembre 1994, Université de Technologie de Compiègne.
- [thèse Darracq] B. Darracq, "Etude des mécanismes d'orientation et de migration moléculaire dans des films minces sol-gel : déformation de surface et non-linéarités quadratiques", thèse de doctorat soutenue en décembre 1999, Université Paris-Sud.
- [thèse El Osman] A. El Osman, "Etude de mécanismes d'orientation photoinduite de molécules de colorants dans des films de polymères", thèse de doctorat soutenue en juin 1998, Université Paris-Sud.
- [thèse Hamri] A. Hamri, "Caractérisation magnéto-optique du photochromisme dans les cristaux photoréfractifs de type $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{Ti}$)", thèse de doctorat soutenue en mai 1996, Université Paris-Sud.
- [thèse Hosotte] S. Hosotte, "Effets orientationnels induits par photo-isomérisation Spiropyrane-Mérocyanine dans un film de polymère soumis à un champ électrique", thèse de doctorat soutenue en janvier 1996, Université Paris-Sud.
- [thèse Marquet] H. Marquet, "Etudes optiques et photothermiques des transferts de charges dans des sillénites (BMO). Rôle des centres pièges dans le photochromisme et effets de certains dopants", thèse de doctorat soutenue en 1998, Université de Strasbourg I.
- [thèse Montant] S. Montant, "Etude des non linéarités optiques d'ordre deux et trois de verres", thèse de doctorat soutenue en octobre 1999, Université Bordeaux I.
- [thèse Riehl] D. Riehl, "Caractérisation des propriétés optiques non-linéaires quadratiques de couches minces élaborées par le procédé sol-gel", thèse de doctorat soutenue en juin 1996, Université Paris-Sud.
- [Todorov 84] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, "Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence", *Appl. Opt.* 23 (1984), 4309.
- [Viswanathan 99] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, S. K. Tripathy, J. Kumar, "A detailed investigation of the polarization-dependent surface-relief-grating formation process on azo polymer films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999), 5928.
- [Volodin 95] B. L. Volodin, Sandalphon, K. Meerholz, B. Kippelen, N. V. Kukhtarev, N. Peyghambarian, "Highly efficient photorefractive polymers for dynamic holography", *Opt. Eng.* 34 (1995), 2213.
- [Volodin 96] B. L. Volodin, B. Kippelen, K. Meerholz, N. Peyghambarian, N. V. Kukhtarev, H. J. Caulfield, "Study of non-Bragg orders in dynamic self-diffraction in a photorefractive polymer: experiment, theory, and applications", *J. Opt. Soc. Am. B* 13 (1996), 2261.
- [Voloschenko 95] D. Voloschenko, A. Khyzhnyak, Y. Reznikov, V. Reshetnyak, "Control of an easy-axis on nematic-polymer interface by light action to nematic bulk", *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995), 566.

