

N° d'ordre : 2477

# THESE

présentée à  
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de  
**DOCTEUR EN PHYSIQUE DE L'UNIVERSITE**

Spécialité

Lasers Molécules et Rayonnement Atmosphérique

Par

**Yves QUIQUEMPOIS**



**Création et caractérisation d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres massifs et dans les fibres optiques à base de silice.**

**Soutenue le 16 Juin 1999**

Membres du Jury :

M <sup>r</sup> Jacques LUCAS	Professeur, Université de Rennes	Président
M <sup>r</sup> Alain BARTHELEMY	Directeur de recherche CNRS, Université de Limoges	Rapporteur
M <sup>r</sup> Dominique BOSCH	Ingénieur de recherche, CNET Lannion	Rapporteur
M <sup>r</sup> Dominique DEROZIER	Professeur, Université de Lille I	Examineur
M <sup>r</sup> Pascal BERNAGE	Professeur, Université de Lille I	Co-directeur de thèse
M <sup>r</sup> Pierre NIAY	Professeur, Université de Lille I	Co-directeur de thèse

*A ma famille,*

*à Sylvie.*

« Pour le savant, croire la science achevée est toujours  
une illusion aussi complète que le serait  
pour l'historien de croire l'histoire terminée. »

Louis de Broglie, *Physique et microphysique*

# REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules au sein de l'équipe Photonique. Je veux tout d'abord exprimer ma gratitude envers Jean Michel ROBBE pour m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Je remercie vivement Pierre NIAY et Pascal BERNAGE pour avoir accepté de diriger mon travail de thèse et pour m'avoir fait bénéficier de leurs compétences scientifiques tout au long de ces trois années. Ils ont en particulier contribué à me faire acquérir la rigueur et la méthodologie nécessaires à un travail dont une part non négligeable était expérimentale.

Je voudrais également remercier sincèrement Jacques LUCAS pour m'avoir fait l'honneur de bien vouloir présider ce jury de thèse. Je remercie également Dominique Derozier pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis reconnaissant envers Alain BARTHELEMY et Dominique BOSC pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour mon travail en acceptant d'être rapporteurs.

Je remercie également les chercheurs du C.N.E.T. Lannion pour avoir fourni de nombreux échantillons. Je voudrais en particulier remercier Jean François BAYON du laboratoire DTD/RTO pour avoir réalisé des fibres, Nicole DEVOLDER (laboratoire DTD/PIH) et Madeleine BONNEL (DTD/LAM) pour avoir fourni des verres germanosilicates massifs.

J'exprime ma gratitude envers Gilbert MARTINELLI pour avoir contribué de façon non négligeable à ce travail. Je voudrais également le remercier pour avoir contribué à mon intégration dans l'équipe et m'avoir fait partager ses très nombreuses idées lors de nos « poses pédagogiques ».

Un grand merci à Marc DOUAY pour m'avoir accordé un peu de son temps très précieux en particulier lors de mon stage de D.E.A. mais également durant la thèse.

Je remercie vivement Paul MORETTI pour avoir bien voulu réaliser des implantations de protons dans des échantillons de verre de silice.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ma gratitude envers toutes les personnes que j'ai côtoyées durant ces trois années. Je salue plus particulièrement Wen-Xiang XIE pour m'avoir supporté dans son bureau, Jean PESEZ et Jonathan COURBE pour leur aide technique très précieuse ainsi que leur bonne humeur communicative, Frédéric FEASE, Frédéric VALENTIN et Pascaline DUTHERAGE pour leur contribution aux expériences, et Marie-Thérèse LEDEE pour sa disponibilité et son aide.

Je voudrais remercier tout particulièrement Olivier BUSTIN pour son soutien moral et son aide précieuse.

Je remercie également tous mes collègues de thèse et amis : Bruno LECONTE, Dominique RAZAFIMAHATRATRA, David RAMECOURT.

Enfin, je voudrais remercier ma femme pour son soutien, sa patience et pour avoir su également supporter mes nombreuses absences durant ces années.

# Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Etat de l'art	5
Chapitre II : Modification permanente des propriétés optiques d'un verre de silice par application d'un champ électrique statique	33
Chapitre III : Contribution à l'étude de la polarisation induite par effet thermique dans des verres massifs en silice amorphe. Mise en œuvre d'une méthode de mesure de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux au moyen d'une expérience de franges de Maker	91
Chapitre IV : Etude de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par polarisation thermique de fibres optiques dopées à l'oxyde de germanium	217
Chapitre V : Polarisation induite par insolation ultraviolette	255
Chapitre VI : Expériences d'implantation d'ions $H^+$ dans une fibre optique et dans des lames de verre Suprasil <sup>TM</sup> I	275
Conclusion	287
Annexes	291
Bibliographie	315

## Introduction

En 1978, le groupe de K.O. Hill découvre la photosensibilité des fibres optiques et le réseau de Bragg (ou d'indice de réfraction) photoinduit [Hill 78]. Ces auteurs injectent une onde optique monofréquence issue d'un laser continu à argon ionisé ( $\lambda_p=488$  nm) dans une fibre optique germanosilicate monomode. Après excitation de la fibre optique pendant plusieurs heures, ils observent qu'un réseau d'indice de réfraction permanent s'est créé à partir de la figure d'ondes stationnaires résultant du battement entre l'onde directe et l'onde réfléchiée par la face de sortie. Cette découverte suscita peu d'intérêt jusqu'à ce que, en 1989, G. Meltz et al. proposent une méthode de création d'un réseau de Bragg dans des fibres optiques. La méthode consiste à insoler la fibre optique latéralement au travers de la gaine par un champ de franges ultraviolettes [Meltz 89]. A la différence de la méthode de K.O.Hill, la méthode de G.Meltz permet d'accorder la longueur d'onde de résonance du réseau dans une zone spectrale utile pour les applications.

Depuis, le réseau d'indice de réfraction photoinduit a donné lieu à de très nombreuses études fondamentales et se trouve largement utilisé dans les applications concernant les télécommunications optiques et les réseaux de capteurs à fibres optiques.

La découverte d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux permanente induite dans les fibres est également d'origine expérimentale. En 1986, U. Österberg et W. Margulis injectent une onde issue d'un laser Nd:YAG pulsé, de longueur d'onde  $1.064 \mu\text{m}$ , dans une fibre optique germanosilicate monomode. Après insolation de la fibre pendant douze heures environ, ils observent la formation d'une onde harmonique de longueur d'onde  $0.532 \mu\text{m}$  [Österberg 86].

Cette découverte s'est avérée fondamentale puisqu'elle démontre la possibilité de créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans une fibre germanosilicate. Une telle création autorise non seulement la génération d'une onde seconde harmonique ou le mélange d'ondes, mais aussi la variation de l'indice du cœur de la fibre sous l'effet d'un champ électrique statique ou variable, par effet Pockels.

On pouvait dès lors espérer faire varier l'indice du cœur d'une fibre optique par effet Pockels avec un temps de réponse limité par l'électronique de commande, en utilisant des tensions relativement peu élevées en comparaison de celles qui sont nécessaires pour obtenir cette variation par effet Kerr.

Depuis cette découverte, de nombreux laboratoires se sont intéressés à la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans la silice amorphe ou dans des fibres optiques. Il s'agit de développer des composants « actifs » directement utilisables dans les télécommunications optiques (faible coût, faible tension, haute fréquence) ou dans les réseaux de capteurs à fibre. En effet, insérée dans des éléments « passifs » que sont les coupleurs à fibre optique, les interféromètres à fibre optique ou les réseaux de Bragg photoinscrits, la zone rendue « active » permet de réaliser des composants tels que des modulateurs à fibre, de commander électriquement des multiplexeurs ou d'accorder la longueur d'onde de filtres par effet Pockels.

En 1995, le groupe photonique du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules décide de s'intéresser à ce thème de recherche et initie une étude sur les méthodes de création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des fibres optiques par application d'un champ électrique statique (polarisation du verre). A cette époque, les mécanismes de création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres étaient encore très mal compris et aucun modèle totalement satisfaisant n'avait été proposé dans la littérature scientifique du domaine. L'expérience acquise par le laboratoire dans le domaine de la photosensibilité des verres dopés a motivé cette nouvelle orientation puisque les domaines d'application et les matériaux restent similaires. Le projet a été élaboré en collaboration avec le CNET France Telecom. Son début coïncide avec mon entrée au laboratoire.

Les objectifs poursuivis étaient doubles : d'une part comprendre les mécanismes microscopiques responsables de cet effet et d'autre part, créer un effet non-linéaire suffisant afin de réaliser un composant qui puisse être commandé par l'action d'un champ électrique externe.

J'ai donc été chargé de développer différentes expériences de création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des fibres optiques à structure évidée et dans des verres massifs. La caractérisation des effets non-linéaires créés dans les fibres optiques a été réalisée par des méthodes interférométriques utilisant la

technologie des réseaux de Bragg. Par contre, la caractérisation des effets créés dans les matériaux massifs a été effectuée grâce à la mise en œuvre et au développement d'une expérience de franges de Maker [Bloenbergen 62].

Le mémoire est organisé de la façon suivante :

Dans le chapitre I, nous dressons tout d'abord l'historique des principales expériences qui ont contribué à améliorer les techniques de création d'une susceptibilité d'ordre deux dans les verres de silice et les fibres optiques. Nous nous sommes non seulement attachés à présenter les expériences décrites dans la littérature scientifique, à indiquer l'ordre de grandeur de la susceptibilité non-linéaire induite dans le matériau, mais aussi à décrire les modèles microscopiques qui ont été proposés.

Le chapitre II est consacré à l'étude de la modification des propriétés optiques linéaires et non-linéaires d'un verre de silice amorphe en présence d'un champ électrostatique. La première partie de ce chapitre est relative au calcul de la forme du tenseur décrivant la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux induite dans un matériau isotrope par les différentes techniques de polarisation en usage. Un calcul de la biréfringence induite est également effectué. Différents modèles sont ensuite proposés pour rendre compte de la réalité expérimentale. Notamment, le modèle de migration de charges proposé par T.M. Proctor et al. en 1959 est présenté ainsi qu'un modèle basé sur une orientation de molécules hyperpolarisables [Proctor 59].

L'étude de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des matériaux massifs par application d'un champ statique sur le matériau chauffé est présentée dans le chapitre III. L'intensité de l'onde harmonique, générée par une onde de pompe dans un verre de silice ayant subi ce traitement, est calculée pour un profil longitudinal quelconque de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. La présentation du calcul fait l'objet de la première partie du chapitre. La forme des franges de Maker, obtenues lorsque l'échantillon est placé dans l'air, est représentée dans le cas particulier où le profil est rectangulaire.

Le dispositif expérimental permettant de mesurer l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence du laser de pompe sur l'échantillon est ensuite décrit.

La dernière partie du chapitre III est consacrée à l'étude expérimentale de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres commerciaux (Infrasil™ 301 et Suprasil™ I) et dans des verres de silice dopée à l'oxyde de germanium.

Le chapitre IV traite des dispositifs expérimentaux mis au point pour créer et caractériser la polarisation induite dans des fibres optiques à structure évidée. La première partie est consacrée à la présentation du dispositif expérimental permettant d'effectuer une polarisation thermique dans la fibre optique. Nous présentons ensuite une méthode de mesure originale permettant de déterminer non seulement les valeurs des susceptibilités non-linéaires d'ordre deux et trois de la fibre optique mais aussi le sens du champ électrique implanté.

Dans le chapitre V, nous nous intéressons à la comparaison de la cinétique de croissance de réseaux de Bragg photoinscrits dans des fibres optiques à structure évidée en présence ou en l'absence d'un champ électrique. Les réseaux ont été inscrits en insolvant le cœur de la fibre par un système de franges ultraviolettes de longueurs d'onde égales à 193 nm ou 244 nm. La première partie est relative à la présentation des dispositifs expérimentaux destinés à réaliser l'inscription des réseaux de Bragg. Les résultats expérimentaux obtenus permettent de fournir des renseignements sur les mécanismes microscopiques responsables de la photosensibilité et de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

Le dernier chapitre présente les résultats d'une étude de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par une méthode d'implantation de protons dans des verres massifs et des fibres optiques.



## Chapitre I

# Etat de l'art

<b>I Définition de la terminologie « polarisation statique induite dans le matériau ».</b>	<b>9</b>
<b>II Etat de l'Art.</b>	<b>10</b>
<b>II.1 Génération de l'harmonique deux dans des fibres optiques préparées par des méthodes internes.</b>	<b>10</b>
<b>II.2 Création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des fibres optiques et des verres massifs par des méthodes externes.</b>	<b>15</b>
<b>II.2.1 Polarisation induite par chauffage de verres en silice amorphe sous champ électrostatique intense.</b>	<b>16</b>
<b>II.2.2 Polarisation induite par insolation ultraviolette de longueur d'onde 193 nm dans un matériau dopé à l'oxyde de germanium soumis à un champ électrostatique : polarisation UV.</b>	<b>23</b>
<b>II.2.3 Polarisation induite par l'implantation de charges directement dans la matrice vitreuse.</b>	<b>26</b>
<b>III Conclusion sur les différentes méthodes de polarisation du verre.</b>	<b>27</b>

# Chapitre I : Etat de l'art

## I. Définition de la terminologie « polarisation statique induite dans le matériau ».

Dans la suite de notre mémoire, les susceptibilités non-linéaires d'ordre deux et trois sont le plus souvent désignées respectivement par les symboles  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$ .

La susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  est nulle dans les cristaux centro-symétriques. Elle n'existe pas non plus dans les matériaux amorphes tels que les verres puisqu'aucun élément de symétrie n'est présent à l'échelle de quelques micromètres. La création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres et en particulier dans les verres de silice amorphe constitue un thème de recherche assez nouveau en France. Aussi aucune dénomination française n'existe pour nommer les différentes méthodes permettant de créer cette susceptibilité d'ordre deux. Il existe dans la littérature le terme anglais « poling » qui regroupe ces différents moyens. Ce terme sera traduit par la suite par celui de « polarisation statique induite dans le matériau », « polarisation statique du matériau » ou encore « polarisation » quand aucune confusion ne sera possible avec l'état de polarisation de la lumière ou encore avec la polarisation induite par le champ optique résultant de la polarisabilité du matériau.

## II. Etat de l'Art.

Un schéma chronologique récapitulatif des différentes avancées dans le domaine de la création d'une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est présenté tableau 1.1. Ce tableau présente une liste non exhaustive des publications sur ce sujet. En effet, plus de 200 articles parus traitent de la polarisation permanente du verre de silice. Nous avons retenu ceux qui nous semblent les plus significatifs [Dianov 94].

### II.1. Génération de l'harmonique deux dans des fibres optiques préparées par des méthodes internes.

#### II.1.1. Création d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux évoluant périodiquement le long du cœur d'une fibre optique.

#### Génération de l'harmonique deux dans des fibres optiques en silice dopée à l'oxyde de germanium.

Les premières expériences de polarisation d'un milieu amorphe correspondent à la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux évoluant périodiquement le long de l'axe de la fibre. Cette susceptibilité permanente résulte du battement des ondes de pompe et des ondes harmoniques se propageant dans une fibre optique. Dans le tableau 1.1, les articles correspondant à cette méthode de création de non-linéarités sont référencés en vert.

L'expérience originale a été réalisée par U. Österberg et al. [Österberg 86] : ces chercheurs ont injecté pendant 12 heures la radiation (de longueur d'onde 1.064  $\mu\text{m}$ ) issue d'un laser Nd:YAG (Q-modulé, modes bloqués) dans une fibre optique standard monomode dopée à l'oxyde de germanium. La puissance crête injectée dans le cœur de la fibre était de l'ordre de 20 kW. Ils ont ainsi obtenu un taux de conversion en harmonique deux de l'ordre de 5 % (le taux de conversion est défini par le rapport de la puissance de l'onde harmonique sur la puissance de l'onde de pompe).

L'ordre de grandeur de l'efficacité de conversion en seconde harmonique ne peut s'expliquer qu'en supposant qu'une **susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée et que la condition d'accord de phase** se trouve vérifiée. En effet, R.W. Terhune et al. ont montré que si des effets quadripolaires électriques et des effets d'interface cœur-gaine (dans le cas d'une fibre optique) peuvent également engendrer la création d'une onde harmonique, l'ordre de grandeur de l'efficacité de doublage ( $10^{-5}$ ) qui en résulte est négligeable vis à vis du résultat obtenu par U. Österberg et al. [Terhune 87].

### **II.1.2. Description phénoménologique et modèles permettant d'expliquer le quasi-accord de phase.**

Suite à cette découverte, R.H. Stolen et H.W.K. Tom ont proposé un modèle expliquant le taux élevé de conversion de l'onde en son harmonique deux [Stolen 87]. Selon ces auteurs, un champ électrique statique est créé dans le matériau par un mécanisme de rectification optique : l'onde de pompe à la pulsation  $\omega$  polarisée linéairement et l'onde harmonique à la pulsation  $2\omega$  (créée par les effets d'ordre supérieurs) engendrent une polarisation statique  $\vec{P}^{DC}$  dans le matériau par mélange optique.  $\vec{P}^{DC}$  est parallèle à  $\vec{E}(\omega)$ . Son amplitude se déduit de la relation (1.1).

$$P^{DC} = \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)}(0 = -2\omega + \omega + \omega) \times |E(2\omega)^* E(\omega) E(\omega)| \times \cos(\Delta k z) \quad (1.1)$$

Dans l'équation (1.1),  $\omega$  représente la pulsation de l'onde de pompe.  $\Delta k$  est le terme qui rend compte du désaccord de vitesse de phase entre l'onde doublée et l'onde de pompe :

$$\Delta k = \frac{4\pi}{\lambda} (n(\frac{\lambda}{2}) - n(\lambda)) \quad (1.2)$$

Le champ statique associé à  $\vec{P}^{DC}$  évolue périodiquement en amplitude et en signe (période  $\Lambda = \frac{2\pi}{\Delta k}$ ) le long de l'axe ( $Oz$ ) de propagation de la fibre. Il s'écrit :

$$\vec{E}^{DC} = \frac{\vec{P}^{DC}}{\chi^{(1)} \epsilon_0} \quad (1.3)$$

L'amplitude de  $\vec{E}^{DC}$  a été estimée à 4 V/cm d'après les valeurs numériques des paramètres de l'expérience [Bergot 88].

R.H. Stolen et H.W.K. Tom supposent que le champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  associé à  $\vec{P}^{DC}$  permet d'aligner des défauts de structure dipolaire créés par les champs optiques (ou préexistants dans la fibre). Les dipôles ainsi orientés de façon permanente créent à leur tour un champ statique permanent à l'origine du réseau de  $\chi^{(2)}$  dans la fibre.

Ces auteurs supposent que la valeur du terme de  $\chi^{(2)}$  responsable de la génération de l'onde harmonique est directement proportionnelle à celle de  $\vec{P}^{DC}$  selon la relation :

$$\chi^{(2)} = \gamma \cdot P^{DC} \quad (1.4)$$

où  $P_{DC}$  représente la projection de  $\vec{P}^{DC}$  sur une direction perpendiculaire à  $(Oz)$ .

Ainsi, le terme  $\chi^{(2)}$  créé dans le cœur de la fibre change de signe avec la périodicité  $\Lambda$  si bien que l'onde harmonique est générée à partir de l'onde de pompe selon la condition de quasi-accord de phase.

Pour vérifier la validité de leur modèle, ils injectent simultanément une onde de pompe et une onde de fréquence double dans le cœur de la fibre. Les deux ondes sont polarisées linéairement selon la même direction. L'intensité de l'onde harmonique créée par doublage de fréquence dans un cristal non-linéaire est de quelques ordres de grandeur plus élevée que celle générée par des effets quadripolaires ou des effets de surface (interface cœur-gaine). L'expérience s'avère concluante puisque le temps de préparation de la fibre optique passe de 12 heures à quelques minutes. Cette technique de création d'un  $\chi^{(2)}$  est qualifiée par le terme : **méthode d'ensemencement** (« seeding »).

Plusieurs expériences ont été effectuées au cours de l'année 1988 afin de mettre à l'épreuve la validité de ce modèle. En particulier, M.V. Bergot et al. se sont proposés de tester l'hypothèse de création de défauts par un champ optique puis de leur alignement par un champ statique [Bergot 88]. A cet effet, ils substituent au champ électrique périodique  $\vec{E}^{DC}$  un champ électrique statique uniforme le long de l'axe de la fibre (20 V/ $\mu\text{m}$ ) et perpendiculaire à cet axe. Ils injectent simultanément une radiation de longueur d'onde 485 nm issue d'un laser à colorant pulsé. Ils comparent alors la puissance optique de l'onde harmonique d'un laser à Nd:YAG (de puissance optique à 1.06  $\mu\text{m}$  inférieure à 75 W) générée dans la fibre préparée à celle obtenue par une fibre non préparée. M.V. Bergot et al. montrent qu'au delà d'un seuil d'intensité de la radiation bleue, la puissance harmonique croît avec l'intensité de l'onde bleue puis se sature. Elle croît également avec le champ statique appliqué avec une tendance à la saturation lorsque le champ est supérieur à 5 V/ $\mu\text{m}$ . Bien que cette expérience soit d'une mise en œuvre délicate en raison d'absence de réseau de  $\chi^{(2)}$  et donc d'adaptation des vitesses de phase, elle permet de conclure à la cohérence du modèle présenté par R.H. Stolen.

Cependant, en 1988, V. Mizrahi et al. réalisent une expérience qui remet en cause le modèle proposé par R.H.W. Stolen et al. [Mizrahi 88]. En effet, ces auteurs ont préparé la fibre optique par la méthode d'ensemencement [Stolen 87] tout en appliquant un champ électrique externe statique d'amplitude (1 V/ $\mu\text{m}$ ) selon la direction de polarisation des champs optiques. Les conditions de leur expérience étaient telles que le réseau de  $\chi^{(2)}$  était saturé en absence de champ électrique statique externe. L'application de ce champ externe d'amplitude très supérieure à celle du champ électrique de rectification optique (4 V/cm) aurait dû, selon le modèle de R.H. Stolen et H.W.K. Tom, diminuer l'efficacité de formation du réseau de  $\chi^{(2)}$  dans le cœur de la fibre optique et donc se traduire par une baisse significative de la puissance de l'onde doublée puisque les conditions de quasi-accord de phase n'étaient plus respectées. L'expérience s'est révélée négative puisque V. Mizrahi et al. ont relevé des intensités de seconde harmonique comparables à celles de la référence [Stolen 87], montrant ainsi l'apparition d'un réseau de  $\chi^{(2)}$ .

Finalement, en **1989** un modèle basé sur l'**effet photovoltaïque cohérent** a été proposé par E.M. Dianov et al. [Dianov 89]. Ce modèle suppose qu'un champ électrique statique permanent de l'ordre de  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$  est créé dans la fibre par effet photovoltaïque cohérent. L'effet photovoltaïque cohérent provient d'une interférence entre deux champs optiques de pulsation  $\omega$  et un champ optique de pulsation  $2\omega$ . Ce phénomène d'interférence est supposé être à l'origine de l'ionisation de centres de défauts préexistants ou photoinduits. Les électrons sont éjectés dans une direction perpendiculaire à l'axe de la fibre et piégés dans la gaine optique. Le sens et l'amplitude du photocourant évoluent de façon périodique le long de l'axe de la fibre avec la périodicité  $\Lambda$ . Un champ électrique permanent  $\vec{E}^{DC}$  périodique le long de l'axe de la fibre, perpendiculaire à cet axe est ainsi créé dans le cœur de la fibre. En réponse à ce champ, un courant de conduction se produit et s'oppose à sa formation. L'état stationnaire est atteint quand l'amplitude du courant de conduction est égale à celle du courant photovoltaïque. Le modèle photovoltaïque cohérent est donc un modèle de séparation de charges positives et négatives qui suppose qu'un champ  $\vec{E}^{DC}$  permanent est figé dans la matrice vitreuse. Le réseau de  $\chi^{(2)}$  est créé en raison de l'existence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre trois selon la relation (1.5).

$$\chi^{(2)} = \chi^{(3)} \times E^{DC} \quad (1.5)$$

Pour conclure cette présentation, il faut signaler que la méthode de photoinscription de réseaux de  $\chi^{(2)}$  dans des fibres optiques dopées à l'oxyde de germanium a permis d'obtenir un rendement maximal de conversion de l'onde de pompe en seconde harmonique de 5%. Ce taux de conversion élevé provient du quasi-accord de phase entre l'onde doublée et son onde de source sur des longueurs de couplage de plusieurs centimètres. Ce quasi-accord de phase provient de la périodicité spatiale du sens du champ électrique statique créé dans le cœur de la fibre. Cependant, les valeurs de  $\chi^{(2)}$  obtenues restent faibles (de l'ordre de  $10^{-3} \text{ pm/V}$ ).

## II.2. Création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des fibres optiques et des verres massifs par des méthodes externes.

La création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les expériences citées précédemment a été modélisée en supposant qu'un champ électrique statique permanent est créé au sein du matériau. Ce champ résulte de déplacements de charges ou d'orientation d'entités dipolaires induites par le battement entre des ondes optiques guidées. L'idée est venue d'augmenter l'efficacité du processus de création du champ statique figé dans le verre en appliquant maintenant un champ électrique statique externe sur un matériau chauffé ou insolé par un rayonnement issu d'un laser. Le rôle du chauffage consiste à élever la température du matériau de façon à favoriser la conduction de charges électriques sous l'effet du champ statique. Nous désignons cette méthode sous le vocable de polarisation thermique. L'insolation du verre au moyen d'un faisceau laser a pour effet d'augmenter la concentration des défauts ponctuels susceptibles d'être orientés. Cette méthode a déjà été initiée par M.V. Bergot et al. dans l'expérience décrite au paragraphe II.1.2 [Bergot 88]. Le choix d'une radiation de couleur bleue pour insoler le verre germanosilicate avait été dictée dans cette expérience par le fait que ce type de radiation crée des centres colorés par pompage à deux photons d'une bande de défaut du verre (GODC). Cette bande de défaut résulte d'une lacune d'oxygène (bande située vers 5.1 eV). Ne disposant pas de laser ultraviolet en résonance avec la bande GODC, M.V. Bergot et al. ont donc utilisé des lasers de couleur bleue\*. Les expériences actuelles sont réalisées au moyen de radiation ultraviolettes qui s'avèrent en général beaucoup plus efficaces que les radiations visibles pour créer des défauts. Nous désignons ces méthodes sous le vocable de polarisation UV.

---

\* Laser à colorant pulsé de longueur d'onde égale à 485 nm et laser continu à Argon à 488 nm.

### **II.2.1. Polarisation induite par chauffage de verres en silice amorphe sous champ électrostatique intense.**

Les articles faisant référence à la méthode de polarisation thermique sont répertoriés en jaune sur le tableau 1.1.

La première expérience de polarisation induite par application d'un champ électrique statique sur un matériau porté à haute température a été réalisée en 1991 par R.A. Myers et al. [Myers 91]. Ces auteurs ont montré que cette méthode permet de créer une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  dans un verre de silice. De plus, ils ont proposé un modèle microscopique permettant de rendre compte de leurs observations. La procédure expérimentale utilisée a été la suivante :

Des lames à faces parallèles en verre de silice (verres commerciaux : Optosil, Homosil, Infrasil) ont été tout d'abord placées entre une électrode de silicium et une électrode d'acier inoxydable. Cette disposition permet d'appliquer un champ électrique externe statique perpendiculaire au plan des faces parallèles. La polarisation thermique des lames a ensuite été réalisée selon le protocole expérimental suivant :

**-Chauffage** de l'ensemble électrodes-échantillon à une température comprise entre 250 et 350 °C.

**-Application de la haute tension** entre les électrodes lorsque la température maximale est atteinte. Le champ électrique ainsi appliqué est compris entre **2 et 4 V/ $\mu\text{m}$** .

**-Après 15 minutes** environ, le chauffage est arrêté mais la haute tension reste toujours appliquée jusqu'à ce que la température de l'ensemble échantillon-électrodes se stabilise à température ambiante.

**-La tension est ensuite arrêtée.**

R.A. Myers et al. ont montré que ce traitement thermique crée une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux **permanente localisée à la surface de l'échantillon qui est en contact avec l'anode**. Deux expériences ont permis de préciser la localisation spatiale du  $\chi^{(2)}$ . La première consiste à étudier le profil des

franges de Maker (voir chapitre III) obtenues en faisant varier l'angle d'incidence d'un faisceau laser de pompe sur l'échantillon. Cette expérience a permis de montrer que l'épaisseur de la zone non-linéaire est égale à environ **3  $\mu\text{m}$** . Ce résultat a été confirmé par le même groupe de la façon suivante : une attaque chimique de la face anodique (face où se trouve appliquée l'anode) a été effectuée au moyen d'acide fluorhydrique HF. L'intensité de l'onde harmonique a été enregistrée en fonction de l'épaisseur de la couche de silice enlevée. Après attaque chimique d'une épaisseur de 3  $\mu\text{m}$  environ, la puissance harmonique deux est quasi-nulle. Les valeurs de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  ont été estimées en mesurant les efficacités de doublage de fréquence dans l'expérience de franges de Maker (voir chapitre III). Dans la plupart des verres massifs en silice disponibles dans le commerce, la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée par polarisation thermique s'est avérée être de l'ordre de 1 pm/V [Myers 91].

En 1996, P.G. Kazansky et al. ont utilisé une méthode permettant de localiser et de déterminer le signe des charges électriques présentes dans un matériau vitreux [Kazansky 96]. L'expérience consiste à générer une impulsion acoustique de courte durée au sein du matériau et à enregistrer les amplitudes et les signes des courants créés par le mouvement des charges soumises à l'impulsion acoustique en fonction de la position de celle-ci dans le matériau. Ces auteurs ont montré l'existence de couches de charges positives et négatives près de la surface de l'échantillon en contact avec l'anode. Cependant, ils n'ont pas identifié l'origine du champ électrique avec certitude (charge d'espace ou orientation dipolaire).

En 1995, une équipe japonaise a étudié l'effet de la concentration d'ions  $\text{OH}^-$  (2500 ppm) dans un verre de silice sur la valeur de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée par polarisation thermique [Nasu 95]. Ce verre a été élaboré à partir d'une méthode sol-gel. Pour interpréter leurs résultats expérimentaux, ces chercheurs ont estimé que la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux a été créée sur une épaisseur de l'ordre de 700  $\mu\text{m}$ . Cependant H. Nasu et al. n'ont effectué aucune étude complémentaire pour vérifier cette localisation.

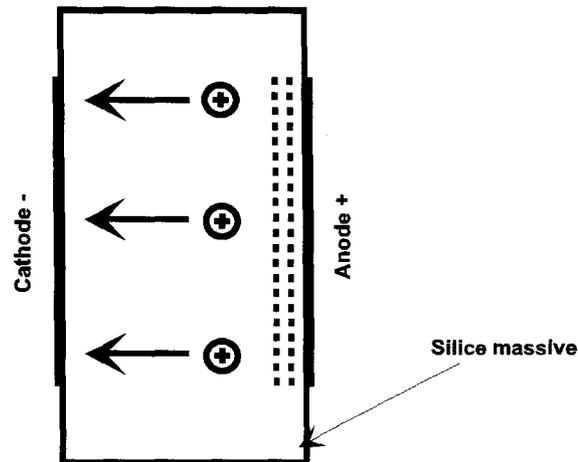
Suite à la publication de R.A. Myers et al., **plusieurs modèles microscopiques** rendant compte de la création d'un  $\chi^{(2)}$  dans la silice ont été décrits dans la littérature scientifique.

### **II.2.1.a. Les différents modèles microscopiques du procédé de polarisation thermique.**

Ainsi, l'expérience de R.A. Myers et al. a permis d'établir que la région polarisée, de faible épaisseur ( $\approx 3 \mu\text{m}$ ) est localisée à proximité de l'anode [Myers 91]. L'explication généralement avancée pour expliquer la création d'une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  suppose la formation d'un champ électrique intense (figé au sein du matériau) résultant de la séparation de charges macroscopique (modèle de conduction) ainsi que de l'orientation de défauts (modèle d'orientation de dipôles) [Mukherjee 94].

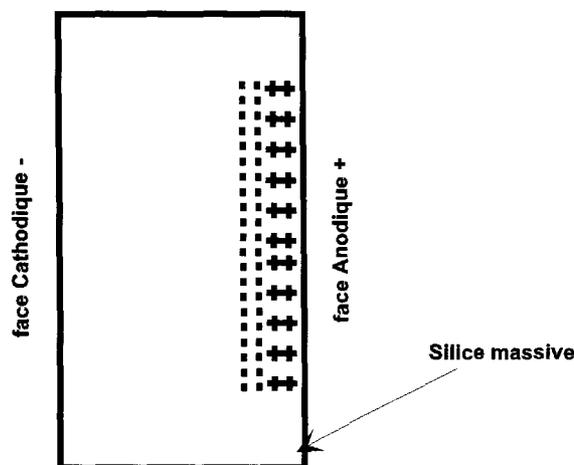
En 1994, un modèle microscopique simplifié a été proposé par P.G. Kazansky et al. pour expliquer la localisation très marquée du  $\chi^{(2)}$  à la surface anodique de l'échantillon [Kazansky 94-1]. Il est bien établi que des cations alcalins comme  $\text{Na}^+$  ainsi que le proton  $\text{H}^+$  sont les principaux porteurs de charges dans la silice [Elliott]. Des résultats récents montrent le rôle primordial de  $\text{H}^+$  dans le poling thermique [Nasu 93]. Sous l'action d'un champ électrique externe appliqué sur le verre porté à haute température, les cations diffusent vers l'électrode négative (cathode) où selon P.G. Kazansky, la plupart d'entre eux sont neutralisés par l'apport d'électrons du générateur de tension. Cette diffusion se traduit par une couche chargée négativement près de l'anode (voir figure 1.1) [Kazansky 94-1].

Cette couche chargée est responsable de l'apparition d'un champ électrostatique qui écranterait le champ électrique externe appliqué. Dès que l'écrantage est total, un régime stationnaire est atteint si bien que l'épaisseur de la couche chargée négativement reste limitée à quelques micromètres (typiquement  $10 \mu\text{m}$ ).



**Figure 1.1 : Schématisation de l'apparition d'une couche chargée négativement de quelques micromètres d'épaisseur près de la surface qui a été en contact avec l'anode durant la polarisation du verre (modèle de Kazansky).**

Après le cycle de chauffage, les électrodes qui étaient appliquées sur l'échantillon sont retirées à température ambiante. La face anodique chargée négativement peut alors interagir avec des ions présents dans l'atmosphère. P.G. Kazansky admet également la possibilité d'une ionisation des ions proches de l'anode pendant la polarisation. Des cations peuvent alors apparaître dans cette zone. Dans les deux hypothèses, une couche positive est créée près de la surface mise en contact avec l'anode et une couche négative subsiste plus en profondeur (voir figure 1.2).



**Figure 1.2 : Schématisation de la séparation de charges macroscopique résultant de la migration des cations durant la polarisation du verre et d'une ionisation partielle des charges proches de la surface anodique (modèle de Kazansky).**

Le champ électrique créé devient maximum dans la zone contenant des charges électriques séparées. Ce champ statique crée la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  suivant la relation (1.5).

Ce modèle rend compte de la création d'une « zone non-linéaire » de quelques micromètres d'épaisseur, localisée à proximité de la surface anodique. Cependant, ce modèle est très discret quant à la possibilité d'obtenir une polarisation dans tout le volume de l'échantillon. De plus, il n'est pas possible d'évaluer numériquement l'épaisseur de la couche dans laquelle une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée.

La même année, N. Mukherjee et al. proposent un modèle basé lui aussi sur la formation d'une charge d'espace du côté anodique [Mukherjee 94]. Ce modèle est cependant un peu plus élaboré que le précédent puisqu'il tient compte d'orientations de liaisons dans la silice (en particulier les liaisons Si-O) sous l'action d'un champ  $\vec{E}^{DC}$  créé au voisinage de la surface de l'échantillon par l'accumulation de charges négatives. La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  est, dans ce modèle, localisée aux environs de l'anode. La susceptibilité  $\chi^{(2)}$  se déduit de la relation (1.6).

$$\chi^{(2)} \approx \chi^{(3)} \times E^{DC} + \frac{N\mu\beta}{5k_B T} \times E^{DC} \quad (1.9)$$

Dans l'équation (1.6),  $\beta$  est un paramètre qui se déduit des composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire statique d'ordre deux dans le référentiel de la molécule,  $\mu$  le moment dipolaire des liaisons orientées, N le nombre de liaisons volumiques impliquées,  $k_B$  la constante de Boltzmann et T la température (un exemple de calcul est présenté dans le chapitre II) [Chemla].

Le dernier modèle publié est celui de A. Le Calvez et al. [Le Calvez 97-2]. S'inspirant du modèle de conduction ionique proposé par A. Von Hippel et al., ces derniers ont effectué une modélisation théorique dans laquelle ils calculent à chaque instant la distribution des charges au sein d'une lame de verre au cours de sa polarisation thermique [Von Hippel 53]. Ils ont montré que deux couches chargées se créent à l'intérieur du verre, au voisinage des faces de la lame en contact avec les

électrodes. L'une présente une épaisseur de quelques micromètres. Constituée de charges négatives, elle est localisée près de la surface anodique. L'autre couche, localisée à la surface cathodique, présente une épaisseur inférieure à 500 nm. Elle est constituée des ions  $\text{Na}^+$  qui ont migré durant l'application du champ électrique externe. A. Le Calvez et al. ont montré de plus que la répartition des charges positives et négatives tend vers un état stationnaire qui ne dépend pas de la température. Ce paramètre intervient seulement pour favoriser la cinétique de la création de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

Ce modèle conduit donc à la création d'un champ électrique statique perpendiculaire aux faces parallèles de l'échantillon et localisé dans tout le volume du matériau. A. Le Calvez et al. supposent que des ions de l'atmosphère se déposent ensuite sur les surfaces de l'échantillon polarisé. Ce phénomène d'écrantage conduit à la formation de deux couches non-linéaires situées à proximité des surfaces anodiques et cathodiques.

Ils ont mesuré le rapport  $\chi_{33}^{(2)} / \chi_{31}^{(2)}$  des composantes du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. De cette valeur, ils ont déduit que la création de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est majoritairement due à une réorientation d'entités polaires dans la couche chargée négativement. Le moment dipolaire de ces entités a été estimé à 10 Debye (1 Debye =  $\frac{1}{3}10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ ).

Des incertitudes existent encore quant à la nature des charges qui se déplacent sous l'action du champ électrique externe. L'origine du champ statique est lui aussi encore sujet à controverse puisqu'il semble difficile de trancher entre le modèle de séparation de charges et celui d'orientation de dipôles [Kazansky 96].

### **II.2.1.b. Valeurs les plus significatives de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ créée par polarisation thermique publiées dans la littérature scientifique.**

Les premières créations d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par polarisation thermique ont été obtenues dans des verres massifs commerciaux en silice amorphe [Myers 91]. L'application de cette technique à la création d'un  $\chi^{(2)}$  dans des composants optiques tels que les fibres optiques ou guides planaires n'a

donné des résultats comparables à ceux obtenus dans des verres massifs que plus tardivement. En effet, il apparaît que la non-linéarité d'ordre deux créée par la méthode thermique se trouve localisée sur une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres à partir de la surface du verre qui a été mis en contact avec l'anode. Dans le cas de l'optique guidée, une difficulté supplémentaire apparaît puisqu'il est nécessaire d'optimiser l'intégrale de recouvrement entre l'onde qui se propage dans le guide et la zone dans laquelle la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux a été créée (afin d'obtenir une interaction maximale).

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs les plus significatives de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée par polarisation thermique, publiées dans la littérature scientifique.

Type de matériau	Nature et distance entre les électrodes	Conditions de l'expérience	Méthode de mesure du $\chi^{(2)}$	$\chi^{(2)}$ pm/V	Auteurs
Fibre optique Cœur : [Ge] = 18% mol [OH] = 80 ppm Gaine : P et F	Anode : Si Cathode : Inox Distance : $\approx$ 2.1 mm (fibre polie en D sur substrat d'Hérasil)	V = 4.3 kV T = 280 °C $\Delta t$ = 15 min	SHG ( $\lambda_{pompe}$ =1.064 $\mu$ m)	$\chi^{(2)}_{eff} = 0.2$	[Kazansky 94-2]
Fibre optique identique	Identique ?	Identique Polarisation sous vide : plus reproductible	Identique	identique	[Kazansky 94-3]
Fibre optique à trous Composition ?	Anode : Al Cathode : Al Distance : 9 $\mu$ m (Fibre optique à structure évidée)	V = 800 V T = 250 °C $\Delta t$ = 20 min	Méthode : interférométrique (Mach-Zehnder) $\lambda_p$ = 633 nm	$\chi^{(2)}_{eff} = 1.9$	[Fujiwara 95-1]
Verre solgel contenant 2500 ppm de groupements OH	Anode : Al déposé Cathode : Al déposé Distance : 1 mm	V = 3 kV T = 400 °C $\Delta t$ = 4 h	SHG (Franges de Maker) $\lambda_p$ =1.064 $\mu$ m	$\chi^{(2)} = 0.37$	[Nasu 95]
Verres massifs (Optosil, Homosil)	Anode : Si Cathode : Inox Distance : 1.6 mm	V = 3-5 kV T = 250-325 °C $\Delta t$ = 15 min	SHG (Franges de Maker) $\lambda_p$ =1.064 $\mu$ m	$\chi^{(2)} = 1$	[Myers 91]
Verre massif Hérasil 1	Anode : Si dopé n Cathode : Si-n Distance : 1.6 mm	V = 5.26 kV T = 270 °C $\Delta t$ = 30 min	SHG (Frangé de Maker). $\lambda_p$ =1.064 $\mu$ m.	$\chi^{(2)} = 0.34$	[Pureur 97]

Tableau 1.2

A l'examen du tableau 1.2, il apparaît que la méthode de polarisation thermique conduit à des résultats assez peu reproductibles dans les fibres optiques ou les guides planaires. Cette situation s'explique par le fait que la composition chimique de la fibre (influence des co-dopants [Kazansky 94-2]) ainsi que ses caractéristiques opto-géométriques constituent des paramètres de l'expérience dont le rôle n'est pas parfaitement élucidé. La valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux maximale obtenue par la méthode thermique semble être de l'ordre de 2 pm/V [Fujiwara 95-1].

Récemment, T. Fujiwara et al ont montré que la méthode de polarisation ultraviolette s'avère plus efficace que la méthode thermique [Fujiwara 95-2].

### **II.2.2. Polarisation induite par insolation ultraviolette de longueur d'onde 193 nm dans un matériau dopé à l'oxyde de germanium soumis à un champ électrostatique : polarisation UV.**

Les articles correspondant à cette méthode sont répertoriés en rouge sur le tableau 1.1.

T. Fujiwara et al. ont montré qu'il est possible de créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres germanosilicates dont l'amplitude s'avère comparable à celle des cristaux non-linéaires acentriques utilisés usuellement [Fujiwara 95-2].

Pour obtenir ce résultat, ils ont utilisé la méthode de polarisation dans laquelle le verre, soumis à un champ électrique statique intense, est insolé par une radiation ultraviolette. La radiation UV utilisée pour insoler l'échantillon est émise par un laser à excimère ArF de longueur d'onde 193 nm. Le laser fonctionne en régime d'impulsions. Les premières expériences ont été réalisées dans des fibres optiques : l'échantillon est constitué par une fibre optique à structure évidée dont la gaine optique comporte deux trous situés de part et d'autre du cœur. Ce dernier est dopé par du germanium à raison de 15.7 % molaire. Des électrodes d'aluminium de diamètre 25  $\mu\text{m}$  ont été introduites dans ces trous de façon à appliquer un champ électrique statique de l'ordre de 100 V/ $\mu\text{m}$ . La direction du champ électrique est perpendiculaire à l'axe de la fibre. La longueur des électrodes est égale à 20 mm.

Le protocole expérimental décrit dans la référence [Fujiwara 95-2] est le suivant :

- Application d'un champ supérieur à  $80 \text{ V}/\mu\text{m}$ .
- Insolation UV uniforme de la fibre pendant une durée variant de 10 à 20 minutes. La fréquence de répétition des tirs laser est fixée à 10 Hz. La fluence par tir est égale à  $36 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . La fluence cumulée est limitée à  $400 \text{ J}/\text{cm}^2$ .
- Arrêt de la haute tension après la fin de l'insolation UV.

La moyen de détection utilisée pour mesurer la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée par cette méthode repose sur une méthode interférométrique utilisant un interféromètre de Mach-Zehnder fibré. Une valeur de  $\chi^{(2)}$  égale à  $13 \text{ pm}/\text{V}$  a été obtenue à la longueur d'onde de  $633 \text{ nm}$ .

Fujiwara et al. ont également utilisé la méthode de polarisation UV au cours de la photoinscription d'un réseau de Bragg dans le cœur de la fibre [Fujiwara 95-3]. A cet effet, ils ont insolé le cœur de la fibre avec un champ de franges UV réalisé avec un masque de phase. Un champ électrique externe perpendiculaire à l'axe de la fibre était appliqué pendant l'insolation ultraviolette. L'ordre de grandeur de ce champ électrique était égal à  $80 \text{ V}/\mu\text{m}$  [Fujiwara 95-2]. Après inscription du réseau dans ces conditions expérimentales, l'application d'un champ électrique sur le cœur de la fibre à l'endroit où le réseau de Bragg se trouve photoinscrit provoque une modification des caractéristiques spectrales du réseau : la réflectivité et la longueur d'onde du réseau augmentent lorsqu'une tension de signe contraire à celle utilisée pour créer la polarisation est appliquée sur le cœur de la fibre. Cette expérience a ainsi fait la démonstration de faisabilité d'obtention d'un composant « actif » à réseaux de Bragg inscrit dans une fibre, pilotable par une tension faible ( $V = 100 \text{ V}$ ).

La création d'un  $\chi^{(2)}$  par polarisation UV d'un verre germanosilicate massif a été démontrée pour la première fois en 1997 par T. Fujiwara et al. [Fujiwara 97]. Le verre utilisé dans cette expérience est fabriqué par la méthode VAD (Vapor Axial Deposition), il est fortement dopé par de l'oxyde de germanium (17 % molaire). En utilisant une méthode de mesure basée sur la génération de l'onde harmonique deux (franges de Maker), T. Fujiwara et al. montrent que la valeur du  $\chi^{(2)}$  ainsi créé est égale à  $6.8 \text{ pm}/\text{V}$ .

La méthode de polarisation induite par insolation ultraviolette semble donc donner de meilleurs résultats en termes de valeur numérique de  $\chi^{(2)}$  que la méthode de polarisation thermique. Il faut noter que la méthode par insolation n'a été appliquée pour l'instant qu'à des verres de silice dopés à l'oxyde de germanium. Il faut également remarquer que les laboratoires japonais publient les valeurs de  $\chi^{(2)}$  les plus élevées de la littérature scientifique sans que les protocoles expérimentaux mis en œuvre par les autres équipes soient apparemment différents. Cette remarque laisse soupçonner le fait que les laboratoires japonais emploient des verres germanosilicates particuliers (et) ou une spécificité méthodologique non indiquée dans leurs articles.

Aucun modèle n'a été proposé à ce jour pour expliquer la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre germanosilicate soumis à un champ électrostatique tout en étant insolé par un rayonnement UV. Des expériences récentes ont cependant fourni des données utiles pour résoudre ce problème. La présence d'un champ électrostatique intense appliqué sur un verre germanosilicate insolé par une radiation UV provoque une augmentation de la concentration des défauts paramagnétiques photoinduits (en particulier des centres GeE' et GeC) [Takahashi 97] [Quiquempois 98]. Ainsi, des études spectroscopiques récentes montrent en particulier qu'une bande d'absorption induite située vers 6.13 eV croît plus vite au cours de l'insolation UV quand un champ électrostatique est appliqué sur le matériau qu'en absence de champ. Les défauts paramagnétiques GeE' absorbent dans cette région spectrale si bien que M. Takahashi et al. ont émis l'hypothèse que la création du  $\chi^{(2)}$  est corrélée avec l'augmentation de la concentration de ces centres de défauts [Takahashi 97] [Ohama 98]. La bande d'excès de pertes centrée à 6.13 eV se blanchit si le verre est porté à haute température. La cinétique de destruction thermique de la susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  créée par la méthode de polarisation ultraviolette est plus rapide que la cinétique de blanchiment de la bande à 6.13 eV créée dans un verre isolé sans champ. Ce résultat indique que la présence d'un champ électrostatique permet le peuplement de pièges peu profonds inaccessibles en l'absence de champ. Cette question est examinée plus en détails dans le chapitre qui traite de l'influence d'un champ électrique externe sur la cinétique de croissance de réseaux de Bragg inscrits dans une fibre germanosilicate.

### **II.2.3. Polarisation induite par l'implantation de charges directement dans la matrice vitreuse.**

Il existe d'autres méthodes que celles précédemment citées pour créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre de silice. Ces méthodes moins couramment utilisées sont en particulier basées sur l'implantation de protons [Henry 96] ou d'électrons [Kazansky 93-1].

Les articles faisant référence à cette méthode sont repérés par la couleur violette sur le tableau 1.1.

Les modèles imaginés pour expliquer l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux supposent qu'un champ électrique statique est figé dans le matériau. Celui-ci résulte soit d'une migration de charges, soit de l'orientation de dipôles ou d'une combinaison des deux effets. L'implantation directe d'une couche de porteurs de charges dans le matériau doit permettre de créer directement ce champ.