- [Voloschenko 99] D. Voloschenko, O. D. Lavrentovitch, "Light-induced director-controlled microassembly of dye molecules from a liquid crystal matrix", *J. Appl. Phys.* 86 (1999), 4843.
- [Walsh 92] C. A. Walsh, W. E. Moerner, "Two-beam coupling measurements of grating phase in a photorefractive polymer", *J. Opt. Soc. Am. B* 9 (1992), 1642.
- [Wang 97 (1)] Q. Wang, A. K. Hodari, D. A. Temple, "Edge effects in photorefractive thin films", *J. Appl. Phys.* 81 (1997), 545.
- [Wang 97 (2)] Q. Wang, D. A. Temple, "The effect of substrates on the transverse geometry photorefractive thin films", *J. Appl. Phys.* 82 (1997), 3667.
- [Wang 99] F. Wang, Z. Chen, Q. Gong, Y. Chen, H. Chen, "Electroabsorption and orientationally enhanced electroabsorption grating in an azo-dye doped photorefractive composite", *J. Opt. Soc. Am. B* 16 (1999), 366.
- [Woods 83] R. J. Woods, L. Young, "Spatial phase shift during hologram writing in lithium niobate", *Ferroelectrics* 46 (1983), 275.
- [Wortmann 96] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, D. M. Burland, "Design of optimized photorefractive polymers: a novel class of chromophores", *J. Chem. Phys.* 105 (1996), 10637.
- [Wright 98] D. Wright, M. A. Diaz-Garcia, J. D. Casperson, M. DeClue, W. E. Moerner, R. J. Twieg, "High-speed photorefractive polymer composites", *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), 1490.
- [Wu 91] J. W. Wu, "Birefringent and electrooptic effects in poled polymer films: steady-state and transient properties", *J. Opt. Soc. Am. B* 8 (1991), 142.
- [Wung 91] C. J. Wung, Y. Pang, P. N. Prasad, F. E. Karasz, "poly(p-phenylene vinylene)-silica composite: a novel sol-gel processed non-linear optical material for optical waveguides", *Polymer* 32 (1991), 605.
- [Xia 94] P. Xia, J. P. Partanen, "Phase-sweep method for characterization of cw-laser-induced dielectric gratings", *Opt. Lett.* 19 (1994), 378.
- [Zel'dovich 81] N. V. Tabiryan, B. Y. Zel'dovich, "The orientational optical nonlinearity of liquid crystals", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 62 (1981), 637.
- [Zgonik 94] M. Zgonik, P. Bernasconi, M. Duelli, R. Schlessner, P. Günter, M. H. Garrett, D. Rytz, Y. Zhu, X. Wu, "Dielectric, elastic, piezoelectric, electro-optic and elastooptic tensors of BaTiO₃ crystals", *Phys. Rev. B* 50 (1994), 5941.
- [Zha 90] M. Z. Zha, P. Amrhein, P. Günter, "Measurement of phase shift of photorefractive gratings by a novel method", *IEEE J. Quant. Elec.* 26 (1990), 788.
- [Zhang 97] Q. M. Zhang, J. Su, C. H. Kim, R. Ting, R. Capps, "An experimental investigation of electromechanical responses in a polyurethane elastomer", *J. Appl. Phys.* 81 (1997), 2770.

Nom : Frey

Prénom : Laurent

Sujet :

Dispositif d'analyse dynamique de réseaux photoinduits
Application à divers matériaux photosensibles

Nous avons développé un véritable instrument de mesure et de caractérisation en temps réel des réseaux dynamiques photoinduits dans des matériaux holographiques. La technique des réseaux mobiles utilisée ne suppose pas connue la nature du réseau. Elle caractérise les modulations d'indice et d'absorption, à savoir leurs amplitudes et leurs déphasages par rapport au système de franges d'inscription. Il suffit de translater le réseau pendant un temps très bref perpendiculairement aux franges, et de détecter les variations d'intensité des faisceaux qui les forment. Nous avons évalué les capacités et les limitations de ce dispositif qui fournit, pour la première fois, la cinétique de l'ensemble des paramètres des réseaux. Nous l'avons adapté aux différents types de matériaux étudiés.

Dans des matériaux photoréfractifs organiques, le déphasage du réseau d'indice mesuré indique bien un effet non local, dont les manifestations sont compatibles avec l'effet photoréfractif qui serait créé par orientation des chromophores sur la direction du champ total. Nous avons aussi décelé un petit réseau d'absorption en quadrature avec le réseau d'indice majoritaire. Dans les sol-gels mous SiK-DR1, nous avons séparé le réseau de surface du réseau de photoisomérisation, et mesuré directement pour la première fois le déphasage de π des réseaux de surface. Mettant un terme à un débat résultant d'expériences indirectes et controversées, cette valeur est en accord avec les modèles de photomigration.

Nous avons montré que la variation temporelle quasi linéaire du déphasage des réseaux, observée avec des matériaux sol-gels et des cristaux liquides, est un artéfact expérimental qui affecte l'analyse de tous les matériaux lents : ce sont les franges d'inscription qui bougent par rapport au réseau photoinduit. Cette dérive des franges est à l'origine des phénomènes de transfert d'énergie décrits dans certains de ces matériaux lents.

Mots-clés : réseaux photoinduits, diffraction, mélange à deux ondes, effet photoréfractif, matériaux organiques, sol-gels, cristaux liquides.