En 1993, P.G. Kazansky et al. ont montré qu'il est possible de créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans une lame de silice dopée au plomb (45% massique) en réalisant une implantation d'électrons dans le verre. A cet effet, ils ont irradié le verre par un faisceau d'électrons issu du canon d'un microscope électronique. L'intensité du courant était comprise entre 0.3 et 10 nA, l'énergie cinétique des électrons constituant le paramètre de l'expérience. La valeur de la susceptibilité non-linéaire a été déterminée en mesurant la puissance optique de l'onde harmonique générée à partir d'un faisceau (issu d'un laser Nd:YAG fonctionnant en régime Q-modulé et à mode bloqué) incident sur la région implantée. Le maximum de puissance optique à  $\lambda = 532$  nm a été observé dans des zones ayant subi une implantation avec des électrons d'énergie supérieure à 30 keV. La valeur numérique correspondante du  $\chi^{(2)}$  a été estimée à 0.7 pm/V.

En 1996, L.J. Henry et al. ont montré qu'il est aussi possible de créer une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  dans différents verres de silice du commerce en y implantant des protons [Henry 96]. A cet effet, ils ont soumis les échantillons au faisceau de protons

issu d'une source de protons et ont étudié l'évolution de l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée en fonction de l'énergie des protons et de la dose implantée (c'est à dire de la quantité totale de protons implantés). L'amplitude de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée a été estimée grâce à une expérience de franges de Maker (voir chapitre III). Le laser de pompe utilisé pour la caractérisation est un laser Nd:YAG fonctionnant en régime impulsionnel (Q-modulé,  $\lambda_p = 1.06 \mu\text{m}$ ). L.J. Henry et al. ont montré qu'un choix judicieux des conditions d'expériences conduit à une valeur maximale de  $\chi^{(2)}$ . La susceptibilité  $\chi^{(2)}$  maximale a été obtenue dans un verre commercial infrarouge CO-IR lorsque l'énergie des protons a été fixée à 500 keV et la dose à 1 mC environ. Elle a été estimée à 1.6 pm/V.

Nous avons réalisé des mesures de susceptibilité  $\chi^{(2)}$  dans des verres de Suprasil<sup>TM</sup> I (Heraeus) ayant subi une implantation de protons. Ce travail, réalisé en collaboration avec Paul Moretti (Laboratoire de Physique du Solide et des Interfaces de Lyon I), est présenté dans le chapitre VI.

### **III. Conclusion sur les différentes méthodes de polarisation du verre.**

Les méthodes externes de polarisation induite (I.2.2) présentent des avantages importants par rapport aux méthodes purement optiques décrites au paragraphe I.2.1. En effet, elles permettent d'obtenir des valeurs de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux significativement supérieures à  $10^{-15}$  m/V. La valeur maximum du  $\chi^{(2)}$ , mesurée à la longueur d'onde 633 nm, est de 13 pm/V. Cette valeur a été obtenue grâce à une polarisation induite par insolation UV dans une fibre optique dopée à l'oxyde de germanium [Fujiwara 95-2].

Nous avons donc choisi de mettre en œuvre au laboratoire des méthodes externes pour créer les non-linéarités dans les verres de silice. La méthode de polarisation induite par effet thermique a été la plus utilisée car elle semble plus générale que la méthode de polarisation UV qui ne s'est pour l'instant avérée efficace qu'avec des verres germanosilicates.

**U. Österberg et W. Margulis (1986)**

Découverte d'un doublage de fréquence anormalement important dans une fibre optique télécom. Ils ont préparé la fibre en injectant la radiation d'un laser Nd:YAG pendant 12 heures ( $P_c = 20 \text{ kW}$ ).

**R.H. Stolen et H.W.K. Tom (1987)**

Ils ont donnés une explication de cet effet basée sur la création d'un champ électrique statique périodique dans le cœur de la fibre grâce à un mélange à 4 ondes. Ce champ est à l'origine de la création d'un réseau de  $\chi^{(2)}$  dans le cœur. Le champ est de l'ordre de  $1 \text{ V/cm}$ . En se basant sur ce modèle, ils ont injecté en plus de la radiation de pompe, la radiation doublée. Le temps de préparation a été réduit à quelques minutes. L'efficacité de doublage est élevée parce que le champ périodique crée des conditions de quasi accord de phase

$$\chi_{33}^{(2)} \sim -0.001 \text{ pm/V}$$

**M.V. Bergot, M.C.Farries, M.E. Fermann, L.Li et al (1988)**

Ces auteurs appliquent un champ statique externe et injectent dans une fibre à structure évidée une radiation lumineuse de longueur d'onde égale à 485 ou 488 nm afin de créer les non-linéarités. L'efficacité du doublage de fréquence est estimée en injectant un faisceau issu d'un laser IR

**V. Mizrahi, U. Österberg et al (1988)**

Test de la validité du modèle de Stolen. Ils ont appliqué un champ statique externe de l'ordre de  $1 \text{ V/\mu m}$  et on constate la génération de l'harmonique deux dans une préforme de fibre. Cet effet est non permanent (EPISH)

**V. Mizrahi, U. Österberg et al (1988)**

Ils utilisent la méthode de Stolen et Tom pour créer la non-linéarité d'ordre deux dans la fibre mais applique un champ statique externe  $> 1 \text{ V/\mu m}$  afin de ne pas créer un réseau de  $\chi^{(2)}$ . C'est un échec. Le modèle proposé par Stolen et al est à revoir.

**E.M. Dianov et al (1989)**

Ces auteurs élaborent un modèle basé sur l'effet photovoltaïque cohérent pour expliquer le réseau de  $\chi^{(2)}$  créé dans le coeur de la fibre optique.

**T.E. Tsai, M.A. Saifi et al (1989)**

Première étude par RPE des centres de défaut du verre impliqués dans la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

**V. Mizrahi, Y. Hibino, G. Stegeman (1990)**

Ces auteurs prouvent que les non-linéarités d'ordre deux créées sont dues à un champ électrique statique implanté dans la matrice vitreuse. Ce champ donne naissance à un tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

$$\chi^{(2)} = \chi^{(3)} \times E_{dc}$$

Ils prouvent aussi que ces non-linéarités ne proviennent pas uniquement d'alignements de dipôles

**R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R.J. Brueck (1991)**

Ces auteurs ont réalisé pour la première fois une polarisation induite dans un échantillon massif de silice. Ils ont utilisé la méthode de polarisation par chauffage.

Ils ont appliqué sur le matériau un champ électrique externe de 3 V/ $\mu$ m et ont obtenu un coefficient non-linéaire  $\chi^{(3)}$  de 1 pm/V.

La zone où apparaissent les effets non-linéaires est localisée près de la surface qui est en contact avec l'anode et fait une épaisseur de quelques micromètres ( $\sim 3 \mu$ m).

**P.G. Kazansky, P.St.J. Russell (1993)**

Cette publication donne une méthode originale de création d'une susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans des matériaux massifs. Cette méthode consiste à implanter des électrons.

Ces auteurs trouvent un  $\chi^{(2)}$  de l'ordre de 0.7 pm/V.

**A.C. Liu, M.J.F. Digonnet, G.S. Kino (1994)**

ces auteurs ont réalisé le premier modulateur de phase dans un guide planaire créé par implantation d'électrons. Les non-linéarités ont été induites par polarisation thermique.

**V. Dominic, J. Feinberg (1994)**

Première visualisation expérimentale d'un réseau de  $\chi^{(2)}$  photoinduit dans une fibre optique.

**P.G. Kazansky, P.St.J. Russell (1994)**

Ces auteurs effectuent une polarisation d'un verre de silice massif par chauffage.

Ils proposent le premier modèle microscopique qui explique cet effet:

Les charges positives se déplacent vers la cathode où elles sont annihilées par un apport d'électrons. Une couche de quelques micromètres d'épaisseur, chargée négativement apparaît près de l'anode, créant ainsi un  $\chi^{(2)}$ .

**P.G. Kazansky, L. Dong, P.St.J. Russell (1994)**

Première polarisation thermique effectuée dans une enceinte à vide ( $P = 1.2 \cdot 10^{-5}$  mbar).

Les effets créés semblent plus reproductibles.

**P.G. Kazansky, L. Dong, P.St.J. Russell (1994)**

Première polarisation thermique dans une fibre optique donnant naissance à des ordres de grandeur comparables à ceux obtenus dans des matériaux massifs.

$$\chi_{33} = .2 \text{ pm/V}$$

**T. Fujiwara, D. Wong, S. Fleming (1995)**

Ils utilisent un fibre à structure évidée pour effectuer une polarisation thermique.

Ils obtienne la valeur suivante:

$$\chi_{33} = 1.8 \text{ pm/V}$$

**H.Nasu, H. Okamoto et al (1995)**

Etude de l'effet de la concentration en ions  $\text{OH}^-$  sur la création d'une susceptibilité  $\chi^{(2)}$ . Ces effets sont aussi attribués aux défauts  $\text{GeE}'$  et  $\text{SiE}'$  de la silice.

Les auteurs trouvent une épaisseur de la couche non-linéaire de l'ordre de 700  $\mu\text{m}$ .

**T. Fujiwara, D. Wong et al (1995)**

Première polarisation assistée par un rayonnement UV de longueur d'onde 193 nm dans une fibre optique à structure évidée.

$$\chi_{33} = 13 \text{ pm/V à } 633 \text{ nm}$$

**T. Fujiwara, D. Wong et al (1995)**

Réalisation d'un réseau de Bragg accordable en longueur d'onde et en réflectivité dans la même fibre à structure évidée.

**W. Margulis, F. Laurell (1996)**

Visualisation de la position de la zone non-linéaire grâce à une attaque HF différentielle et à une méthode d'analyse interférométrique

**P.G. Kazansky, A.R. Smith et al (1996)**

Ces auteurs utilisent un méthode LIPP (Laser Induced Pressure Pulse) pour déterminer la nature de la couche anodique non-linéaire.

Cette méthode permet une résolution de 3  $\mu\text{m}$ .

**L.J. Henry, B.V. McGrath et al (1996)**

Création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre massif soumis à une implantation de protons.

Ils trouvent un  $\chi^{(2)}$  de 1 pm/V

**T. Fujiwara et al (1997)**

Ils proposent une étude de destruction thermique des effets non-linéaires créés par polarisation UV dans un verre massif dopé à l'oxyde de germanium.

**T. Fujiwara, M. Takahashi, A.J. Ikushima (1997)**

Ces auteurs effectuent une polarisation induite par une insolation UV de longueur d'onde 193 nm dans une préforme en silice dopée à l'oxyde de germanium.

**M. Takahashi, T. Fujiwara et al (1997)**

Etude des centres de défauts impliqués dans la polarisation induite. L'application d'un champ électrique de  $15 \text{ V}/\mu\text{m}$  augmente la concentration des défauts  $\text{GeE}'$ ,  $\text{Ge}(1)$  et  $\text{Ge}(2)$  photoinduits par une insolation à 193 nm.

**S.R.J Brueck, X.C. Long, T.G. Alley (1998)**

Une analyse de la composition chimique d'un verre de silice amorphe polarisé thermiquement a été effectuée par spectroscopie de masse (SIMS). Une déplétion en K, Li, Na et Ca ainsi qu'un excès de protons  $\text{H}^+$  sont visibles face anodique.

**A. LeCalvez, E. Freysz, A. Ducasse (1998)**

Modèle microscopique pour expliquer la polarisation thermique dans un verre. Ces auteurs montrent que deux zones non-linéaires se forment près de l'anode et la cathode. L'épaisseur de la couche anodique est 5 fois plus grande que celle de la couche cathodique.

**M. Ohama, T. Fujiwara, A.J. Ikushima (1998)**

La cinétique de destruction thermique de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite par insolation ultraviolette et application d'un champ électrostatique est plus rapide que celle de la bande à 6.13 eV induite par insolation ultraviolette en l'absence de champ électrique.



## Chapitre II

Modification permanente des propriétés optiques d'un verre de silice par application d'un champ électrique statique.



<b>I. Polarisation des milieux matériels sous l'effet d'un champ électrique</b>	<b>38</b>
I.1. Définition de la transformée de Fourier.	38
I.2. Représentation des champs optiques	39
I.3. Composantes spectrales relatives à une onde plane monochromatique	40
I.4. Rappel sur la polarisation volumique macroscopique.	40
<b>II. Effets de la présence d'un champ électrique statique sur les propriétés optiques d'un verre de silice amorphe. <i>Approche macroscopique.</i></b>	<b>41</b>
II.1. Calcul de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux équivalente rendant compte de la génération de l'onde harmonique deux.	42
II.2. Calcul de l'anisotropie optique résultant de l'application d'un champ statique macroscopique. $\vec{E}^{DC}$ est dirigé selon (OZ).	46
<b>III. Principe de la méthode de polarisation d'un verre de silice amorphe (« Poling »).</b>	<b>48</b>
III.1. Définition d'un verre. Propriétés.	48
III.2. Protocole expérimental suivi lors de la polarisation d'un verre de silice amorphe (Polarisation thermique et polarisation ultraviolette).	49
<b>IV. Présentation de mécanismes possibles responsables de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.</b>	<b>50</b>
IV.A. Polarisation thermique. Approche microscopique.	51
IV.A.1. Calcul de l'évolution longitudinale du champ électrique statique figé dans le matériau par la méthode de polarisation	52

thermique.	
IV.A.1.1. Le verre est chauffé, une différence de potentiel $V$ est appliquée entre les électrodes.	52
IV.A.1.1.1. Modèle de migration de charges. Phénomène d'écrantage du champ appliqué.	52
IV.A.1.1.2. Modèle d'orientation dipolaire. Les entités dipolaires s'orientent sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel $V$ .	61
IV.A.1.2. Le chauffage est arrêté puis la tension est remise à zéro. Localisation de la zone polarisée.	67
IV.A.1.3. Réexamen des hypothèses formulées dans le modèle de conduction d'espèces chargées.	69
IV.A.1.4. Remarque sur le sens du champ électrique implanté dans un matériau polarisé thermiquement.	73
IV.A.2. Calcul des susceptibilités linéaires et non-linéaires $\chi^{(2)}$ créées dans les zones polarisées.	73
IV.A.3. Discussion et conclusion.	82
<b>IV.B. Polarisation ultraviolette dans des verres dopés à l'oxyde de germanium. Approche microscopique.</b>	<b>85</b>
IV.B.1. Migration de charges. Approche microscopique.	86
IV.B.2. Création d'entités hyperpolarisables ou phénomène d'orientation ?	87
<b>V. Conclusion du chapitre.</b>	<b>89</b>

## **Chapitre II : Modification permanente des propriétés optiques d'un verre de silice par application d'un champ électrique statique.**

L'étude des conséquences de l'application d'un champ électrique sur des matériaux n'est pas une science récente puisque les premières expériences datent de 1732 [Gray 1732]. Cependant, ce n'est que dans la première moitié du XX<sup>ième</sup> siècle que des recherches intensives ont été entreprises. Citons par exemple les travaux de M. Eguchi qui a utilisé dès 1919 une méthode de polarisation thermique (similaire à celle présentée dans le chapitre I de ce mémoire) pour réaliser un électret [Eguchi 1919]. Plus précisément, certaines équipes se sont intéressées aux phénomènes microscopiques qui peuvent intervenir lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique externe. Par exemple, T.M. Proctor et al. ont étudié les phénomènes de conductivité ionique dans des matériaux amorphes [Proctor 1959]. Ces recherches anciennes ont servi de base pour l'établissement des modèles microscopiques récents de la polarisation des verres.

Toutefois, comme nous l'avons signalé dans le chapitre I, les mécanismes microscopiques à l'origine de l'apparition de cet effet non-linéaire d'ordre deux ne sont pas encore clairement élucidés. Ainsi, différents protocoles expérimentaux permettent de rendre le matériau acentrique. Il apparaît donc nécessaire de distinguer leurs effets à l'échelle microscopique.

Ce chapitre comporte quatre parties. Dans la première, nous rappelons brièvement la définition de la susceptibilité macroscopique d'un milieu matériel et introduisons les conventions que nous avons adoptées dans nos notations. Dans la deuxième partie, nous nous intéressons aux conséquences de la présence d'un champ électrique macroscopique dans un verre de silice amorphe. Les expressions du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux équivalent rendant compte soit

de la génération de l'harmonique deux soit de la variation d'indice de réfraction par effet Pockels sont présentés.

Après une brève présentation des deux procédés principaux conduisant à la polarisation d'un verre (3<sup>ème</sup> partie), nous nous intéressons aux différents mécanismes microscopiques responsables de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux (conduction ionique et orientation dipolaire). Nous traitons la polarisation thermique et la polarisation ultraviolette séparément. Nous calculons d'abord l'évolution longitudinale du champ électrique statique figé dans le matériau par la méthode de polarisation thermique lorsque le verre est chauffé et soumis à un champ électrique externe (pendant le processus de polarisation). Nous discutons ensuite de la répartition spatiale de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée lorsque le processus de polarisation est terminé. Les valeurs de la susceptibilité linéaire et non-linéaire d'ordre deux créées dans les « zones » polarisées sont calculées. Un traitement similaire est effectué dans le cas de la polarisation ultraviolette. Enfin, les différents procédés de polarisation (thermique et ultraviolette) sont comparés.

## I. Polarisation des milieux matériels sous l'effet d'un champ électrique.

### I.1 Définition de la transformée de Fourier.

L'expression de la transformée de Fourier de la polarisation non-linéaire dépend directement de la définition de la transformée de Fourier elle-même.

Soit  $f(t)$  une fonction dépendant du temps. La transformée de Fourier  $\hat{f}(\omega)$  de  $f(t)$  est définie par les relations (2.1) :

$$\begin{aligned}\hat{f}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot f(t) \cdot e^{-i\omega t} \\ f(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot \hat{f}(\omega) \cdot e^{i\omega t}\end{aligned}\quad (2.1)$$

Dans ces expressions, la pulsation  $\omega$  est la variable conjuguée du temps  $t$ .

Les autres conventions d'écriture sont celles employées couramment dans la littérature.

La transformée de Fourier d'une fonction dépendante du temps est notée avec le symbole  $\hat{\phantom{x}}$ .

Le symbole  $\otimes$  représente le produit de convolution.

La notation d'Einstein sans signe de sommation est utilisée implicitement quand un même indice intervient deux fois dans un terme monome.

## I.2 Représentation des champs optiques

L'amplitude du champ optique associé à une onde monochromatique de pulsation  $\omega_1$  est une quantité réelle qui s'écrit sous la forme de la relation (2.2):

$$E_i^{\omega_1}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2}(\tilde{E}_i^{\omega_1}(\vec{r}) \cdot e^{i(\omega_1 t)} + c.c.) \quad (2.2)$$

Dans la relation (2.2),  $\tilde{E}_i^{\omega_1}(\vec{r})$  représente la  $i$ ème composante de l'enveloppe complexe du champ optique. Il est supposé dans la suite que le taux de conversion harmonique reste faible si bien que l'amplitude de l'enveloppe varie lentement sur des longueurs de l'ordre de la longueur d'onde  $\lambda$  et sur des temps de l'ordre de  $1/\omega_1$  (approximation SVAPA : enveloppe lentement variable).

Dans le cas d'une onde plane, l'enveloppe complexe du champ prend la forme (2.3) :

$$\tilde{E}_i^{\omega_1}(\vec{r}) = E_{0i}^{\omega_1}(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} \quad (2.3)$$

### I.3 Composantes spectrales relatives à une onde plane monochromatique

Dans la suite de ce chapitre, les ondes optiques sont assimilées à des ondes planes et monochromatiques. Avec les conventions des paragraphes I.1 et I.2, la composante spectrale relative à une onde plane monochromatique de pulsation  $\omega_1$  s'écrit :

$$\hat{E}_i^{\omega_1}(\vec{r}, \omega) = \frac{1}{2} (\tilde{E}_i^{\omega_1}(\vec{r}) \cdot \delta(\omega_1 - \omega) + \tilde{E}_i^{\omega_1*}(\vec{r}) \cdot \delta(\omega_1 + \omega)) \quad (2.4)$$

### I.4 Rappel sur la polarisation volumique macroscopique

D'une façon générale, les propriétés optiques non linéaires d'un milieu sont décrites par des équations constitutives qui relient le champ électrique  $\vec{E}$  de l'onde électromagnétique à la polarisation  $\vec{P}$  du milieu. Si l'amplitude du champ électrique  $\vec{E}$  approche la valeur du champ électrique intra-atomique  $\vec{E}_{at}$  (tout en restant inférieure à cette valeur), les termes non-linéaires du développement de la polarisation en série de puissance du champ électrique doivent être pris en compte dans le traitement du problème de propagation. Typiquement, l'amplitude de  $\vec{E}_{at}$  est égale à  $10^8 - 10^9$  V/m.

L'équation ci-dessous représente la réponse locale mais non instantanée du milieu à un champ électrique appliqué.

$$P_i(\vec{r}, t) = P_i^L + P_i^{NL} = \varepsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)}(t) \otimes E_j(\vec{r}, t) + \chi_{ijk}^{(2)}(t) \otimes E_j(\vec{r}, t) \otimes E_k(\vec{r}, t) + \chi_{ijkl}^{(3)}(t) \otimes E_j(\vec{r}, t) \otimes E_k(\vec{r}, t) \otimes E_l(\vec{r}, t) + \dots) \quad (2.5)$$

- $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide
- $\chi^{(n)}$  représente le tenseur de susceptibilité d'ordre n
- $E_k$  la k-ième composante du vecteur champ électrique  $\vec{E}$

Le passage dans l'espace des fréquences par la transformée de Fourier, définie en (2.1), permet de faire apparaître directement la dépendance en fréquence de la polarisation.

Ainsi, si l'on se limite à l'ordre trois, l'équation (2.5) devient :

$$\begin{aligned} \hat{P}_i(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_0(\chi_{ij}^{(1)}(\omega) \cdot \hat{E}_j(\vec{r}, \omega) + \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \cdot \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega', \omega - \omega') \cdot \hat{E}_j(\vec{r}, \omega') \cdot \hat{E}_k(\vec{r}, \omega - \omega') \\ + \iint d\omega' d\omega'' \cdot \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega', \omega'', \omega - \omega' - \omega'') \cdot \hat{E}_j(\vec{r}, \omega') \cdot \hat{E}_k(\vec{r}, \omega'') \cdot \hat{E}_l(\vec{r}, \omega - \omega' - \omega'')) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dans l'équation (2.6), la transformée de Fourier de  $\chi^{(n)}(t)$  est notée  $\chi^{(n)}(\omega)$ .

Le premier terme de droite dans l'équation (2.6) représente la polarisation linéaire du milieu. Cette polarisation linéaire est à l'origine de l'indice de réfraction. En effet, l'indice de réfraction d'un milieu isotrope peut se définir par la relation (2.7) :

$$n^2(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega) \quad (2.7)$$

Dans la silice amorphe, et plus généralement dans les milieux centro-symétriques, le tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  est nul si l'on se place dans l'approximation dipolaire électrique. Les effets non-linéaires principaux sont donc les effets dipolaires électriques d'ordre trois (non linéarité de Kerr par exemple).

## **II. Effets de la présence d'un champ électrique statique sur les propriétés optiques d'un verre de silice amorphe. Approche macroscopique.**

Ce paragraphe propose une approche macroscopique des effets de la présence d'un champ électrique sur les propriétés optiques d'un verre de silice amorphe. Cette étude est importante pour deux raisons. En effet, d'une part, les matériaux sont soumis à des champs électriques d'amplitude élevée lors des processus de polarisation. D'autre part, les études présentées dans le chapitre précédent ont montré que l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux

peut s'expliquer en partie par la présence d'un champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  présent dans la matrice vitreuse après polarisation du milieu.

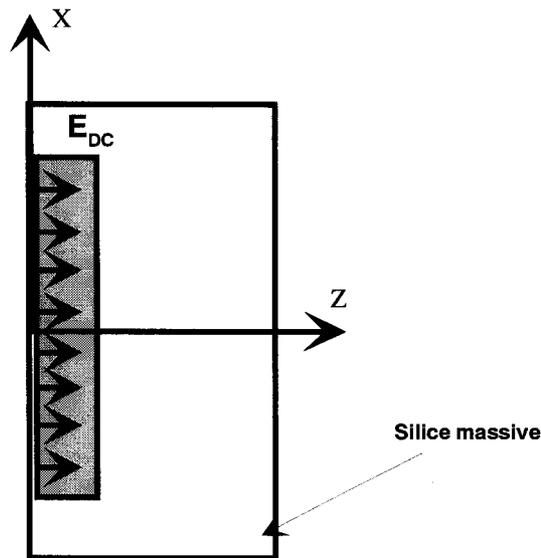


Figure 2.1 : Schématisation de la direction du champ électrique dans la matrice vitreuse. La direction de l'axe (OZ) est celle du champ électrique.

La figure (2.1) présente les conventions qui sont utilisées dans la suite de ce chapitre.

Supposons qu'un matériau amorphe (un verre de silice par exemple) soit soumis à un champ électrostatique  $\vec{E}^{DC}(Z)$ . Le repère (OXYZ) orthonormé direct est choisi de telle façon que la direction du champ électrique soit celle de l'axe (OZ).

## II.1 Calcul de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux équivalente rendant compte de la génération de l'onde harmonique deux.

Dans le cas d'un milieu isotrope tel que la silice amorphe, les effets non-linéaires principaux sont les effets dipolaires électriques d'ordre trois. Le tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre trois possède 21 composantes non nulles. Parmi ces composantes, seules 3 sont indépendantes. Elles vérifient les relations suivantes [Boyd 92] :

$$\begin{aligned}
 \chi_{ijj}^{(3)} &= \chi_{kkll}^{(3)} \\
 \chi_{ijj}^{(3)} &= \chi_{klkl}^{(3)} \\
 \chi_{iji}^{(3)} &= \chi_{kllk}^{(3)} \\
 \chi_{1111}^{(3)} &= \chi_{2222}^{(3)} = \chi_{3333}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

Dans les équations (2.8),  $i \neq j$  et  $k \neq l$ .

Lorsque les longueurs d'onde des champs optiques sont situées en dehors des bandes d'absorption du matériau, on peut admettre que les relations de symétrie de Kleinman sont vérifiées (dispersion des susceptibilités non-linéaires négligée). La relation supplémentaire suivante apparaît :

$$\chi_{1111}^{(3)} = 3 \cdot \chi_{1122}^{(3)} = 3 \cdot \chi_{1212}^{(3)} = 3 \cdot \chi_{1221}^{(3)} \tag{2.9}$$

Supposons qu'un champ optique de pulsation  $\omega_1$ ,  $\vec{E}^{\omega_1}(M, t)$ , soit présent dans le milieu, la  $i^{\text{ème}}$  composante de la composante spectrale du champ total en un point  $M(\vec{r})$  de l'échantillon s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{E}_i(\vec{r}, \omega') = \frac{1}{2} (\tilde{E}_j^{\omega_1}(\vec{r}) \delta(\omega' - \omega_1) + cc) + \tilde{E}^{DC}(\vec{r}) \delta_{j3} \delta(\omega') \tag{2.10}$$

où  $\delta_{ij}$  représente le symbole de Kronecker.

L'enveloppe de la polarisation non-linéaire d'ordre trois à la pulsation  $2\omega_1$  se calcule à l'aide de l'équation (2.6) :

$$\tilde{P}_i^{2\omega_1}(\vec{r}) = \frac{3}{2} \varepsilon_0 \cdot \chi_{ijk3}^{(3)}(-2\omega_1) \cdot \tilde{E}_j^{\omega_1}(\vec{r}) \cdot \tilde{E}_k^{\omega_1}(\vec{r}) \cdot \tilde{E}^{DC}(\vec{r}) \tag{2.11}$$

La relation (2.11) montre que cette polarisation est équivalente à une polarisation non-linéaire d'ordre deux à la pulsation  $2\omega_1$ . L'enveloppe de la polarisation équivalente peut s'écrire :

$$\tilde{P}_i^{2\omega_1}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \cdot \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega_1) \cdot \tilde{E}_j^{\omega_1}(\vec{r}) \cdot \tilde{E}_k^{\omega_1}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Par identification, il est alors possible de définir un tenseur équivalent (ou effectif) de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. Ses composantes dans la base (OXYZ) sont les suivantes:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega_1) = 3\chi_{ijk3}^{(3)}(-2\omega_1) \cdot \tilde{E}^{DC}(\vec{r}) \quad (2.13)$$

En raison des relations de symétrie (2.8) et (2.9), ainsi que de la relation de symétrie  $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$  déduite des relations précédentes, il est possible de regrouper les termes du tenseur effectif de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans une matrice {6 ;3} en notant les deux derniers indices des termes  $\chi_{ijk}^{(2)}$  selon la convention ci-dessous :

(j,k)	(1,1)	(2,2)	(3,3)	(2,3)	(3,1)	(1,2)
m	1	2	3	4	5	6

Tableau 2.1

L'hypothèse de symétrie de Kleinman permet de réduire à un le nombre de termes indépendants de la matrice {6 ;3}, ce qui conduit à la relation (2.14). La forme de cette matrice est analogue à celle qui caractérise le tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux d'un cristal de classe 6mm ou 4mm.

$$\chi_{eff}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{13} & 0 & 0 \\ \chi_{13} & \chi_{13} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

$$\text{avec } \chi_{33} = 3 \cdot \chi_{13}$$

Il est usuel de définir le tenseur non-linéaire [d] décrivant la création de l'harmonique deux. Le tenseur [d] est défini ci-dessous :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad \forall i, j, k \in \{1, 2, 3\} \quad (2.15)$$

Ces notations permettent de déterminer les composantes de la polarisation macroscopique non-linéaire à la pulsation  $2\omega_1$  à partir la multiplication de deux matrices :

$$\tilde{P}_i^{NL, 2\omega_1} = \epsilon_0 (d_{i1} \quad d_{i2} \quad d_{i3} \quad d_{i4} \quad d_{i5} \quad d_{i6}) \cdot \begin{pmatrix} \tilde{E}_1^{\omega_1 2} \\ \tilde{E}_2^{\omega_1 2} \\ \tilde{E}_3^{\omega_1 2} \\ 2\tilde{E}_2^{\omega_1} \cdot \tilde{E}_3^{\omega_1} \\ 2\tilde{E}_3^{\omega_1} \cdot \tilde{E}_1^{\omega_1} \\ 2\tilde{E}_1^{\omega_1} \cdot \tilde{E}_2^{\omega_1} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

L'expression du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux, dont une représentation a été donnée dans la base (OXYZ) (2.14), montre clairement que ce dernier est **fonction de l'amplitude du champ électrique  $\vec{E}^{DC}(\vec{r})$  présent dans la matrice vitreuse**. En outre, le tenseur effectif de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée est également **fonction de la profondeur Z par l'intermédiaire de ce même champ électrique**.

La relation (2.13) permet de donner une estimation de l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux maximum qu'il est possible d'obtenir dans un verre de silice amorphe polarisé. En effet, l'amplitude du champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  ne peut pas prendre une valeur infinie, mais est limité par l'amplitude du champ de rupture diélectrique de la silice. Cette valeur dépend de l'épaisseur du matériau et de la température. Elle a été estimée à  $8 \cdot 10^8 V/m$  dans un échantillon de silice amorphe d'épaisseur  $6 \mu m$  à température ambiante [Von Hippel 1941]. Si l'on suppose que la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois est environ  $2 \cdot 10^{-22} m^2/V^2$  (cette valeur a été obtenue au chapitre IV dans une fibre optique grâce à une méthode électrooptique), la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux maximale est de l'ordre de  $0.5 pm/V$ .

## II.2 Calcul de l'anisotropie optique résultant de l'application d'un champ statique macroscopique. $\vec{E}^{DC}$ est dirigé selon (OZ).

Le calcul de la polarisation non-linéaire d'ordre trois à la pulsation  $2\omega_1$  a permis de calculer les composantes du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux rendant compte d'un doublage de fréquence. La présence d'un champ électrique statique modifie également l'indice de réfraction du milieu. Le calcul de la polarisation non linéaire d'ordre trois à la pulsation de l'onde fondamentale permet d'évaluer cette modification.

Considérons un champ optique de pulsation  $\omega_1$ ,  $\vec{E}^{\omega_1}(\vec{r}, t)$ , se propageant dans le milieu, la  $i$ ème composante de la composante spectrale du champ résultant en un point  $M(\vec{r})$  de l'échantillon peut se mettre sous la forme présentée dans la relation (2.10). La relation (2.6) permet de calculer l'amplitude de la polarisation non-linéaire d'ordre trois à la pulsation  $\omega_1$ . L'amplitude de la polarisation non-linéaire d'ordre trois prend la forme suivante :

$$\tilde{P}_i^{\omega_1}(\vec{r}) = 3\varepsilon_0 \cdot \chi_{ij33}^{(3)}(-\omega_1) \cdot \tilde{E}_j^{\omega_1}(\vec{r}) \cdot \tilde{E}^{DC^2}(\vec{r}) \quad (2.17)$$

Le calcul de l'indice du matériau se déduit de l'expression du vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$  défini à la relation (2.18) :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} = \varepsilon_0 \cdot [\varepsilon'] \otimes \vec{E} \quad (2.18)$$

où  $[\varepsilon']$  représente le tenseur de permittivité relative du matériau.

Les relations (2.18) et (2.17) permettent de calculer les composantes du tenseur de permittivité relative  $[\varepsilon]$  dans le repère principal (OXYZ) défini sur la figure 2.1 :

$$\varepsilon_{ij}^r = \begin{pmatrix} 1 + \chi^{(1)} + \chi_{3333}^{(3)} \cdot \tilde{E}^{DC^2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \chi^{(1)} + \chi_{3333}^{(3)} \cdot \tilde{E}^{DC^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \chi^{(1)} + 3\chi_{3333}^{(3)} \cdot \tilde{E}^{DC^2} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Dans cette matrice,  $\chi^{(1)}$  représente la susceptibilité d'ordre un. Comme le matériau est supposé amorphe avant avoir été soumis à une polarisation thermique par exemple, cette valeur est la même quelle que soit la direction de polarisation linéaire des ondes qui se propagent dans le matériau.

Il est ainsi possible de calculer les variations d'indice qui résultent de l'application d'un champ électrique statique  $\vec{E}^{DC}$ . Posons  $n_0$  l'indice de réfraction du matériau lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué,  $n_0$  s'exprime en fonction de  $\chi^{(1)}$  selon la relation (2.7).

Soient  $n_{\perp}$  et  $n_{//}$  les indices de réfraction mesurés lorsque la direction de polarisation de l'onde optique est respectivement perpendiculaire ou parallèle au champ électrique statique. L'expression du tenseur de permittivité relative (2.19) dans la base (OXYZ) permet de calculer les valeurs numériques des indices  $n_{\perp}$  et  $n_{//}$ . En supposant que  $\chi_{3333} E^{DC2} \ll 1 + \chi^{(1)}$ , il suffit pour cela d'effectuer un développement limité au premier ordre des expressions (2.19) au voisinage de l'indice  $n_0$ . Les indices en présence du champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  sont exprimés par les relations (2.20) suivantes:

$$\begin{aligned} n_{//} &= n_0 + \frac{3}{2n_0} \chi_{3333}^{(3)} \cdot \vec{E}^{DC2} \\ n_{\perp} &= n_0 + \frac{1}{2n_0} \chi_{3333}^{(3)} \cdot \vec{E}^{DC2} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Comme dans le paragraphe précédent, il est possible d'estimer la valeur maximale de la variation de l'indice de réfraction d'un verre de silice amorphe polarisé. En considérant que l'amplitude du champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  est égale à celle du champ de rupture diélectrique ( $8 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ ), la variation d'indice de réfraction maximale  $\Delta n = n_{//} - n_0$  est estimée à  $1.3 \cdot 10^{-4}$  (l'indice de réfraction de la silice est supposée égale à 1.46).

### III. Principe de la méthode de polarisation d'un verre de silice amorphe ("Poling").

#### III.1 Définition d'un verre. Propriétés.

Notre objectif dans ce paragraphe consiste à présenter une brève introduction aux propriétés thermodynamiques et mécaniques de ces matériaux amorphes\*.

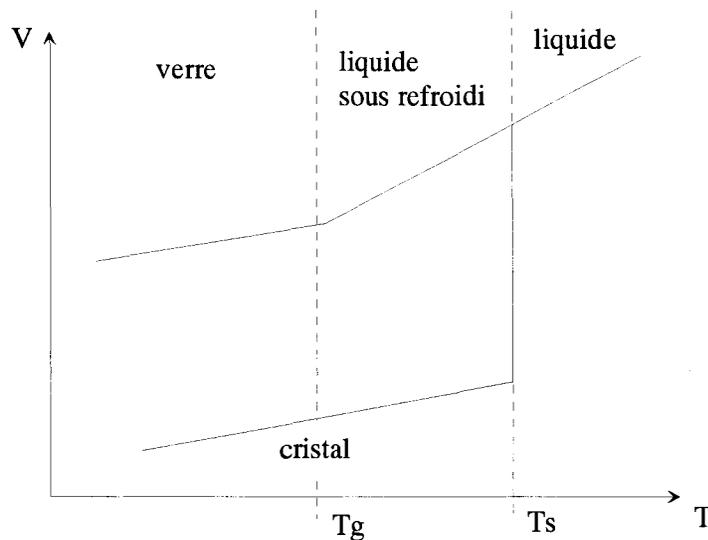


Figure 2.2 : Représentation de l'évolution du volume en fonction de la température.  $T_g$  est la température de transition vitreuse.  $T_s$  est la température de solidification (transformation du liquide en cristal).

A la différence d'un cristal, le verre n'est pas figé dans un état stable de la matière. En effet, son enthalpie libre ne correspond pas à un minimum de l'énergie, si bien qu'un tel matériau est en constante évolution au cours du temps. Cependant, son évolution structurale est régie par des lois cinétiques qui dépendent fortement de la température. Afin de caractériser un verre, il est possible de lui associer une température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Sans entrer dans les détails, cette température peut être définie comme étant la température pour laquelle il existe un changement de pente dans la courbe représentant le volume d'un liquide sous

\* Un traitement plus détaillé de ces propriétés est présenté dans la littérature spécialisée (par exemple « Physics of amorphous materials », S.R. Elliott [Elliott]).

refroidi se transformant en verre (voir figure 2.2). Cela se traduit par un changement des propriétés mécaniques du verre. Lorsque la température est très inférieure à  $T_g$ , l'évolution structurelle du verre est quasi-nulle. Par contre, au delà de cette température, le verre se « ramollit » et les constituants sont libres de se mouvoir les uns par rapport aux autres. Sa structure est en tout point identique à celle d'un liquide sous-refroidi.

Dans le cas d'un verre de silice, la température de transition vitreuse est très élevée puisqu'elle est de l'ordre de 1200 °C. Le dopage du verre de silice par l'oxyde de germanium ou par du bore se traduit par une diminution de la température  $T_g$ .

### **III.2 Protocole expérimental suivi lors de la polarisation d'un verre de silice amorphe (Polarisation thermique et polarisation ultraviolette).**

Le principe des différentes méthodes utilisées afin de rendre le verre acentrique a été présenté dans le chapitre I. Seules les méthodes dites "classiques" sont décrites dans ce paragraphe (les méthodes d'implantation seront abordées au chapitre VI).

Le protocole expérimental suivi pour polariser un verre de silice (par chauffage ou par insolation ultraviolette) peut se résumer de la façon suivante:

- le matériau est d'abord soumis à un champ électrique intense de polarisation (appelé  $E_0$  dans la suite de ce mémoire) à l'instant  $t_0$ .
- le matériau subit ensuite une élévation de température ou bien une insolation ultraviolette de longueur d'onde égale à 193 nm (méthode thermique ou ultraviolette) (instant  $t_2$ ).
- Il est ensuite refroidi jusqu'à ce que sa température soit égale à la température ambiante ou bien l'insolation ultraviolette est arrêtée (instant  $t_3$ ).
- le champ électrique de polarisation est finalement mis à zéro après cette période (instant  $t_1$ ).

Le schéma suivant présente la chronologie des opérations effectuées lors de la polarisation d'un verre de silice amorphe.

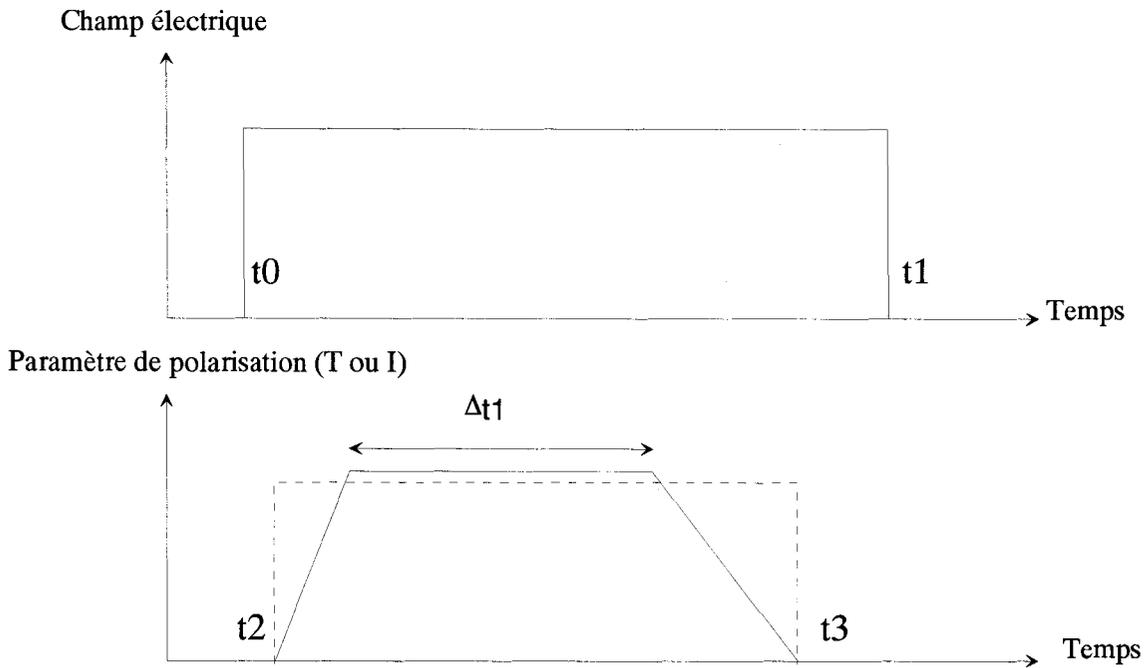


Figure 2.3 : Comparaison des durées de l'application du champ électrique et du paramètre de polarisation (chauffage en trait plein ou insolation ultraviolette en trait pointillé)

Dans le cas de la polarisation thermique, la température de polarisation est choisie de l'ordre de 300 °C. La fluence par impulsion lors d'une polarisation effectuée grâce à une insolation ultraviolette du verre est typiquement de l'ordre de 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Il est important que le champ électrique soit appliqué pendant une durée supérieure à celle pendant laquelle le chauffage ou l'insolation ultraviolette a été effectuée. Dans le cas contraire, l'agitation thermique ou l'insolation ultraviolette tendrait à rendre la matrice vitreuse de nouveau centrosymétrique.

#### IV. Présentation de mécanismes possibles responsables de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

Dans le paragraphe précédent, nous avons montré par une approche macroscopique qu'un champ électrostatique  $\vec{E}^{DC}$  permet de simuler la présence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  par l'intermédiaire du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  non nul initialement. Nous nous intéressons ici aux modèles microscopiques permettant de rendre compte de l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre polarisé.

Nous séparons le traitement de la polarisation thermique de celui de la polarisation ultraviolette.

#### **IV.A Polarisation thermique. Approche microscopique.**

La méthode de polarisation thermique est certainement celle qui a été la plus étudiée au cours de ces dernières années. L'interprétation couramment admise de l'effet repose sur la création d'une charge d'espace de quelques micromètres d'épaisseur près de la surface qui a été en contact avec l'électrode chargée positivement (anode). Cette migration de charges peut s'accompagner d'une orientation permanente de certaines entités polaires et (ou) polarisables présentes dans le verre. En effet, le champ électrique tend à aligner les dipôles. L'agitation thermique tend quant à elle à détruire cet alignement et ceci d'autant plus fortement que la température du verre est élevée. Quand l'équilibre thermique entre ces deux phénomènes compétitifs est réalisé, on obtient un état dans lequel un peu plus de dipôles sont orientés en moyenne dans le sens du champ excitateur [Myers 91] [Mukherjee 94] [Kazansky 94-1] [Le Calvez 97-2].

Dans un premier paragraphe, nous calculons d'abord l'évolution longitudinale du champ électrique créé par la polarisation thermique. Nous étudions dans un premier temps les phénomènes qui peuvent intervenir lorsque le matériau est simultanément soumis à un champ électrique statique externe et chauffé. En particulier, nous considérons un modèle de conduction ionique ainsi qu'un modèle d'orientation d'entités polaires et (ou) polarisables. Nous étudions ensuite la localisation spatiale de la zone polarisée lorsque le processus de polarisation thermique est terminé. En particulier, nous discutons de la validité des modèles utilisés.

Dans une seconde partie, nous calculons les susceptibilités linéaire  $\chi^{(1)}$  et non-linéaire  $\chi^{(2)}$  créées dans la zone polarisée.

### **IV.A.1 Calcul de l'évolution longitudinale du champ électrique statique figé dans le matériau par la méthode de polarisation thermique.**

Nous distinguons dans cette étude les deux étapes de la polarisation. La première correspond au verre chauffé et soumis à une différence de potentiel  $V$ . Dans la seconde, la répartition des champs figés est examinée alors que le matériau se trouve à la température ambiante et les électrodes enlevées.

#### **IV.A.1.1 Le verre est chauffé, une différence de potentiel $V$ est appliquée entre les électrodes.**

Dans un premier paragraphe, nous présentons le modèle de migrations de charge. Une deuxième partie décrit le modèle d'orientation dipolaire.

##### **IV.A.1.1.1 Modèle de migration de charges. Phénomène d'écrantage du champ appliqué.**

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de présenter un modèle permettant de calculer la répartition du champ électrique moyen total dans un milieu matériel contenant des charges susceptibles de se déplacer sous l'action d'un champ électrique externe (diélectrique supposé non parfait).

Nous supposons tout d'abord que le champ appliqué est créé par les deux armatures d'un condensateur plan possédant une densité de charges constante et que le diélectrique est parfait (sans charge libre). Le diélectrique est introduit entre les deux armatures du condensateur.

Le diélectrique parfait, soumis au champ électrique externe, se polarise uniformément en volume. Cette polarisation macroscopique crée à son tour un champ électrique (champ dépolarisant, noté  $\vec{E}_d$ ). Le champ électrique total est dans le milieu la somme du champ électrique appliqué ( $\vec{E}_A$ ) et du champ dépolarisant (théorème de superposition des champs) :

$$\vec{E}_{TOT} = \vec{E}_A + \vec{E}_d \quad (2.21)$$

Le champ dépolarisant dépend de la forme du diélectrique parce que ce dernier accumule uniquement des charges en surface. Lorsque le diélectrique présente la forme d'une lame à faces parallèles et lorsque le champ appliqué est perpendiculaire à ses faces, le champ dépolarisant prend l'expression suivante (pour un milieu isotrope) :

$$\begin{aligned}\vec{E}_d^{\text{int}} &= -\chi^{(1)} \cdot \vec{E}_{TOT} \\ \vec{E}_d^{\text{ext}} &= 0\end{aligned} \quad (2.22)$$

Dans le diélectrique parfait, l'amplitude du champ électrique est donc plus faible que le champ appliqué. Le champ est de plus uniforme dans tout son volume. Son expression est donnée dans la relation suivante :

$$\vec{E}_{TOT}^{\text{int}} = \frac{\vec{E}_A}{\epsilon^r} \quad (2.23a)$$

La différence de potentiel entre les armatures du condensateur est réduite par le facteur  $\frac{1}{\epsilon^r}$  ( $\epsilon^r$  est la permittivité diélectrique relative) si nous supposons que le diélectrique occupe tout l'espace entre les armatures.

Notre situation expérimentale est différente de celle que nous venons de décrire. En effet, dans notre cas, le milieu diélectrique est placé entre les armatures d'un condensateur plan entre lesquelles existe une différence de potentiel fixée. Dans le cas d'un diélectrique parfait, le champ électrique interne se déduit de l'expression (2.23b) :

$$\vec{E}_{TOT}^{\text{int}} = \frac{V}{l} \quad (2.23b)$$

où  $l$  est la distance entre les armatures.

Par contre, lorsque le milieu diélectrique n'est pas parfait mais contient des charges susceptibles de migrer sous l'action d'un champ extérieur, le calcul de l'évolution du champ électrique interne entre les électrodes devient plus compliqué.

Les phénomènes de migration de charges ont été étudiés dans de nombreux matériaux (cristallisés ou amorphes) dès la première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle. Nous nous proposons de présenter dans ce paragraphe un modèle établi par T.M. Proctor et al. en 1959.

#### IV.A.1.1.1.a Equations différentielles pour la charge.

Supposons tout d'abord que le matériau amorphe contient deux types de porteurs de charges susceptibles de se mouvoir sous l'action d'un champ électrique externe (charges positives, charges négatives). Supposons également ce matériau compris entre deux électrodes planes et parallèles séparées par une distance  $l$  (figure 2.4). Les électrodes sont supposées bloquantes (les phénomènes d'injection de charges sont donc négligés). L'origine de l'axe (OZ) perpendiculaire au plan des électrodes est choisie sur l'anode (voir figure 2.4). Le champ électrique interne est colinéaire à (OZ), son amplitude est fonction de  $Z$ .

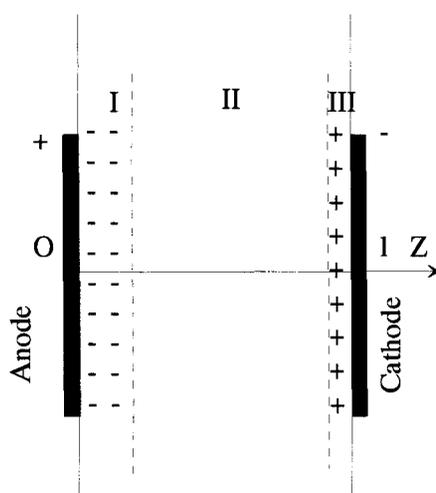


Figure 2.4 : Schématisation de la localisation de la charge d'espace dans un verre de silice polarisé thermiquement. L'épaisseur de l'échantillon est notée  $l$ .

Soient  $\rho^+(Z)$  et  $\rho^-(Z)$  respectivement les densités volumiques de charges positives et négatives dans le matériau en fonction de la profondeur  $Z$  (exprimées en  $\frac{C}{m^3}$ ). Soient également  $a(Z)$  et  $q(Z)$  les taux de recombinaison et de formation volumique des deux types de charges par unité de temps (exprimés en  $\frac{C}{m^3 \cdot s}$  et définis comme étant positifs). Notons que les valeurs du taux de recombinaison et du taux de formation sont égales pour les deux types de charges. En effet, nous supposons qu'elles sont formées à partir d'une même entité neutre.

Le vecteur densité de courant total s'obtient comme la somme de deux termes : le vecteur densité de courant de déplacement des ions dans le matériau  $\vec{j}_{\bar{E}}$  (identique à celui défini dans le cas d'un électrolyte) et le vecteur densité de courant due à la diffusion des ions dans la matrice  $\vec{j}_D$ .

$$\vec{j}_{\bar{E}} = \rho^+ \mu^+ \vec{E} - \rho^- \mu^- \vec{E} \quad (2.24a)$$

$$\vec{j}_D = -D^+ \frac{\partial \rho^+}{\partial Z} - D^- \frac{\partial \rho^-}{\partial Z} \quad (2.24b)$$

$$\vec{j}_{tot} = \vec{j}_{\bar{E}} + \vec{j}_D \quad (2.24c)$$

Dans ces équations,  $D^+$  et  $D^-$  représentent les constantes de diffusion dans le verre et  $\mu^+$ ,  $\mu^-$  les mobilités des différents porteurs de charges.

L'équation de continuité permet d'écrire les équations différentielles pour les charges positives et négatives.

$$\frac{\partial \rho^+}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_{tot}^+ + q - a \quad (2.25a)$$

$$\frac{\partial \rho^-}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_{tot}^- - q + a \quad (2.25b)$$

En combinant les relations (2.24) et (2.25), on obtient un système de deux équations aux dérivées partielles couplées :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho^+}{\partial t} = D^+ \frac{\partial^2 \rho^+}{\partial Z^2} - \mu^+ \frac{\partial(\rho^+ E)}{\partial Z} + q - a \\ \frac{\partial \rho^-}{\partial t} = D^- \frac{\partial^2 \rho^-}{\partial Z^2} + \mu^- \frac{\partial(\rho^- E)}{\partial Z} - q + a \end{cases} \quad (2.25)$$

expressions dans lesquelles E représente la projection de  $\vec{E}$  sur (OZ).

Pour établir la relation (2.26), il a été supposé que les mobilités  $\mu^+$  et  $\mu^-$  ainsi que les coefficients de diffusion  $D^+$  et  $D^-$  sont indépendants de la profondeur Z, c'est-à-dire sont indépendants des densités volumiques de charges. Par ailleurs, les armatures du condensateur sont supposées infiniment grandes si bien que les effets de bord ont été négligés.

La mobilité dépend de la température du matériau. Elle suit une loi de type Arrhénius lorsque la température du verre est inférieure à la température de transition vitreuse [Elliott] :

$$\mu = A \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.27a)$$

où  $E_A$  représente l'énergie d'activation pour le porteur de charge considéré.

Le coefficient de diffusion D peut s'exprimer en fonction de la mobilité  $\mu$  ionique grâce à la relation de Nernst-Einstein. Lorsque l'ion considéré est simplement chargé, cette relation prend la forme suivante :

$$D = \frac{k_B T \mu}{e} \quad (2.27b)$$

Si l'on suppose que la permittivité relative du matériau est homogène, alors le théorème de Gauss permet de relier la concentration totale des charges au champ électrique.

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = \frac{\rho^+ + \rho^-}{\varepsilon_0 \varepsilon^r} \quad (2.28)$$

Ainsi, la résolution des systèmes d'équations aux dérivées partielles (2.26) et (2.28) permet de déterminer d'une part les densités volumiques de charges et d'autre part la fonction  $\bar{E}(Z)$ .

#### IV.A.1.1.1.b Etude de l'état stationnaire.

Les équations (2.26) permettent de déterminer la forme du champ électrique lorsque l'état stationnaire est atteint ( $\frac{\partial \rho^+}{\partial t} = \frac{\partial \rho^-}{\partial t} = 0$ ).

Dans le cas d'un verre de silice amorphe, les ions alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) sont les principaux porteurs de charge responsables de la conduction ionique. En effet, ces derniers sont de petite taille et sont faiblement liés à la matrice vitreuse. Dans la suite de ce mémoire, nous allons supposer qu'un seul porteur de charge est présent. Il est également raisonnable de considérer les anions immobiles car ils participent à la cohésion de la structure du verre ( $\mu^- = D^- = 0$ ).

Les équations (2.26) deviennent en régime stationnaire :

$$D^+ \frac{d^2 \rho^+}{dZ^2} = \mu^+ \frac{d(\rho^+ E)}{dZ} \quad (2.29a)$$

$$q(Z) = a(Z) \quad (2.29b)$$

Les conditions supplémentaires (électrodes bloquantes et potentiel  $V_0$  appliqué aux bornes des électrodes durant le processus de polarisation du verre) permettent de fixer les conditions aux limites. En effet, en  $Z=0$  et  $Z=l$ , le vecteur densité de courant doit être nul.

$$-D^+ \frac{d\rho^+}{dZ}(Z=0) + \mu^+ \rho^+(Z=0)E(Z=0) = 0 \quad (2.30a)$$

$$-D^+ \frac{d\rho^+}{dZ}(Z=l) + \mu^+ \rho^+(Z=l)E(Z=l) = 0 \quad (2.30b)$$

$$\int_0^l E \cdot dZ = V_0 \quad (2.30c)$$

#### IV.A.1.1.1.c Forme du champ électrique à l'état stationnaire dans l'approximation de Von Hippel.

La résolution des équations (2.29) avec les conditions aux limites (2.30) permet de calculer la forme de champ électrique en fonction de la variable Z. Pour résoudre ces équations, il est nécessaire de procéder par une méthode numérique d'essai et d'erreur. Ce calcul est présenté dans l'annexe A de ce mémoire.

Sous certaines hypothèses simplificatrices, il est possible de trouver une solution simple pour le champ électrique (modèle de A. Von Hippel [Von Hippel 53]). Nous désignons par  $N_0$  le nombre total d'entités susceptibles de libérer des cations par unité de volume dans la matrice vitreuse.

Le modèle suppose également que le taux de recombinaisons des cations est faible (a négligeable) et que les phénomènes de diffusion sont négligeables.

Dans le cas où  $N_0$  est suffisamment important pour créer un champ électrique interne qui puisse compenser le champ électrique appliqué (phénomène d'écrantage total du champ), trois régions apparaissent dans le matériau (voir figure 2.4) : une région, notée I, chargée négativement ; une région II neutre et une région III chargée positivement. Dans la région I, il est possible de supposer que la totalité des cations a migré, si bien que cette région ne contient plus que des charges négatives. Puisque les cations sont mobiles, ceux-ci peuvent s'accumuler près de la surface cathodique (région III).

Dans la région I, l'équation (2.28) se met sous la forme :

$$\frac{dE}{dZ} = \frac{-N_0 \cdot e}{\epsilon_0 \cdot \epsilon'} \quad (2.31)$$

où e représente la charge élémentaire.

L'intégration de la relation (2.31) est immédiate et le champ électrique se met sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} E(Z) &= \frac{-N_0 \cdot e}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon^r} (Z - d_A), \forall Z < d_A \quad (2.32) \\ E(Z) &= 0, \forall Z \in [d_A, d_A + l - d_C] \end{aligned}$$

Dans cette relation,  $d_A$  représente l'épaisseur de la région I. La valeur de cette épaisseur se détermine à partir de la relation (2.30b) en supposant que le champ électrique dans la région II est nul, que l'épaisseur de la région III (notée  $d_C$ ) est négligeable par rapport à  $d_A$ , et que le champ électrique reste fini dans la région III (l'hypothèse  $d_C \ll d_A$  est formulée en raison de la mobilité des charges positives et de l'absence de mobilité des charges négatives).

Ainsi, l'épaisseur de la région I est donnée par la relation suivante :

$$d_A = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \cdot \varepsilon^r \cdot V_0}{N_0 \cdot e}} \quad (2.33)$$

Dans l'hypothèse où  $N_0$  est indépendant de la température, l'épaisseur de la région I ne dépend ni de la température ni de l'épaisseur totale de l'échantillon. Ce résultat important sera mis en évidence expérimentalement dans le chapitre III.

Le champ électrique  $E$  est positif, il est donc orienté de l'anode vers la cathode.

La valeur absolue du champ électrique dans le matériau est maximum à la surface anodique et prend l'expression suivante :

$$|E_{\max}| = \frac{N_0 \cdot e}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon^r} d_A \quad (2.34)$$

Afin de fixer des ordres de grandeur, procédons à l'application numérique suivante. Dans le cas, par exemple, d'un verre commercial de Suprasil<sup>TM</sup> I, la concentration en cations susceptibles de se mouvoir sous l'action d'un champ extérieur est de l'ordre de 0.1 ppm, soit environ  $3 \cdot 10^{21}$  ions/m<sup>3</sup>. La relation (2.33) montre que l'épaisseur de la région I est de l'ordre de 24  $\mu\text{m}$  si la tension appliquée

aux bornes des électrodes est égale à 4000 V (typiquement la tension utilisée pour polariser un verre de silice). La valeur maximum du champ électrique est alors de  $3.4 \cdot 10^8 \text{ V/m}$  à la surface anodique (relation (2.34)). Pour effectuer ces calculs, nous avons supposé que  $\epsilon^r$  est égal à 3.8 [Bertin].

Le modèle de Von Hippel permet donc d'estimer l'épaisseur de la région I chargée négativement (surface de l'échantillon qui est en contact avec l'électrode chargée positivement). Ce modèle suppose par contre que l'épaisseur de la couche III est négligeable devant celle de la région I. Le modèle de T.M. Proctor et al. permet d'estimer plus précisément la validité de cette hypothèse. Des simulations numériques effectuées au laboratoire sont présentées dans l'annexe A. Ces simulations montrent que ces cations s'accumulent à la surface cathodique (surface qui a été en contact avec l'électrode chargée négativement). L'épaisseur de la couche chargée positivement tout comme celle de la couche I dépend de la tension appliquée durant la polarisation thermique du matériau. Les simulations confirment que l'épaisseur  $d_c$  est en général un à deux ordres de grandeur inférieure à celle de la couche chargée négativement. Il apparaît de plus que le champ électrique dans le matériau n'est jamais nul pendant la polarisation et son amplitude dépend des valeurs des taux de recombinaison et de dissociation. Son signe est également positif. Le champ électrique créé dans tout le volume du matériau est dirigé de l'anode vers la cathode.

Si l'on suppose que les électrodes n'injectent pas de charges, le matériau reste donc neutre après la polarisation thermique.

Notons pour conclure la présentation des modèles que l'accumulation des cations près de la surface cathodique a été prouvée expérimentalement (par une expérience de microsonde électronique) [Carlson 72].

IV.A.1.1.2 Modèle d'orientation dipolaire. Les entités dipolaires s'orientent sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel  $V$ .

Le modèle présenté précédemment est basé sur une analyse macroscopique des propriétés du matériau dans lesquelles il apparaît que les transferts de charges se produisent sur des longueurs de l'ordre des dimensions de l'échantillon. Des orientations moléculaires figées dans le matériau selon une direction privilégiée (modèle d'orientation de dipôles) au niveau microscopique (lors de la polarisation) peuvent également contribuer à créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. Ces effets sont bien connus et ont été particulièrement étudiés lors d'expériences d'EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic) dans des matériaux massifs et des liquides [Kielich 69]. Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'intégrer ce type de phénomènes dans la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres de silice amorphe.

IV.A.1.1.2.a Définition de la polarisabilité moléculaire et du champ électrique local.

Le nuage électronique de chaque atome ou de chaque molécule peut se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur, créant ainsi un moment dipolaire induit  $\vec{p}$ . Ce vecteur peut être défini de façon analogue au vecteur polarisation volumique macroscopique (relation 2.6) à condition d'introduire dans la relation (2.6) des tenseurs de susceptibilité microscopiques.

Cependant, il est plus commode de définir  $\vec{p}$  à partir de la polarisabilité moléculaire en supposant que les ondes optiques en interaction sont planes et monochromatiques. La relation (2.35) représente l'équation de définition des composantes spectrales de  $\vec{p}$  en fonction des termes de polarisabilité moléculaire (développement en fonction des puissances du champ local) :

$$\begin{aligned} \tilde{p}_i(\omega_n) = & \alpha_{ij}(\omega_n) \cdot \tilde{E}_j^{loc}(\omega_n) + D\beta_{ijk}(\omega_n = \omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q) \cdot \tilde{E}_j^{loc}(\omega_p) \cdot \tilde{E}_k^{loc}(\omega_q) \\ & + E\gamma_{ijkl}(\omega_n = \omega_p + \omega_q + \omega_r, \omega_p, \omega_q, \omega_r) \cdot \tilde{E}_j^{loc}(\omega_p) \cdot \tilde{E}_k^{loc}(\omega_q) \cdot \tilde{E}_l^{loc}(\omega_r) \end{aligned} \quad (2.35)$$

Dans cette relation,

- $\alpha_{ij}$  représente les composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire d'ordre 1.
- $\beta_{ijk}$  représente les composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité d'ordre deux.
- $\gamma_{ijkl}$  désigne le tenseur d'hyperpolarisabilité non-linéaire d'ordre trois.
- $\vec{E}^{loc}$  désigne le champ local qui agit sur les molécules.

Les constantes D et E sont des facteurs numériques permettant de prendre en compte la dégénérescence des pulsations des ondes en interaction. D vaut par exemple  $\frac{1}{2}$  dans le cas d'un doublage de fréquence (lorsque  $\omega_p = \omega_q$ ), 1 lorsque les pulsations sont différentes ( $\omega_p \neq \omega_q$ ) et 2 lorsqu'il existe une pulsation qui est égale à zéro. De même,  $E=1/4$  si  $\omega_p = \omega_q = \omega_r$  ;  $E=3/4$  si ( $\omega_p = \omega_q$  et  $\omega_q \neq \omega_r$ ) ou ( $\omega_p \neq \omega_q$   $\omega_q = \omega_r$ ) ;  $E=3/2$  si  $\omega_p \neq \omega_q \neq \omega_r$ .

La polarisabilité moléculaire est définie par référence au champ optique local qui agit directement sur la molécule. L'expression de ce champ doit prendre en compte les champs créés par les différents éléments qui constituent le matériau. C'est pourquoi son calcul constitue en général un problème difficile lorsque l'on étudie la matière condensée.

En pratique, le champ optique local en un point du matériau peut être écrit en fonction du champ macroscopique moyen en ce même point et de la polarisation macroscopique volumique  $\vec{P}$  selon la relation [Chemla 1987] :

$$\vec{E}^{loc} = \vec{E} + [L] \otimes \vec{P} \quad (2.35)$$

où  $[L]$  est un tenseur de rang deux sans dimension qui dépend de la structure du matériau. Dans le cas d'un matériau amorphe isotrope,  $[L]$  se réduit à une constante égale à  $\frac{1}{3\epsilon_0}$  (correction de Lorentz).

Lorsque l'amplitude de la polarisation non-linéaire est négligeable par rapport à celle de la polarisation linéaire ( $\|\vec{P}^{NL}\| \ll \|\vec{P}^L\|$ ), le champ électrique local peut s'écrire simplement en fonction du champ électrique macroscopique selon la relation suivante [Boyd 92]:

$$\vec{E}^{loc}(\omega) = \frac{\epsilon'(\omega) + 2}{3} \vec{E}(\omega) = F(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) \quad (2.37)$$

où  $\epsilon'$  désigne la permittivité relative diélectrique.

IV.A.1.1.2.b Energie d'interaction d'une molécule polaire polarisable avec un champ électrique statique. Moyennes statistiques de Boltzmann. Principe des calculs.

Supposons qu'un champ électrostatique  $\vec{E}^{loc}(\omega = 0)$  est présent dans un milieu contenant des molécules polaires polarisables. Ce champ interagit avec le moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}$  et le moment dipolaire induit de ces molécules. Ces dernières ont donc tendance à s'orienter dans la direction du champ électrique de façon à diminuer l'énergie potentielle du système. Le système moléculaire est en équilibre thermique à la température T, si bien que l'agitation moléculaire tend à s'opposer à l'orientation provoquée par le champ électrique statique. Il devient donc nécessaire d'étudier cet équilibre thermodynamique par une méthode statistique. Pour calculer l'énergie potentielle d'interaction du dipôle avec le champ électrique, nous supposons que le verre se comporte comme un liquide et négligeons les éventuelles interactions entre ces dipôles et la matrice vitreuse. Cette hypothèse est discutée dans la conclusion du paragraphe traitant de la polarisation thermique.

Supposons que le tenseur de polarisabilité  $\alpha$  est représentée par une matrice diagonale dans la base (Ouw) liée à la molécule (voir figure 2.5) :

$$\alpha(\omega = 0) = \begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Supposons également que la molécule présente un axe de symétrie selon la direction (Ow), c'est à dire  $\alpha_1 = \alpha_2$ .

La polarisabilité moyenne d'une molécule peut être définie par la relation

$$\bar{\alpha} = \frac{2\alpha_1 + \alpha_3}{3}. \text{ L'anisotropie de polarisabilité est définie par } \Delta\alpha = \alpha_3 - \alpha_1.$$

Dans ce cas, l'énergie potentielle d'interaction d'une entité polaire polarisable avec le champ électrique statique ( $\omega = 0$ ) s'écrit selon la relation suivante :

$$W = -\mu \cdot E^{loc}(\omega = 0) \cdot \cos\theta - \frac{1}{2}(\Delta\alpha(\omega = 0) \cdot \cos^2(\theta) + \alpha_1(\omega = 0)) \cdot E^{loc^2}(\omega = 0) \quad (2.39)$$

Le premier terme de droite de la relation (2.39) représente l'énergie potentielle d'interaction du champ électrique avec le moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}$  de la molécule.  $\vec{\mu}$  est dirigé selon (Ow),  $\theta$  désigne l'angle que fait (Ow) avec (OZ). Le second terme représente l'énergie potentielle d'interaction du dipôle induit par le champ électrique avec le champ électrique lui-même.

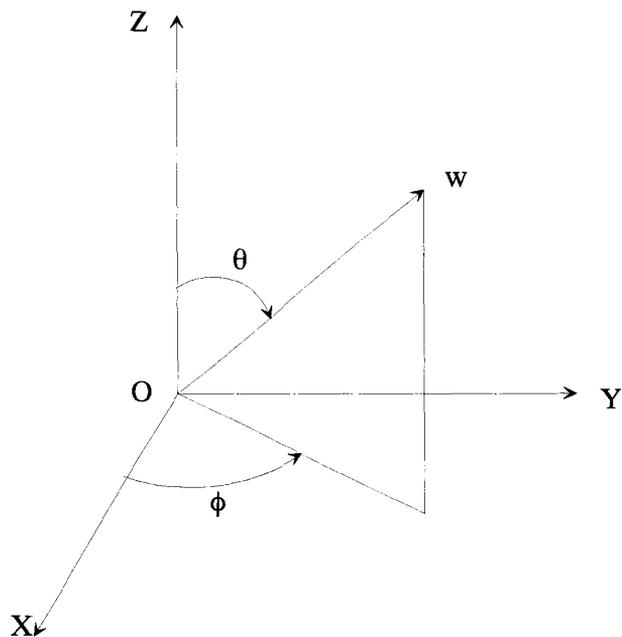


Figure 2.5 : Définition des angles entre le repère du laboratoire (repère principal) (OXYZ) et le repère de la molécule (Ouvw).

Selon la statistique classique de Boltzmann, la probabilité P qu'une molécule ait l'énergie W, donc une certaine orientation  $\theta$ , est proportionnelle à :

$$P(\theta) = e^{-\frac{W}{k_B T}} \quad (2.40)$$

où  $k_B$  représente la constante de Boltzmann.

Le nombre de molécules orientées dans l'angle solide  $d\Omega$  entre les directions  $\theta$  et  $\theta+d\theta$  est proportionnel à  $P(\theta)$  et à  $d\Omega$ , si bien que ce nombre de molécules est proportionnel à :

$$dn \propto e^{-\frac{W}{k_B T}} \cdot 2\pi \cdot \sin(\theta) d\theta \quad (2.41a)$$

$$\int_0^\pi dn(\theta) = N \quad (2.41b)$$

où  $N$  désigne le nombre d'entités orientables par unité de volume.

Il devient ainsi possible de réaliser des moyennes de fonctions qui dépendent de l'angle  $\theta$  entre l'axe (Ow) de la molécule et l'axe (OZ) du repère du laboratoire.

Par exemple, la moyenne de Boltzmann de la fonction  $\cos^n(\theta)$  s'exprime par la relation suivante (après avoir réalisé le changement de variable  $x = \cos\theta$ ) :

$$\langle \cos^n \theta \rangle_B = \frac{\int_{-1}^1 x^n \cdot e^{px+qx^2} dx}{\int_{-1}^1 e^{px+qx^2} dx} = L_n(p, q) \quad (2.42)$$

où l'on a introduit les variables normalisées suivantes :

$$\bullet p = \frac{\mu E^{loc}}{k_B T} (\omega = 0) \quad (2.43a)$$

$$\bullet q = \frac{1}{2k_B T} \Delta \alpha E^{loc2} (\omega = 0) \quad (2.43b)$$

La fonction  $L_n(p, q)$  représente la fonction de Langevin d'ordre  $n$  dépendant des paramètres  $p$  et  $q$ . Les fonctions de Langevin d'ordre 1,2 et 3 sont tracées dans

l'annexe B en fonction de la variable  $p$  et de différentes valeurs du paramètre  $q$  qui tient compte de l'anisotropie de polarisabilité.

IV.A.1.1.2.c Calcul de la polarisation statique permanente et du champ dépolarisant qui en résulte.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'utiliser les résultats précédents afin de calculer la polarisation macroscopique statique créée par la méthode de polarisation thermique.

Les termes du tenseur de polarisabilité sont définis dans le repère (Ouw) de la molécule alors que le champ local est parallèle à l'axe (OZ) du laboratoire (relation (2.37)). Il est donc nécessaire d'exprimer les composantes du tenseur de polarisabilité dans la base (OXYZ). La matrice de transfert ( $a$ ) de la base (OXYZ) à la base (Ouw) est exprimée par la relation (2.44) :

$$(a) = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \Phi & -\sin \Phi & \sin \theta \cos \Phi \\ \cos \theta \sin \Phi & \cos \Phi & \sin \theta \sin \Phi \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Dans la suite du mémoire, les coordonnées d'un tenseur sont notées avec des indices en majuscule lorsqu'elles sont exprimées dans le repère du laboratoire (OXYZ) et en minuscules dans le repère de l'entité.

La composante selon la direction (OZ) du moment dipolaire permanent d'une entité est égale à la quantité suivante :

$$\tilde{p} = \mu \langle \cos \theta \rangle_B^{T_p} \quad (2.45)$$

L'exposant  $T_p$  a été placé dans la relation (2.45) pour signifier que la moyenne est prise à la température qui a été utilisée pour polariser le matériau.

Il suffit ensuite de multiplier la relation (2.45) par  $N$  pour obtenir l'expression de la polarisation macroscopique volumique. Elle est exprimée en utilisant les fonctions de Langevin dans la relation suivante :

$$\tilde{P}^{DC} = N\mu L_1(p_{T_p}, q_{T_p}) \quad (2.45)$$

Cette polarisation macroscopique est parallèle au champ  $\vec{E}$  moyen qui existe dans le matériau et est orientée dans le même sens que ce champ. Elle crée un champ dépolarisant. Ce champ, dirigé dans le sens contraire à celui du champ électrique qui a servi à polariser le matériau, est égal à :

$$E_d = -\frac{\tilde{P}^{DC}}{\epsilon_0} \quad (2.47)$$

$\vec{E}_d$  a une composante non-nulle dans la direction (OZ) uniquement.

Dans le cas d'un verre de Suprasil<sup>TM</sup> I, la concentration en liaisons Si-OH est typiquement de 1000 ppm, c'est à dire environ  $3 \cdot 10^{25}$  liaisons/m<sup>3</sup>. Ces liaisons ont typiquement un moment dipolaire de 1.5 Debye [Bertin]. Si l'on considère que toutes ces liaisons se sont orientées dans le sens du champ électrique, alors le champ dépolarisant prend la valeur suivante :  $E = \frac{N\mu}{\epsilon_0} = 1.7 \cdot 10^7 V/m$  ( $1D = \frac{1}{3} 10^{-29} C.m$ ).

#### **IV.A.1.2 Le chauffage est arrêté puis la tension est remise à zéro. Localisation de la zone polarisée.**

Le modèle présenté précédemment suppose que pendant la période de chauffage, les charges positives se déplacent et se localisent au voisinage de la cathode dans une région d'épaisseur négligeable. Les charges négatives (supposées fixes) restent localisées près de l'anode sur une couche d'épaisseur  $d_A$  (relation (2.33)). Le champ électrique moyen est nul dans tout le matériau à l'exception de la couche anodique. Dans cette couche, l'amplitude du champ se déduit de la relation (2.32). Il est maximum au voisinage de l'anode. La présence d'un champ électrique dans le matériau chauffé peut conduire à une orientation partielle d'entités polaires (et) ou d'entités possédant une anisotropie de

polarisabilité. Cette orientation est localisée sur la couche d'épaisseur  $d_A$ . Dans nos expériences, après 90 minutes, les conditions expérimentales sont modifiées. Le chauffage est coupé, la tension entre les électrodes reste appliquée. Au bout d'environ 3 minutes, la température du verre est voisine de l'ambiante. Les électrodes sont alors mises à la masse. On suppose tout d'abord qu'aucune charge n'est injectée dans le matériau qui reste neutre pendant cette opération. Le champ électrique figé au sein du matériau est représenté sur la figure (2.6) avec la convention suivante : le signe du champ est positif lorsque le champ est dirigé de l'anode vers la cathode. Le champ s'établit en volume, son amplitude est maximale entre les deux couches anodiques et cathodiques. Cette conclusion est contraire à la plupart des observations expérimentales : la zone polarisée est le plus souvent localisée sur une épaisseur de quelques micromètres près de la surface anodique. Il est donc nécessaire de supposer que des phénomènes non pris en compte dans nos modèles simplifiés se produisent pendant ou après le processus de polarisation thermique du matériau.

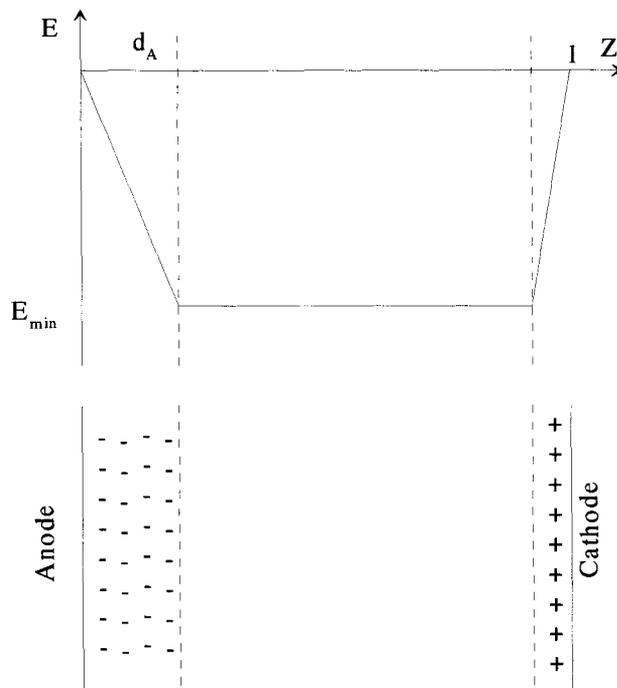


Figure 2.6 : Localisation du champ électrique d'après les modèles de migration de charges et de polarisation moléculaire.

### IV.A.1.3 Réexamen des hypothèses formulées dans le modèle de conduction d'espèces chargées.

Une première hypothèse consiste à supposer que des ions présents dans l'atmosphère se déposent sur les surfaces de l'échantillon polarisé [Kazansky 94-1] [Sessler]. Ce phénomène a tendance à diminuer la valeur absolue de l'amplitude du champ électrique volumique et à l'augmenter à la surface de l'échantillon. Un cas extrême apparaît lorsque le nombre de charges électriques déposées sur chaque face est égal au nombre de charges déplacées dans la matrice vitreuse. Il en résulte un écrantage total du champ électrique volumique (voir figure 2.7) [Le Calvez 97-1].

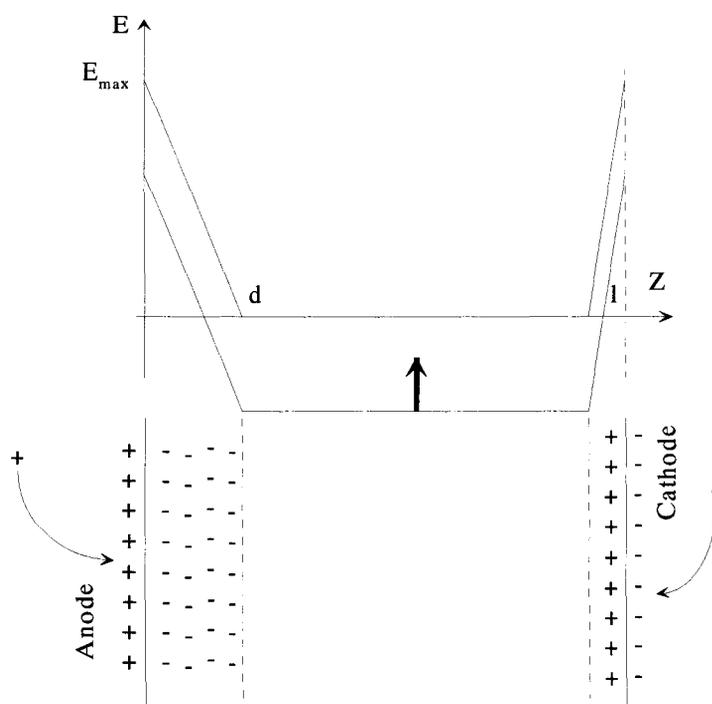
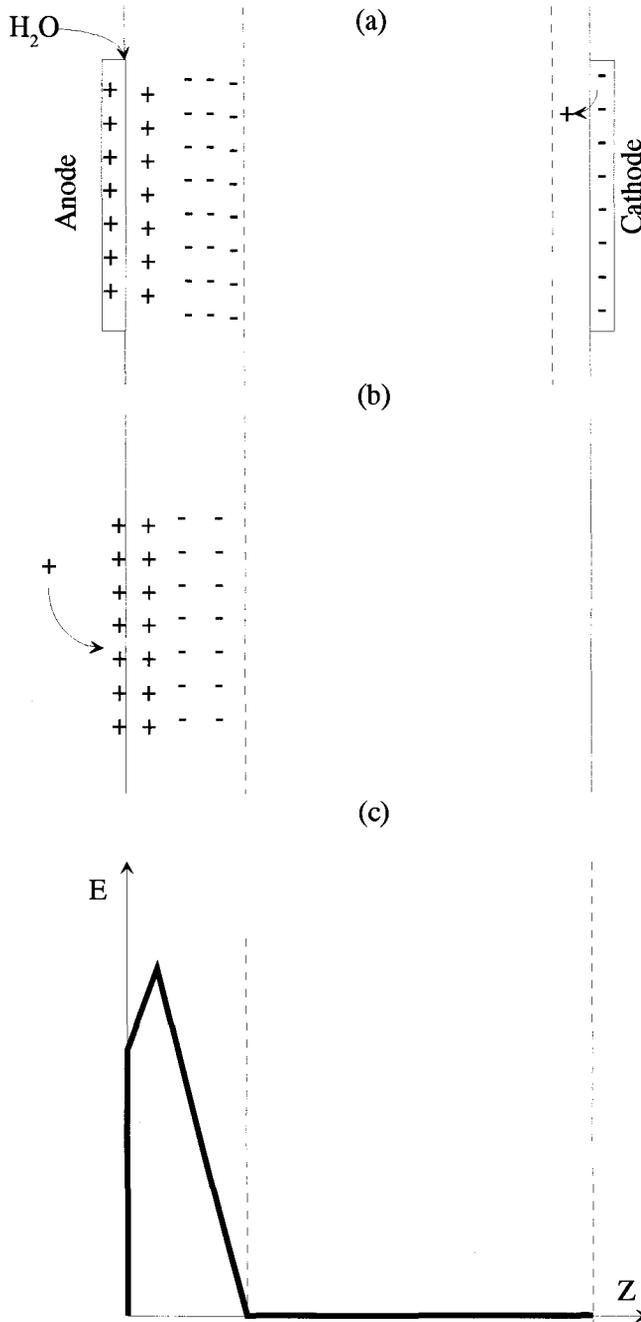


Figure 2.7 : Localisation du champ électrique lorsque des ions présents dans l'air se déposent sur les surfaces de l'échantillon polarisé.

Toutefois, l'utilisation du théorème de Gauss montre que le champ électrique créé par le verre polarisé est nul à l'extérieur, quel que soit le degré d'écrantage. Il est donc difficile de concevoir l'origine de la force d'attraction des ions par la surface du verre.

Une deuxième hypothèse consiste à supposer que des injections de charges se produisent pendant la phase de polarisation (verre chauffé,  $V=V_0$ ).

Pour effectuer les calculs de migration de charges, nous avons en effet supposé que les électrodes sont bloquantes, c'est à dire qu'elles ne permettent aucune injection de charges conduisant à des recombinaisons. Cependant, le cas réel peut être différent.

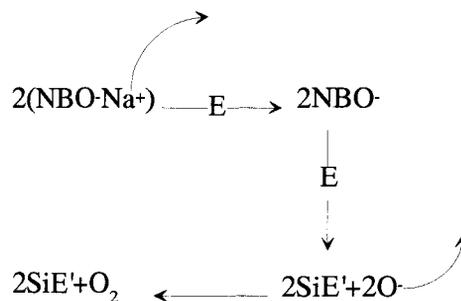


**Figure 2.8 : Hypothèse de la neutralisation partielle des anions et de neutralisation totale des cations. La figure (a) schématise le processus de neutralisation lorsque la tension est appliquée. La figure (b) représente la localisation des charges après la polarisation thermique. La figure (c) schématise la forme du champ électrique dans le matériau après la phase de polarisation thermique (hypothèse de la neutralisation totale des cations par des électrons, de neutralisation partielle des anions par des ions positifs et d'une absence d'orientation moléculaire).**

Plusieurs phénomènes peuvent apparaître dans la zone où les charges se sont accumulées.

**A l'anode**, l'amplitude élevée du champ électrique créé par l'accumulation des charges négatives ( $\sim 10^8$  V/m) peut induire des émissions d'électrons (effet Poole-Frenkel, ionisation thermique favorisée par un champ électrique) [Carlson 72] [Kazansky 94-1]. D'autre part, lorsque la polarisation est effectuée dans une atmosphère qui contient des sources de protons ( $H_2O$  par exemple), il a été montré que ces derniers peuvent pénétrer du côté anodique [Hetherington 65] [Carlson 74-3]. Ces deux phénomènes contribuent à injecter des charges positives près de la surface anodique (voir figure 2.8a).

Il a été montré également que des liaisons silicium-oxygène peuvent se briser sous l'action d'un champ électrique statique [Carlson 74-1]. L'oxygène non-lié et chargé négativement peut alors migrer sous l'action de ce même champ et venir s'accumuler en surface. Un phénomène d'ionisation des anions  $O^-$  peut alors apparaître et contribuer à former les molécules  $O_2$  et  $H_2O$ . Un schéma possible de réaction serait le suivant (d'après les travaux de D.E. Carlson) :



**Figure 2.9 : Schéma possible de réaction pouvant avoir lieu dans la zone non-linéaire. Le sigle NBO correspond au défaut possédant un oxygène non pontant (« Non Bringing Oxygen »). Les cations sont en général liés à ce type de défauts [Elliott]. La lettre E est mise pour indiquer que la réaction a lieu en présence d'un champ électrique. Dans cet exemple, le cation correspond à l'ion sodium.**

Les molécules acentriques créées près de la surface peuvent alors s'orienter sous l'action du champ électrique et peuvent participer à l'augmentation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par hyperpolarisabilité.

**A la cathode**, si nous supposons que l'électrode n'est que partiellement bloquante, des électrons peuvent être injectés dans le matériau et réduire les charges positives qui se sont accumulées (dans un verre de silice, la distance caractéristique de déplacement d'un électron est de quelques micromètres [Tsai 97-1]). Ce phénomène peut s'interpréter par l'interaction du champ électrostatique dû à la présence des charges positives qui se sont accumulées à la surface cathodique avec la cathode [McLean 69] (figure 2.8a). Les cations peuvent alors être neutralisés partiellement ou totalement et donner naissance à des nanoparticules [Carlson 72]. Ce phénomène a été mis en évidence par F.C. Garcia en 1998. Ce dernier a en effet observé un dépôt blanchâtre à la surface qui a été en contact avec la cathode après avoir polarisé thermiquement un verre de silice amorphe [Garcia 98].

Plaçons-nous dans l'hypothèse de neutralisation totale des cations et de neutralisation partielle des anions pendant la phase de polarisation. Le champ électrique statique moyen n'est alors pas nul au sein du matériau en raison de l'absence d'écrantage du champ extérieur (dans la zone II de la figure (2.4)) par création de deux charges d'espace. Ce champ peut conduire à une orientation d'entités polaires et donc à la création d'une polarisation macroscopique d'orientation dans le volume de la lame. Cette polarisation est dirigée de l'anode vers la cathode.

Après mise à la masse des électrodes, l'échantillon reste chargé négativement. Cette densité de charges est source d'un champ extérieur. Ce champ peut attirer des ions positifs de l'air (hypothèse de A. le Calvez et al.) sur la face anodique jusqu'à ce que la neutralité électrique de la lame soit atteinte (figure 2.8b). Si nous supposons que la polarisation macroscopique d'orientation est négligeable en volume, l'évolution longitudinale du champ prend la forme représentée sur la figure (2.8c). Le champ positif est maximal dans la zone anodique et nul dans le reste du matériau. Dans l'hypothèse où les orientations moléculaires créées pendant la phase de polarisation thermique et figées lors de la phase de refroidissement du verre ne sont pas négligeables, un champ de signe négatif apparaît dans le volume du matériau entre la cathode et la zone anodique.

#### **IV.A.1.4 Remarque sur le sens du champ électrique implanté dans un matériau polarisé thermiquement.**

La direction du champ créé par la migration de charges dans le matériau est fonction de sa forme extérieure : les charges s'accumulent sur les surfaces du matériau polarisé. Si l'échantillon est constitué par une lame à faces parallèles, le champ électrique est perpendiculaire aux faces de l'échantillon. Sa direction est donc connue à priori. Par contre, le sens du champ électrique dépend de l'amplitude des phénomènes parasites présentés dans le paragraphe précédent. En effet, dans le cas où la répartition de charge est celle prévue par les modèles de migration ionique (les électrodes n'injectent pas de charges dans le matériau et les ions présents dans l'air n'interagissent pas avec le matériau), le sens du champ électrique implanté est le sens **inverse** du champ électrique appliqué durant la polarisation thermique. Quand les phénomènes complémentaires (neutralisation des cations, écrantage par les ions de l'atmosphère ...) interviennent, le sens du champ électrique implanté peut s'inverser. Dans le cas de l'écrantage total, il est de même sens que celui appliqué durant la polarisation thermique et localisé au voisinage des surfaces.

Lorsque le champ électrique implanté est dû à une orientation dipolaire, son sens est toujours le sens inverse de celui appliqué pendant la polarisation.

Dans le chapitre IV, nous présentons une méthode de détermination du sens du champ électrique figé, basée sur l'effet Pockels dans une fibre optique à structure évidée qui a été polarisée thermiquement.

#### **IV.A.2 Calcul des susceptibilités linéaires et non-linéaires $\chi^{(2)}$ créées dans les zones polarisées.**

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que la méthode de polarisation conduit à la formation d'un champ électrique statique sous l'effet de création de charges d'espace. Le calcul de la susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)}$  ou non-linéaire  $\chi^{(2)}$  correspondant à ce phénomène est présenté dans le paragraphe II.

La méthode de polarisation conduit aussi à l'orientation d'entités polaires polarisables. Cette brisure de la loi d'équiprobabilité des orientations dipolaires non seulement conduit à la formation d'une polarisation macroscopique (donc à un

champ  $\vec{E}^{DC}$ ) mais aussi se trouve être à l'origine de la création d'une susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  et d'une modification de la susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)}$ .

Le principe d'une polarisation thermique d'un verre de silice amorphe a été expliqué dans le paragraphe III. Nous admettons tout d'abord que la polarisation thermique du matériau se traduit dans la phase de chauffage sous champ par l'orientation des entités polaires polarisables selon la loi statistique (2.42) (état stationnaire atteint). Si le temps mis par le matériau pour se refroidir est suffisamment rapide par rapport à la cinétique d'orientation des molécules dans ce même matériau, il est possible de supposer que le matériau a subi une "trempe", si bien que la répartition angulaire des molécules donnée par la statistique de Boltzmann à la température de polarisation  $T_p$  est conservée à la température ambiante. Après le processus de polarisation du verre, les entités possèdent une orientation moyenne par rapport à la direction du champ électrique qui a été appliqué durant la polarisation thermique du verre.

• Susceptibilité linéaire en présence d'orientation moléculaire.

La susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)}$  en présence de N entités polaires polarisables et orientées se calcule en fonction des termes  $\alpha_i(\omega)$  de la polarisabilité linéaire. Ainsi, dans le repère du laboratoire, on définit en prenant en compte le changement de base, la susceptibilité linéaire par (2.48) :

$$\varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)}(\omega) = NF(\omega) \langle a_{i1} a_{j1} \rangle_{T_p} \alpha_1(\omega) \quad (2.48)$$

La fonction  $F(\omega)$  représente le facteur de correction local du champ électrique dans le matériau. Les paramètres  $a_{ij}$  désignent les composantes de la matrice de changement de base (2.44).

La matrice représentant le tenseur de susceptibilité linéaire d'ordre 1 dans le repère du laboratoire se déduit de la relation (2.49).

$$[\chi_{\text{après}}^{(1)}](\omega) = \chi_{\text{avant}}^{(1)}(\omega)I + \frac{NF(\omega)}{\epsilon_0} \Delta\alpha(\omega) \left( \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1-L_2^{T_p}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(1-L_2^{T_p}) & 0 \\ 0 & 0 & L_2^{T_p} \end{pmatrix} - \frac{1}{3}I \right) \quad (2.49)$$

où I représente la matrice identité.

$\chi_{\text{avant}}^{(1)}$  représente la valeur de la susceptibilité linéaire lorsque le verre n'est pas polarisé (milieu isotrope).  $[\chi_{\text{après}}^{(1)}]$  désigne la matrice représentant le tenseur de susceptibilité linéaire du verre polarisé thermiquement dans le repère (OXYZ).

La relation (2.49) montre que la susceptibilité linéaire est modifiée par un terme qui est fonction de l'anisotropie de polarisabilité moléculaire. En particulier, cette relation montre que le verre polarisé devient un milieu uniaxe positif. L'axe optique est parallèle au champ électrique qui a permis de polariser le verre. Il est donc perpendiculaire aux faces parallèles de la lame.

**•• Calcul des composantes du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux résultant d'une orientation d'entités polaires polarisables.**

Avant de procéder au calcul de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux, il est nécessaire de calculer la correction à la polarisation non-linéaire d'ordre deux qui résulte de la correction de champ local.

La polarisation macroscopique volumique totale  $\vec{P}$  s'écrit comme la somme de la polarisation linéaire et de la polarisation non-linéaire :

$$\vec{P} = \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} \quad (2.50)$$

La relation (2.36) qui lie le champ électrique local à la polarisation macroscopique volumique et au champ macroscopique moyen reste toujours valable en régime non-linéaire.

La polarisation linéaire peut se mettre sous la forme approchée suivante :

$$\vec{P}^L = N\bar{\alpha}\vec{E}^{loc} \quad (2.51)$$

où  $\bar{\alpha}$  désigne la valeur moyenne de la polarisabilité moléculaire.

Les relations (2.51), (2.50) et (2.36) permettent de déduire la relation (2.52) qui lie la polarisation linéaire à la polarisation non-linéaire.

$$\vec{P}^L = \varepsilon_0(\varepsilon' - 1)\left(\vec{E} + \frac{\vec{P}^{NL}}{3\varepsilon_0}\right) \quad (2.52)$$

Le vecteur déplacement  $\vec{D}$  s'exprime alors en fonction de la polarisation non-linéaire selon la relation suivante :

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0\varepsilon'(\omega)\vec{E}(\omega) + F(\omega)\vec{P}^{NL}(\omega) \quad (2.53)$$

L'examen de la relation (2.53) montre donc qu'il est nécessaire de corriger la polarisation non-linéaire par le facteur de correction de champ local F défini dans la relation (2.37). Cela se traduit par la présence d'un facteur de correction de champ local supplémentaire dans l'expression qui lie le tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux macroscopique au tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire d'ordre deux.

L'orientation des entités polaires polarisables rend le matériau acentrique, si bien qu'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée. La matrice de changement de base (2.44) permet de calculer les composantes du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans le repère du laboratoire. Les composantes du tenseur  $\chi^{(2)}$  sont définies par la relation suivante :

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_p, \omega_q, \omega_r) = \frac{NF(\omega_p)F(\omega_q)F(\omega_r)}{\varepsilon_0} \langle a_{il} a_{jm} a_{kn} \rangle_B^{T_p} \beta_{lmn}(-\omega_p, \omega_q, \omega_r) \quad (2.54)$$

L'expression (2.54) a été établie en négligeant l'influence du champ statique qui résulte de la polarisation macroscopique créée par l'alignement des dipôles.

Le calcul général de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux macroscopique s'avère complexe puisque chaque composante du tenseur est la somme de 27 termes (sommation sur les indices l, m et n). Cependant, la symétrie moléculaire permet de réduire le nombre de composantes indépendantes du tenseur d'hyperpolarisabilité  $[\beta]$ . Pour une molécule à symétrie axiale, la symétrie du tenseur  $[\beta]$  est identique à celle d'un cristal 6mm ou 4mm. Le tenseur  $[\beta]$  possède dans ce cas 5 composantes non nulles suivantes (en notation contractée) :  $\beta_{15}$ ,  $\beta_{24}$ ,  $\beta_{31}$ ,  $\beta_{32}$  et  $\beta_{33}$ . Seules deux composantes sont indépendantes :

$$\beta_{15} = \beta_{24} = \beta_{31} = \beta_{32} \quad (2.55a)$$

$$\beta_{33} \neq \beta_{31} \quad (2.55b)$$

L'orientation privilégiée des molécules selon la direction du champ électrique exciteur confère également au tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux macroscopique la symétrie  $\infty mm$  (symétrie axiale). Le tenseur  $\chi^{(2)}$  possède donc 5 composantes non nulles et seulement deux composantes indépendantes. Les composantes  $\chi_{333}$  et  $\chi_{311}$  se déduisent des relations suivantes :

$$\chi_{333}^{(2)} = \frac{NFF^2}{\epsilon_0} (3 \langle \sin^2 \theta \cos \theta \rangle_B^{T_p} \beta_{113} + \langle \cos^3 \theta \rangle_B^{T_p} \beta_{333}) \quad (2.56a)$$

$$\chi_{311}^{(2)} = \frac{NFF^2}{\epsilon_0} (\langle \cos \theta \cdot (1 - 3 \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \Phi) \rangle_B^{T_p} \beta_{113} + \langle \cos^2 \Phi \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \theta \rangle_B^{T_p} \beta_{333}) \quad (2.56b)$$

Dans cette relation, la dépendance en fréquence des quantités  $\chi$ ,  $\beta$  et  $F$  a été omise par soucis de simplification d'écriture.

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous proposons de calculer les composantes du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux macroscopique en fonction de celles du tenseur d'hyperpolarisabilité d'ordre deux dans l'hypothèse où les molécules sont filiformes. Nous supposons que les composantes du tenseur  $[\beta]$  autres que  $\beta_{333}$  sont négligeables.

••• Calcul de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux macroscopique lorsqu'un champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  existe, en présence d'orientations de dipôles.

La détermination de la polarisation volumique totale (linéaire et non-linéaire) à la pulsation de l'onde fondamentale permet de calculer la permittivité diélectrique d'un matériau polarisé thermiquement. Il est intéressant de déterminer également la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux à la pulsation harmonique. En effet, certaines méthodes d'analyse des effets non-linéaires d'ordre deux créées dans un verre polarisé sont basées sur des mesures d'intensité lumineuse de l'onde harmonique générée dans le matériau (expérience de franges de Maker par exemple).

Nous formulons l'hypothèse que le changement de la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  provoquée par l'orientation des entités polaires est négligeable. Nous supposons également que le couplage entre la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  qui résulte de la création du champ  $\vec{E}^{DC}$  et la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  qui provient de l'orientation de dipôles est négligeable. La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux se déduit alors de la relation (2.57).

$$\begin{cases} \chi_{333}^{(2)}(2\omega_1) = 3\chi_{3333}^{(3)}(2\omega_1) \cdot \tilde{E}^{DC} + \frac{NF(2\omega_1)F^2(\omega_1)}{\epsilon_0} L_3^{T_p} \cdot \beta_{333}(2\omega_1) \\ \chi_{311}^{(2)}(2\omega_1) = \chi_{3333}^{(3)}(2\omega_1) \cdot \tilde{E}^{DC} + \frac{1}{2} \frac{NF(2\omega_1)F^2(\omega_1)}{\epsilon_0} (L_1^{T_p} - L_3^{T_p}) \cdot \beta_{333}(2\omega_1) \end{cases} \quad (2.57)$$

Dans cette relation,  $\chi^{(3)}$  représente la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois du matériau avant la polarisation.

Par rapport au modèle macroscopique classique, les orientations de molécules sont responsables d'un terme supplémentaire (qui vient s'ajouter au terme  $\chi^{(3)}E^{DC}$ ), fonction de l'hyperpolarisabilité d'ordre deux. Ce second terme est proportionnel au produit du nombre N de molécules pouvant s'orienter par la composante  $\beta_{333}$ . Il devient prépondérant lorsque l'inégalité (2.58) est vérifiée :

$$N\beta_{333} > \frac{3\chi_{3333} \tilde{E}^{DC} \epsilon_0}{F^2(\omega)F(2\omega)L_3^{T_p}} [F/V] \quad (2.58)$$

Une estimation grossière du second terme de l'inégalité peut être effectuée en supposant que le dénominateur est de l'ordre de l'unité. Cette hypothèse peut être justifiée par le fait que la fonction de Langevin d'ordre trois est inférieure à l'unité et que la fonction de correction de champ local est supérieure à l'unité pour des milieux denses. Ainsi, si l'on suppose que le champ électrique figé dans le matériau atteint  $10^8$  V/m et que la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois de la silice vaut  $2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ , le produit  $N\beta_{333}$  doit être de l'ordre de  $5.31 \cdot 10^{-25}$  F/V.

••• Evaluation du rapport  $\chi_{33}/\chi_{31}$ . Migration de charges ou orientation dipolaire ?

L'étude expérimentale de la valeur du rapport  $\chi_{33}/\chi_{13}$  des composantes du tenseur de susceptibilités non-linéaires d'ordre deux s'avère importante. En effet, elle fournit des indications sur la nature des processus microscopiques à l'origine de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un verre de silice amorphe.

Ce rapport peut être mesuré expérimentalement de différentes manières. Dans le chapitre III, nous expliquons comment ce rapport est estimé dans des verres commerciaux, en mesurant les intensités des ondes harmoniques pour deux directions orthogonales de la polarisation linéaire du laser de pompe. Dans le chapitre IV, nous présentons une méthode de mesure de ce rapport basée sur un effet électrooptique (effet Pockels) dans des fibres optiques polarisées thermiquement.

Lorsque le matériau ne possède pas d'entités polaires polarisables susceptibles de s'orienter sous l'action d'un champ électrostatique, c'est à dire lorsque l'on considère uniquement le premier terme de l'expression située à droite dans les relations (2.57), **le rapport  $\chi_{33}/\chi_{31}$  est égal à 3 dans le modèle d'un champ statique figé** dans la matrice vitreuse.

Lorsque le matériau possède un nombre suffisant d'entités polaires polarisables et orientées, **deux cas de figure se présentent selon que la polarisation thermique a été réalisée en champ faible ou en champ fort**. En effet, lorsque le paramètre

$p = \frac{\mu E^{loc}}{kT}$  ( $\omega = 0$ ) est très inférieur à l'unité, l'orientation moléculaire est très faible et il

est possible de remplacer les fonctions de Langevin par leur développement limité au premier ordre :

$$L_3^{T_p} \cong \frac{\mu F E^p}{5k_B T_p} \quad (2.59a)$$

$$L_1^{T_p} - L_3^{T_p} \cong \frac{2\mu F E^p}{15k_B T_p} \quad (2.59b)$$

où F représente le facteur de correction de champ local exprimé à la fréquence nulle.

Les équations (2.59) montrent que, dans le cas d'une orientation faible, le rapport  $\frac{2L_3^{T_p}}{L_1^{T_p} - L_3^{T_p}}$  est égal à 3, si bien que  $\frac{\chi_{33}}{\chi_{31}}$  est encore égal à 3 (équation (2.57)).

Dans le cas contraire, c'est à dire lorsque la polarisation est réalisée en champ fort, il est nécessaire de prendre en compte l'expression complète (fonctions de Langevin).

La figure (2.6) représente l'évolution du rapport  $\chi_{33}/\chi_{31}$  en fonction du paramètre p si l'on ne tient pas compte du terme  $\chi^{(3)} \cdot E^{DC}$ . Cette figure montre que le rapport  $\chi_{33}/\chi_{31}$  évolue de façon monotone et croissante en fonction du paramètre p. D'autre part, il est fortement dépendant de l'anisotropie de polarisabilité moléculaire. Cependant, dans tous les cas, le rapport est toujours supérieur à 3.

L'étude du rapport des composantes du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi_{33}/\chi_{13}$  permet donc de connaître la nature des mécanismes microscopiques à l'origine de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. En effet, si ce rapport s'avère supérieur à 3, nous pouvons supposer que les effets d'orientation moléculaire deviennent prédominants. Lorsque ce rapport est égal à 3, il n'est pas possible de donner une conclusion définitive sur les mécanismes microscopiques prépondérants responsables de l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

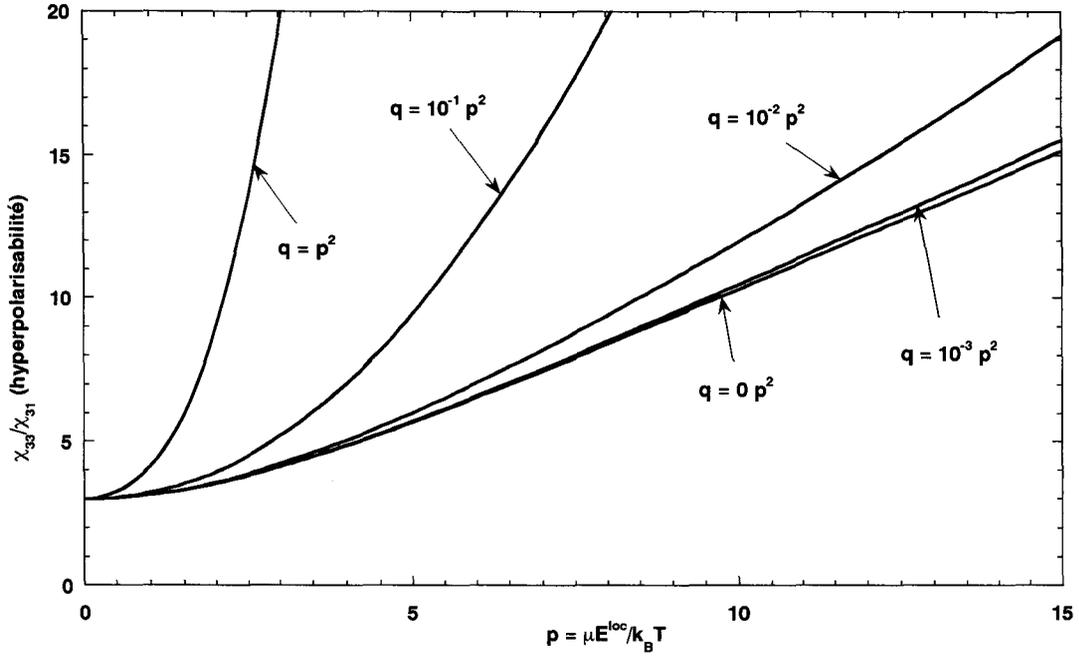


Figure 2.6 : Evolution du rapport  $\chi_{33}/\chi_{31}$  en fonction du paramètre  $p$ . Les courbes ont été calculées pour plusieurs valeurs de  $q$ , donc de l'anisotropie de polarisabilité.

•••• Calcul de l'anisotropie linéaire en présence d'un champ statique  $\vec{E}^{DC}$  et d'orientation d'entités polaires polarisables.

Supposons, comme dans le paragraphe II.2, une onde optique de pulsation  $\omega_1$  se propageant dans le matériau polarisé et un champ statique  $\vec{E}^{DC}$  dirigé selon (OZ). La 1<sup>ème</sup> composante de la polarisation non-linéaire d'ordre deux à la pulsation  $\omega_1$  peut se mettre sous la forme suivante :

$$\tilde{P}_I^{\omega_1}(M) = 2\varepsilon_0 \chi_{II3}^{(2)}(-\omega_1) \cdot \tilde{E}_J^{\omega_1}(M) \cdot \tilde{E}^{DC}(M) \quad (2.59)$$

La partie du tenseur de permittivité électrique du matériau à la pulsation  $\omega_1$  due à la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux se calcule en utilisant la relation (2.18) et ses composantes dans le repère (OXYZ) sont les suivantes :

$$\varepsilon^r = \frac{NFFF}{\varepsilon_0} \begin{pmatrix} \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle_B^{T_p} \beta_{333} \tilde{E}^{DC} & 0 & 0 \\ 0 & \langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle_B^{T_p} \beta_{333} \tilde{E}^{DC} & 0 \\ 0 & 0 & 2 \langle \cos^3 \theta \rangle_B^{T_p} \beta_{333} \tilde{E}^{DC} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

La permittivité globale est la somme de la permittivité due à la susceptibilité linéaire, de celle calculée ci-dessus et de la permittivité due à l'effet Kerr dans le matériau. Son expression est donnée dans la relation suivante grâce aux fonctions de Langevin :

$$\begin{cases} \varepsilon_{11}^r = 1 + \chi_{avant}^{(1)} + \frac{NF(\omega)}{6\varepsilon_0} \Delta\alpha(1 - 3L_2^{T_p}) + \frac{NF^2(\omega)F(0)}{\varepsilon_0} (L_1^{T_p} - L_3^{T_p}) \beta_{333} \tilde{E}^{DC} + \chi_{3333}^{(3)} \tilde{E}^{DC^2} \\ \varepsilon_{22}^r = 1 + \chi_{avant}^{(1)} + \frac{NF(\omega)}{6\varepsilon_0} \Delta\alpha(1 - 3L_2^{T_p}) + \frac{NF^2(\omega)F(0)}{\varepsilon_0} (L_1^{T_p} - L_3^{T_p}) \beta_{333} \tilde{E}^{DC} + \chi_{3333}^{(3)} \tilde{E}^{DC^2} \\ \varepsilon_{33}^r = 1 + \chi_{avant}^{(1)} + \frac{NF(\omega)}{3\varepsilon_0} \Delta\alpha(3L_2^{T_p} - 1) + 2 \frac{NF^2(\omega)F(0)}{\varepsilon_0} L_3^{T_p} \beta_{333} \tilde{E}^{DC} + 3\chi_{3333}^{(3)} \tilde{E}^{DC^2} \end{cases} \quad (2.32)$$

Par rapport au modèle macroscopique présenté dans le paragraphe II.2, trois termes supplémentaires viennent s'ajouter aux expressions de la permittivité électrique du matériau polarisé thermiquement. De plus, il est intéressant de noter que ces effets d'orientation de molécules tendent à diminuer l'indice du verre dans la direction perpendiculaire au champ électrique  $\tilde{E}^{DC}$  alors que l'effet inverse apparaît pour l'indice lorsque la direction de polarisation du champ optique est parallèle au champ électrique statique dans le matériau.

#### IV.A.3 Discussion et conclusion.

Les modèles et calculs présentés dans ce chapitre montrent qu'une interprétation basée uniquement sur l'apparition d'un champ électrostatique figé dans la matrice vitreuse ne permet pas d'interpréter l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux d'amplitude supérieure à 0.5 pm/V (modèle  $\chi^{(2)} = \chi^{(3)} \cdot E^{DC}$ ). En

effet, le champ électrique interne est limité par le champ électrique de rupture du matériau. Seule une interprétation prenant en compte l'**orientation d'entités hyperpolarisables** permet d'interpréter correctement ces amplitudes élevées.

Une interprétation plausible de l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres de silice amorphe peut être la suivante : pendant la phase de polarisation, l'application d'un champ électrique externe a pour effet de faire migrer vers la cathode les ions mobiles présents initialement dans le verre sous forme d'impuretés. La migration est probablement accompagnée d'une injection de charges dans le matériau en provenance des électrodes. Une fois l'état stationnaire atteint, le champ électrique local peut orienter des groupements moléculaires hyperpolarisables liés à la matrice vitreuse (liaisons Si-OH, NBO<sup>-</sup>, molécules isolées comme O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, centres de défauts chargés ...). La connaissance parfaite de la nature chimique du verre est donc nécessaire afin de comprendre quelles sont les entités hyperpolarisables impliquées dans la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

Nous avons introduit dans le paragraphe précédent un modèle d'orientations d'entités hyperpolarisables afin de rendre compte de valeurs élevées de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux (supérieures à 0.5 pm/V). Ce modèle n'est valable en toute rigueur que lorsque les entités polarisables sont libres de s'orienter les unes par rapport aux autres, c'est à dire dans des matériaux liquides ou semi-liquides (cires par exemples). Dans le cas d'un matériau solide comme un verre de silice amorphe qui est souvent considéré comme un électrolyte « solide », des défauts ponctuels ou des groupements liés à la matrice vitreuse ont également la possibilité de s'orienter. Cependant, les aspects cinétiques sont prédominants dans le cas d'un tel matériau. Lors d'une polarisation thermique, la variable température joue des rôles antagonistes. En effet, l'agitation thermique est un paramètre qui limite l'orientation des molécules ou des liaisons dans le matériau lorsque celles-ci sont soumises à un champ électrique. Par contre, elle permet aux liaisons de s'orienter plus rapidement (rôle de catalyseur). C'est pourquoi, il existe un optimum dans le choix de la température. Lorsque le matériau est un verre de silice amorphe, il existe une plage de températures pour lesquelles une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée. En effet, R.A. Myers et al. ont montré qu'en dessous de 200 °C, aucun signal harmonique n'est généré dans le verre [Myers 91]. D'autre part, le signal harmonique généré décroît lorsque la température de polarisation dépasse

350 °C [Le Calvez 97-2]. **L'optimum de température se situe en général entre 270°C et 290°C. Ce choix dépend du matériau utilisé et nécessite une étude expérimentale préalable.** Par exemple, dans le cas de verres de polymère, la température est en général fixée au-dessus de  $T_g$  alors que dans des cires, elle est choisie au dessus du point de fusion [Sessler].

Bien que la température de polarisation thermique (550 K) soit environ le tiers de la température de transition vitreuse  $T_g$  (1500 K), des expériences ont montré que les impuretés ioniques (cations alcalins) deviennent relativement mobiles à cette température [Le Calvez 97-1]. A notre connaissance, nous n'avons aucune information précise quant à la dynamique d'orientation de défauts ponctuels ou de groupements liés à la matrice vitreuse à cette température. D'autre part, nous avons supposé que ces entités polaires polarisables préexistent dans le verre (avant l'opération de polarisation). Une autre hypothèse serait la création suivie d'une orientation de ces entités polaires polarisables lors de l'application du champ électrique intense de polarisation. Afin d'éclaircir ces points, nous nous proposons de réaliser des expériences complémentaires

Nous envisageons d'une part de réaliser des études de **relaxation diélectrique** à des températures comprises entre 200 et 400 °C dans des verres non-polarisés et polarisés. Cette expérience consiste à soumettre le matériau à une différence de potentiel alternative de fréquence variable et à mesurer en fonction de la fréquence les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)}$ . Cette expérience va permettre d'obtenir des informations sur l'origine des entités polaires polarisables.

D'autre part, nous envisageons également de réaliser **des expériences de calorimétrie à modulation de température (MDSC)** afin de mettre en évidence d'éventuelles relaxations structurales qui apparaîtraient dans cette plage de température. Ces expériences sont réalisées actuellement en collaboration avec le Laboratoire de Structure des Matériaux Moléculaires de l'Université de Lille (M. Descamp et L.Carpentier).

## IV.B Polarisation ultraviolette dans des verres dopés à l'oxyde de germanium. Approche microscopique.

Les mécanismes microscopiques intervenant dans une expérience de polarisation ultraviolette sont à priori différents de ceux qui sont mis en jeu lorsque le matériau est polarisé à une température élevée. En effet, les liaisons ou entités polarisables préexistant dans le verre ont une probabilité très faible de s'orienter à température ambiante [Stathis]. L'énergie d'activation thermique des cations est telle qu'à température ambiante, les porteurs de charge positive peuvent être considérés comme quasi immobiles, si bien que la conduction ionique s'avère négligeable [Le Calvez 97-2]. Il est donc nécessaire de faire appel à d'autres mécanismes microscopiques pour expliquer la création d'une susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  par la méthode de polarisation ultraviolette.

L'insolation d'un verre germanosilicate par une radiation électromagnétique de longueur d'onde inférieure à 360 nm modifie l'indice de réfraction de façon permanente [Meltz 89]. Les mécanismes microscopiques responsables de cet effet sont assez bien compris. Une partie de la modification permanente de l'indice de réfraction est en effet corrélée à la formation ou à la destruction de centres de défauts ponctuels photoinduits par l'insolation ultraviolette tels que les centres Ge(1), Ge(2), GeE' ou NOV [Tsai 97-2] [Digonnet 96] [Hosono 96] (la description de la structure de ces centres est précisée en annexe). En particulier, T. Tsai et al. ont montré qu'il existe une forte **corrélation entre la variation de la concentration des centres de défauts GeE' photoinduits et la variation de l'indice de réfraction** [Tsai 97-2]. La formation des centres de défauts ponctuels s'accompagne d'une modification de la transparence du verre principalement dans le domaine ultraviolet. La relation de conjugaison de Kramers-Krönig montre que la formation de ces spectres d'excès de perte (variation spectrale de l'absorption) rend compte d'une partie du changement d'indice photoinduit. D'autre part, des phénomènes de relaxation structurale suivi d'une densification du verre sont induits par l'insolation ultraviolette. Ils rendent compte d'une partie des modifications d'indice observées [Fiori 86] [Cordier 94] [Poumellec 96].

La méthode de polarisation ultraviolette d'un verre germanosilicate consiste à insoler le verre soumis à un champ électrique statique par une radiation électromagnétique de longueur d'onde égale à 193 nm.

M. Takahashi et al. ont montré qu'il existe également une **corrélation entre l'évolution de la concentration des centres GeE' photoinduits en présence d'un champ électrique et la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux** [Takahashi 97].

Il apparaît donc qu'il existe une similitude entre les mécanismes à l'origine des phénomènes de photosensibilité et de polarisation par insolation ultraviolette. Notre objectif dans ce paragraphe consiste à présenter différents mécanismes microscopiques pouvant conduire à l'apparition d'une non-linéarité d'ordre deux par polarisation ultraviolette. A cet effet, nous faisons référence aux résultats établis lors des études sur la photosensibilité des verres germanosilicates.

#### **IV.B.1 Migration de charges. Approche microscopique.**

Un verre de silice dopé à l'oxyde de germanium soumis à une insolation ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 360 nm est le siège d'une photoionisation de défauts diamagnétiques du verre [Kashyap 93] [Bagratashvili 96]. Placés dans un champ électrique, les photoélectrons migrent vers l'anode en laissant derrière eux des charges positives (des centres GeE' par exemple). Les modèles de migration de charges présentés dans le paragraphe IV.A.1 peuvent être appliqués au cas particulier de la polarisation ultraviolette en supposant que les électrons sont les charges mobiles et les cations, les charges fixes. En particulier, si l'on considère que le nombre de porteurs de charge est suffisamment important pour que le champ électrique appliqué soit écranté totalement, le modèle développé par Von Hippel permet d'estimer l'épaisseur de la zone chargée positivement (voir figure 2.11, région I) [Von Hippel 53]. Nous nous plaçons dans l'hypothèse où tous les photo-électrons quittent la matrice vitreuse durant le processus de polarisation ultraviolette. L'épaisseur de la région I est alors donnée par l'expression suivante :

$$d_c = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \cdot \varepsilon' \cdot V_0}{N_+ \cdot e}} \quad (2.53)$$

où  $N_+$  représente le nombre de charges positives créées par l'insolation ultraviolette. Typiquement, ce nombre peut être de l'ordre de  $10^{23}$  centres/m<sup>3</sup> après une insolation prolongée [Neustruev 94]. L'épaisseur de la région I serait alors de l'ordre de 3 μm si le potentiel est fixé à 3000 V.

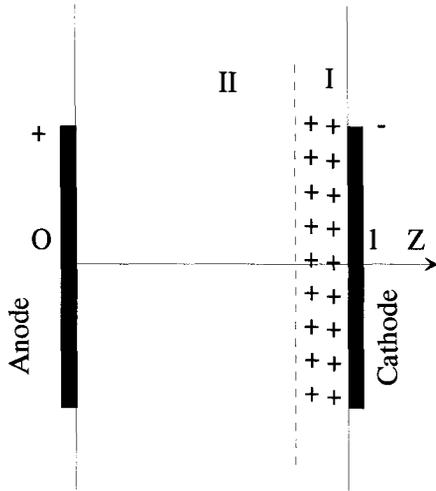


Figure 2.11 : Localisation de la charge d'espace dans un verre polarisé par insolation ultraviolette.

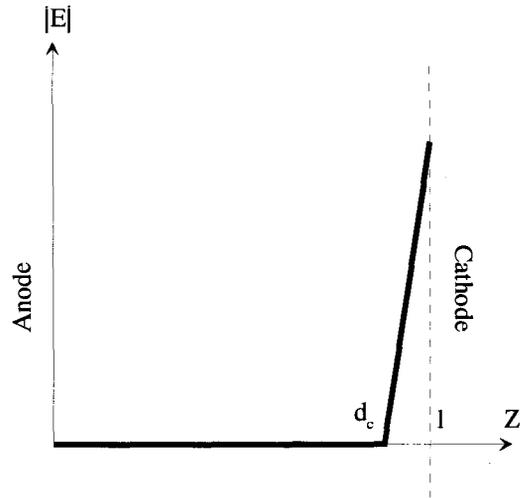


Figure 2.11 : Représentation de l'évolution du champ électrique à l'intérieur du matériau pendant le processus de polarisation UV.

L'amplitude du champ électrique est maximale à la surface cathodique et son expression est semblable à celle de la relation (2.34)\*.

Comme dans le cas de la polarisation thermique, un modèle basé uniquement sur l'apparition d'un champ électrique figé dans la matrice vitreuse ne permet donc pas de rendre compte de valeurs de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux supérieures à 0.5 pm/V (modèle  $\chi^{(2)} = \chi^{(3)} \cdot E^{DC}$ ).

#### IV.B.2 Création d'entités hyperpolarisables ou phénomène d'orientation

?

Au cours de la polarisation UV, la probabilité pour que les liaisons ou molécules déjà présentes dans le matériau s'orientent sous l'effet du champ

\*  $|E_{\max}| = \frac{N_0 \cdot e}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} d_c$

électrique externe est faible à la température ambiante. Pour expliquer l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux, il est donc raisonnable de penser que des entités hyperpolarisables **sont créées et directement orientées** lors de l'insolation ultraviolette en présence d'un champ électrique. Cette hypothèse est étayée par une expérience réalisée par J.H. Stathis en 1987 [Stathis 87]. L'auteur a insolé un verre de silice non dopée (Suprasil-W) par le faisceau issu d'un laser excimère à ArF. La lumière issue de ce laser a préalablement été polarisée rectilignement grâce à l'utilisation de lames en LiF orientées à l'incidence de Brewster. En comparant les spectres de résonance paramagnétique obtenus respectivement dans un verre insolé et non insolé, l'auteur a conclu que des défauts paramagnétiques ponctuels sont créés et partiellement orientés par l'action de la lumière polarisée linéairement.

Il est bien connu que l'insolation d'un verre germanosilicate par une radiation électromagnétique ultraviolette brise des liaisons et crée des centres de défaut photoinduits [Nishii 95] [Hosono 96] [Tsai 97-1] [Tsai 97-2]. En présence d'un champ électrique, les électrons libérés par la rupture des liaisons peuvent migrer préférentiellement dans la direction du champ. Une partie de ses électrons sont alors piégés sur des centres électronégatifs tels que des atomes de germanium et forment alors des centres Ge(1) ou Ge(2) au voisinage des centres GeE'. L'orientation des dipôles formés par l'association des centres GeE' (centre chargé positivement) d'une part et Ge(1) ou Ge(2) (centres chargés négativement) d'autre part conduit à la création d'une polarisation macroscopique volumique et donc d'un champ statique de dépolarisation figé dans le volume du matériau. Pour des raisons analogues à celles présentées dans le paragraphe précédent, l'hypothèse de création d'un champ électrique statique de dépolarisation ne suffit pas à elle seule à expliquer l'ordre de grandeur de la susceptibilité d'ordre deux mesurée par T. Fujiwara et al. dans ses expériences. Il s'avère donc nécessaire de formuler une hypothèse supplémentaire : les dipôles alignés par le champ électrique possèdent une hyperpolarisabilité d'ordre deux. Il faut noter que l'un ou l'autre de ces deux mécanismes (alignement de dipôles statiques ou alignement d'entités hyperpolarisables) conduit à la formation d'une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  dans le volume du verre et non pas sur une couche mince localisée à sa surface.

## IV. Conclusion du chapitre.

Dans ce chapitre, nous avons présenté des modèles microscopiques qui permettent de rendre compte de l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres en silice amorphe. La modélisation suppose l'existence d'impuretés et (ou) la création de défauts dans le verre. Notre étude montre que les mécanismes microscopiques responsables de l'apparition d'un  $\chi^{(2)}$  dans un verre de silice sont différents selon le protocole de polarisation choisi. En effet, nous avons montré que le modèle de migration de charges conduit à un ordre de grandeur du  $\chi^{(2)}$  (0.5 pm/V) comparable à celui mesuré lors des expériences de polarisation thermique mais significativement inférieur à celui que l'on observe dans la polarisation UV ( de 0.5 à 10 pm/V). L'ordre de grandeur relevé dans les expériences avec insolation ne peut donc s'expliquer qu'en supposant l'existence d'un mécanisme supplémentaire : l'orientation d'espèces hyperpolarisables.



### Chapitre III

Contribution à l'étude de la polarisation induite par effet thermique dans des verres massifs en silice amorphe : Mise en œuvre d'une méthode de mesure de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux au moyen d'une expérience de franges de Maker



<b>A. Etablissement de la relation liant la puissance de l'onde harmonique en fonction de celle de l'onde de pompe dans la silice amorphe.</b>	<b>100</b>
<b>A.I. Etablissement des équations différentielles couplées régissant la conversion d'énergie d'une onde optique de pompe vers une onde seconde harmonique.</b>	<b>100</b>
A.I.1 Détermination des amplitudes des polarisations non linéaires de pulsation $\omega_1$ et $2\omega_1$ .	103
A.I.2 Etablissement des équations différentielles couplées régissant les échanges d'énergie entre les champs.	104
A.I.3 Résolution du problème de propagation dans l'hypothèse où la susceptibilité d'ordre deux est homogène le long de l'axe de propagation des faisceaux. Définition de la longueur de cohérence. Application au cas particulier de la silice amorphe.	106
<b>A.II Calcul du coefficient <math>d_{eff}</math> dans le cas d'un verre ayant subi une polarisation induite thermiquement : le champ électrostatique <math>E_{DC}</math> est perpendiculaire à la face d'entrée de la lame.</b>	<b>110</b>
<b>A.III Calcul du profil des franges de Maker en supposant que le milieu non-linéaire est homogène.</b>	<b>113</b>
A.III.1 Expression de l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle de propagation de l'onde de pompe dans la silice amorphe.	114
A.III.2 Effets d'interfaces : limitations dues aux angles limites de réfraction. Introduction des coefficients de Fresnel.	117
<b>A.IV Expression de l'intensité de l'onde harmonique dans le cas général où la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux évolue le long de l'axe (Oz).</b>	<b>118</b>
<b>A.V Cas des faisceaux gaussiens : Adaptation des équations couplées liant les amplitudes des champs optiques de pulsation <math>\omega_1</math> et <math>2\omega_1</math>.</b>	<b>119</b>
A.V.1 Reformulation de la forme des champs et des grandeurs énergétiques	121
A.V.2 Expression de la puissance crête doublée en fonction de la puissance crête de l'onde de pompe.	122

<b>B. Description du dispositif expérimental de caractérisation et analyse des performances attendues.</b>	<b>124</b>
<b>B.I Description du dispositif</b>	<b>124</b>
B.I.1 Présentation du dispositif expérimental.	124
B.I.2 Protocole de mise en place de la lame sur le porte-échantillon.	126
B.I.3 Etalonnage de la réponse du photomultiplicateur à des impulsions lumineuses : mesure de leur puissance crête optique.	129
<b>B.II Simulation numérique du profil des franges de Maker lorsque la susceptibilité <math>\chi^{(2)}</math> est constante le long de l'axe de propagation des ondes. Limitations sur la détermination de la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.</b>	<b>130</b>
B.II.1 Evolution de la puissance crête de l'onde harmonique générée dans un milieu possédant une susceptibilité $\chi^{(2)}$ constante sur une épaisseur L dans la direction Z en fonction de l'angle d'incidence $\theta_e$ (ou de l'angle de propagation interne $\theta$ ). L'échantillon faisant l'objet du test est placé dans l'air.	131
B.II.2 Evolution de la puissance crête harmonique en fonction de l'angle d'incidence lorsque l'échantillon est accolé à deux lentilles hémisphériques.	137
<b>C. Création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres en silice amorphe par chauffage et application d'un champ électrostatique : polarisation thermique.</b>	<b>141</b>
C.I Présentation du dispositif expérimental et du protocole permettant d'appliquer un champ électrostatique tout en portant l'échantillon à température élevée. Polarisation thermique.	142
C.II Paramètres expérimentaux intervenant dans la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par polarisation thermique.	144

<b>C.III Etude de la polarisation thermique dans des verres commerciaux. Caractérisation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le verre grâce à l'expérience de franges de Maker.</b>	<b>146</b>
C.III.1 Expériences préliminaires destinées à définir les conditions expérimentales.	147
C.III.2 Polarisation de lames de verre réalisées en Infrasil™ 301. Influence de la tension appliquée entre les électrodes durant la polarisation thermique.	154
C.III.3 Polarisation de lames de verre réalisées en Suprasil™ 1. Influence de la tension appliquée entre les électrodes durant la polarisation thermique. Mise en évidence d'une polarisation en volume.	174
C.III.4 Bilan des observations faites lors de l'étude des échantillons de Suprasil™ I.	203
C.III.5 Etude de l'influence de l'épaisseur des échantillons sur l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée.	204
<b>C.IV. Polarisation induite par effet thermique dans un verre dopé à l'oxyde de germanium.</b>	<b>207</b>
C.IV.1 Présentation des différents résultats expérimentaux.	208
C.IV.2 Interprétation des résultats obtenus dans les lames dopées avec de l'oxyde de germanium.	212
C.IV.3 Bilan des résultats obtenus dans les lames dopées à l'oxyde de germanium.	213
<b>D. Conclusion du chapitre.</b>	<b>214</b>

# Chapitre III : Contribution à l'étude de la polarisation induite par effet thermique dans des verres massifs en silice amorphe: Mise en œuvre d'une méthode de mesure de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux au moyen d'une expérience de franges de Maker

A l'époque où nous avons commencé nos études sur la polarisation des verres, nous nous sommes intéressés à la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par polarisation thermique. Les premiers résultats ont été obtenus dans des fibres optiques à structure évidée fabriquées par le CNET France Telecom (voir chapitre IV). Cependant, la valeur de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée dans le cœur de la fibre s'est avérée être un à deux ordres de grandeur inférieure à la valeur maximale publiée dans la littérature pour un verre de silice massif [Myers 91]. Pour expliquer la faiblesse de la valeur obtenue, nous avons émis plusieurs hypothèses. D'une part, nous avons mis en cause **la composition chimique du cœur et de la gaine** de notre fibre optique. Les modèles présentés dans le chapitre précédent montrent, en effet, que des porteurs de charges positives sont susceptibles de se déplacer sous l'action du champ électrique appliqué lors de l'expérience de polarisation du verre. Dans la fibre, ces porteurs peuvent être piégés par des puits de potentiels assez profonds pour empêcher cette migration ou être en nombre insuffisant, si bien que le champ électrique permanent implanté reste faible (voir chapitre II). En effet, les procédés de fabrication des fibres optiques diffèrent de ceux utilisés pour fabriquer des verres massifs. En particulier, des codopants (fluor, bore, phosphore) sont en général incorporés dans la matrice vitreuse afin d'obtenir les propriétés mécaniques adéquates. D'autre part, il a été montré expérimentalement que la couche non-linéaire est créée sur une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres et se trouve située près de la surface ayant été mise en contact avec l'anode. Cette couche ou une partie de cette couche peut être localisée en dehors du cœur de la fibre optique

si bien que **l'intégrale de recouvrement de l'onde optique avec la non-linéarité d'ordre deux peut avoir une valeur très faible** (A. Liu et al. ont d'ailleurs estimé cette intégrale en supposant que la susceptibilité non-linéaire créée était de l'ordre de 1 pm/V [Liu 94-1]. Ces auteurs ont estimé la valeur de  $\eta$  à 0.023). Enfin, le protocole expérimental permettant d'induire dans le verre la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux permanente pouvait aussi être inadapté dans ce cas de figure. Pour s'affranchir des problèmes cités ci-dessus et vérifier si le protocole expérimental était correct, nous avons décidé de nous intéresser à des verres massifs. En effet, les verres massifs permettent d'une part de s'affranchir des problèmes liés à l'optique guidée et d'autre part de tester l'influence de la composition du verre de silice à moindre frais (il n'est pas nécessaire de faire fabriquer la fibre optique). Les premières études sur la polarisation thermique ont été effectuées dans des verres de Suprasil<sup>TM</sup> I et Infrasil<sup>TM</sup> 301 fournis par la société Heraeus. Ces études ont permis d'effectuer les premiers tests de reproductibilité et d'obtenir les premiers résultats. Des verres de différentes compositions ont ensuite été analysés. En particulier, le CNET Lannion a réalisé des dépôts de silice dopée à l'oxyde de germanium sur des verres de Suprasil<sup>TM</sup> I avec différentes concentrations de cette espèce chimique. Ces échantillons ont permis d'étudier l'influence de la concentration de cet oxyde sur l'amplitude des non-linéarités créées par polarisation induite. Ce constituant est en effet d'une importance capitale puisqu'il entre dans la composition de presque toutes les fibres optiques et guides planaires destinés aux télécommunications optiques.

La mesure de l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans ces verres a été effectuée en mesurant la puissance optique d'une onde harmonique deux d'un laser de pompe selon un protocole expérimental décrit initialement par P.D. Maker et al. [Maker 62]

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'établissement des équations différentielles couplées régissant la conversion d'énergie d'une onde optique de pompe vers une onde harmonique. Plus précisément, nous établissons la relation liant la puissance optique de l'onde harmonique à celle de l'onde de pompe lorsque la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux n'est pas homogène le long de l'axe de propagation des rayons lumineux.

Dans la deuxième partie, l'expérience de caractérisation des verres de silice polarisés (expérience de franges de Maker) est présentée. Les limitations sur la détermination de l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le verre de silice sont ensuite discutées. Nous présentons également un montage optique original basé sur l'utilisation de deux lentilles hémisphériques. Ce montage permet d'éliminer certaines limitations.

Ensuite, les résultats expérimentaux obtenus dans des verres de Suprasil<sup>TM</sup> I et d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 sont présentés et analysés. Nous nous sommes intéressés à la répartition de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée par polarisation thermique en fonction de la profondeur Z dans le matériau.

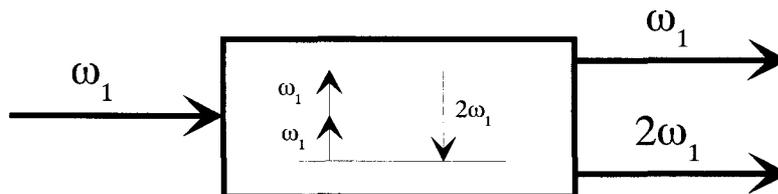
La dernière partie est consacrée à l'étude de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres germanosilicates.



**A. Rappel sur l'établissement des équations différentielles couplées régissant la conversion d'énergie d'une onde optique de pompe vers une onde seconde harmonique. Etablissement de la relation liant la puissance de l'onde harmonique en fonction de celle de l'onde de pompe dans la silice amorphe.**

**A.I. Etablissement des équations différentielles couplées régissant la conversion d'énergie d'une onde optique de pompe vers une onde seconde harmonique. Définition de la longueur de cohérence dans la silice amorphe.**

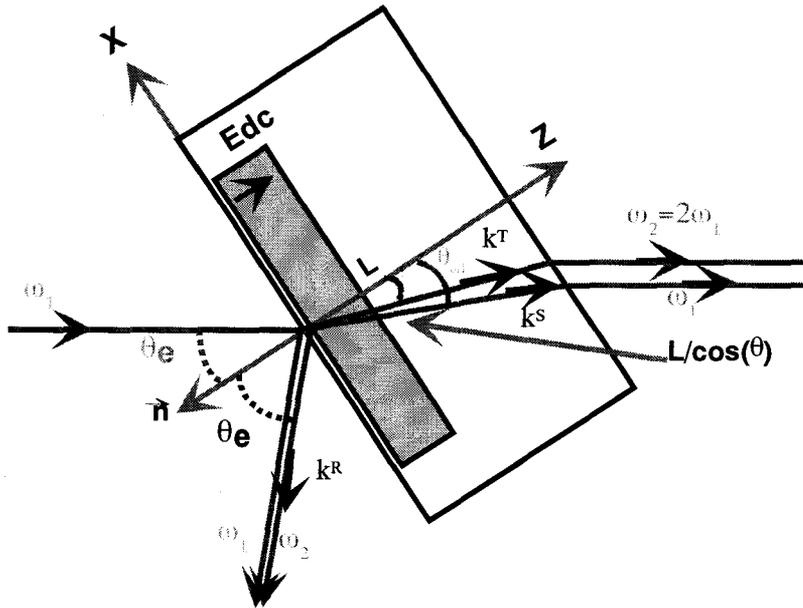
Dans le cas d'un doublage de fréquence, le champ optique à la pulsation  $\omega_1$  crée une polarisation non linéaire à la pulsation  $2\omega_1$  selon le schéma suivant :



**Figure 3.1 : Schéma représentant la génération de l'harmonique deux dans un matériau possédant une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux**

On suppose qu'une onde plane et monochromatique est incidente sur une lame à faces parallèles (découpée dans ce matériau) sous l'angle d'incidence  $\theta_e$ . La figure (3.2) présente les directions de propagation des ondes planes de pompe et harmonique deux dans le matériau. Le milieu étant dispersif, les angles que font, dans le matériau, les normales à ces deux ondes avec la normale à la surface sont légèrement différents. Les angles de réfraction des normales aux ondes peuvent être calculés en écrivant la continuité des composantes tangentielles des vecteurs d'onde  $\vec{k}^S$ ,  $\vec{k}^T$  et  $\vec{k}^R$  sur le premier dioptré. Les modules des vecteurs  $\vec{k}^S$ ,  $\vec{k}^T$  et  $\vec{k}^R$

(relatifs respectivement aux ondes transmises source et harmonique à  $2\omega_1$  et à l'onde réfléchie à  $2\omega_1$ ) sont égaux respectivement à  $\frac{n_{\omega_1}\omega_1}{c}$ ,  $\frac{2n_{2\omega_1}\omega_1}{c}$  et  $\frac{2\omega_1}{c}$  [Bloembergen 62].



**Figure 3.2 : Représentation de la direction de propagation des ondes planes de pulsation  $2\omega_1$  et  $\omega_1$  dans le matériau non-linéaire. La zone grisée schématise la localisation de la non-linéarité d'ordre deux. Le sens du champ électrique implanté est représenté par la flèche.**

L'onde de pompe se propage dans la silice de telle sorte que sa normale fait un angle  $\theta_{\omega_1} = \text{Arcsin}\left(\frac{\sin \theta_e}{n_{\omega_1}}\right)$  avec  $(\mathbf{OZ})$  (loi de Snell-Descartes). Le rayon associé à l'onde de fréquence double fait un angle de propagation dans la silice égal à  $\theta_{2\omega_1} = \text{Arcsin}\left(\frac{\sin \theta_e}{n_{2\omega_1}}\right)$  par rapport à la direction  $(\mathbf{OZ})$ . Un traitement rigoureux du doublage de fréquence correspondant à la géométrie de faisceaux représentée sur la figure 3.2 a été présenté par J. Jerphagnon et S.K. Kurtz [Jerphanion 70]. Dans les cas que nous avons étudiés, la différence entre les angles  $\theta_{2\omega_1}$  et  $\theta_{\omega_1}$  est faible (cette différence est maximum lorsque l'angle  $\theta_e$  est égal à  $90^\circ$  et se chiffre à  $0.4^\circ$  lorsque la longueur d'onde de l'onde de pompe est égale à  $1.064 \mu\text{m}$ ), si bien que nous avons supposé que les deux ondes se propagent selon la même direction dans le

matériau. Cette approximation permet de simplifier les expressions analytiques des champs optiques  $\vec{E}(\omega)$ .

Le champ optique total peut se mettre sous la forme de la somme de deux ondes planes monochromatiques de pulsation  $\omega_1$  et  $2\omega_1$  :

$$\vec{E}_{Tot}(\vec{r}, t) = \vec{E}^{\omega_1}(\vec{r}, t) + \vec{E}^{\omega_2=2\omega_1}(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

De même, l'onde associée à la polarisation non-linéaire totale peut se mettre sous la forme de la somme de deux ondes de polarisation non-linéaires de pulsations respectives  $\omega_1$  et  $2\omega_1$  :

$$\vec{P}_{Tot}^{NL}(\vec{r}, t) = \vec{P}^{NL, \omega_1}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{NL, \omega_2=2\omega_1}(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

$$\text{avec par exemple } P_i^{NL, \omega_1}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} (P_{0i}^{NL, \omega_1}(\vec{r}) \cdot e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\omega_1 t} + c.c.) \quad (3.3)$$

Notons que  $P_{0i}^{NL, \omega_1}(\vec{r})$  est une quantité complexe.

L'équation d'onde régissant la conversion d'une onde plane monochromatique en une onde harmonique peut être établie à partir des équations de Maxwell et des équations constitutives du milieu. Dans notre situation, les verres de silice dans lesquels une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux a été créée peuvent être assimilés à des milieux diélectriques homogènes, isotropes et non absorbants. En effet, les coefficients d'absorption des matériaux étudiés aux longueurs d'onde  $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$  et  $\lambda/2 = 0.532 \mu\text{m}$  sont très faibles si bien que l'atténuation provoquée par la traversée de la lame est négligeable. La durée des impulsions de pompe est suffisamment longue ( $\tau = 170 \text{ ns}$ ) pour que les réponses linéaires et non-linéaires du milieu puissent être considérées comme instantanées.

Sous réserve de validité de ces hypothèses, l'équation d'onde se réduit à la forme simplifiée (3.4) :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}(\vec{r}, t) = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^L}{\partial t^2}(\vec{r}, t) + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2}(\vec{r}, t) \quad (3.4)$$

En introduisant les hypothèses d'isotropie et de réponse instantanée du milieu, l'équation (3.4) prend la forme (3.5).

$$\bar{\Delta}\vec{E}(\vec{r},t) - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}(\vec{r},t) = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2}(\vec{r},t) \quad (3.5)$$

où  $n$  représente l'indice de réfraction linéaire du milieu.

### **A.I.1 Détermination des amplitudes des polarisations non linéaires de pulsation $\omega_1$ et $2\omega_1$ .**

Nous nous proposons de calculer la forme des amplitudes des polarisations non linéaires associées à deux ondes planes monochromatiques de pulsation  $2\omega_1$  et  $\omega_1$  qui se propagent dans un milieu non-linéaire caractérisé par un tenseur  $[\chi^{(2)}]$ . Ces termes seront ensuite introduits dans l'équation d'onde afin de déterminer les équations différentielles couplées régissant la propagation des champs optiques.

On montre, en utilisant l'équation (2.6) et la forme (2.4), que l'enveloppe de la polarisation à la pulsation  $\omega_1$  se met sous la forme :

$$\tilde{P}_i^{NL,\omega_1}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1; 2\omega_1, -\omega_1) \cdot \tilde{E}_j^{2\omega_1}(\vec{r}) \cdot \tilde{E}_k^{\omega_1*}(\vec{r}) \quad (3.6)$$

De même, l'enveloppe de la polarisation à la pulsation  $2\omega_1$  se met sous la forme :

$$\tilde{P}_i^{NL,2\omega_1}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1) \cdot \tilde{E}_j^{\omega_1}(\vec{r}) \cdot \tilde{E}_k^{\omega_1}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

### A.1.2 Etablissement des équations différentielles couplées régissant les échanges d'énergie entre les champs.

Afin de déterminer les équations différentielles couplées régissant les échanges d'énergie entre les champs de pulsation  $2\omega_1$  et  $\omega_1$ , il est nécessaire d'évaluer leurs dérivées partielles par rapport au temps et à la position. Il est possible de simplifier le problème en supposant que les ondes aux pulsations respectives  $2\omega_1$  et  $\omega_1$  se propagent dans la même direction (Oz). On choisit donc un repère (Oxyz) pas nécessairement confondu avec le repère principal (OXYZ) (figure 3.3). En raison de la planéité des ondes, les dérivées  $\frac{\partial}{\partial x}$  et  $\frac{\partial}{\partial y}$  des différentes composantes du champ électrique et de la polarisation sont égales à 0 dans ce nouveau repère. Il apparaît donc nécessaire d'évaluer les composantes du tenseur  $[\mathbf{d}]^*$  défini en (2.15) dans le repère (Oxyz). Désormais, les composantes du tenseur non-linéaire d'ordre deux  $[\mathbf{d}]$  sont notées  $\mathbf{d}^P_{ijk}$  lorsqu'elles sont calculées dans le repère principal défini sur la figure (3.3) et  $\mathbf{d}_{ijk}$  lorsqu'elles sont calculées dans la base (Oxyz) (voir figure 3.3).

Les dérivées partielles secondes par rapport au temps des composantes des champs et de la polarisation ont pour expression :

$$\frac{\partial^2 E_i^{\omega_1}(z,t)}{\partial t^2} = -\omega_1^2 E_i^{\omega_1}(z,t) \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial^2 P_i^{NL,\omega_1}(z,t)}{\partial t^2} = -\omega_1^2 P_i^{NL,\omega_1}(z,t) \quad (3.3)$$

De même, la dérivée partielle par rapport à la variable z se met sous la forme :

$$\frac{\partial^2 E_i^{\omega_1}(z,t)}{\partial z^2} = \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 E_{0i}^{\omega_1}(z)}{dz^2} - 2ik_1 \frac{dE_{0i}^{\omega_1}(z)}{dz} - k_1^2 E_{0i}^{\omega_1}(z) \right) \cdot e^{-ik_1 z} \cdot e^{i\omega_1 t} + c.c. \quad (3.19)$$

---

\*  $d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}$

On peut supposer que l'interaction non-linéaire est suffisamment faible pour que la variation relative d'amplitude des champs électriques puisse être négligée sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde  $\lambda_1$ . Ce qui implique que :

$$\frac{\partial^2 E_i^{\omega_1}(z,t)}{\partial z^2} \ll k_1 \frac{\partial E_i^{\omega_1}(z,t)}{\partial z} \quad (3.11)$$

Ainsi l'équation (3.10) peut se simplifier en l'équation (3.12) :

$$\frac{\partial^2 E_i^{\omega_1}(z,t)}{\partial z^2} \equiv \frac{1}{2} (-2ik_1 \frac{dE_{0i}^{\omega_1}(z)}{dz} - k_1^2 E_{0i}^{\omega_1}(z)) \cdot e^{i(\omega_1 t - k_1 z)} + c.c. \quad (3.12)$$

En substituant les équations (3.12), (3.8) et (3.9) dans l'équation d'onde (3.5), on obtient la relation approchée suivante qui peut être généralisée au cas d'une onde de pulsation double :

$$\frac{dE_{0i}^{\omega_1}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_1}{2\varepsilon_0 c n(\omega_1)} \tilde{P}_{0i}^{NL,\omega_1}(z) \cdot e^{ik_1 z} \quad (3.13)$$

Ainsi, on établit le système d'équations couplées pour l'enveloppe des ondes de pulsation  $2\omega_1$  et  $\omega_1$  :

$$\frac{dE_{0i}^{\omega_1}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_1}{2 \cdot c \cdot n(\omega_1)} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1; -\omega_1, 2\omega_1) \cdot E_{0j}^{2\omega_1}(z) \cdot E_{0k}^{\omega_1*}(z) \cdot e^{-i\Delta k \cdot z} \quad (3.14)$$

$$\frac{dE_{0i}^{2\omega_1}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_1}{2 \cdot c \cdot n(2\omega_1)} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega_1; \omega_1, \omega_1) \cdot E_{0j}^{\omega_1}(z) \cdot E_{0k}^{\omega_1}(z) \cdot e^{i\Delta k \cdot z} \quad (3.15)$$

Dans les équations précédentes,  $\Delta k$  représente le terme de désaccord de phase entre l'onde de pulsation  $2\omega_1$  et l'onde de pulsation  $\omega_1$ . Sa valeur est donnée par l'équation (3.16).

$$\Delta k = k_{2\omega_1} - 2 \cdot k_{\omega_1} = \frac{4\pi}{\lambda_1} (n_{2\omega_1} - n_{\omega_1}) \quad (3.16)$$

Il est usuel d'introduire le tenseur **[d]** défini au paragraphe II.1 du chapitre II (relation 2.15) dans les équations (3.14) et (3.15). Si l'on suppose les conditions de Kleinman vérifiées (aucune dépendance en fréquence des composantes du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux), les équations (3.14) et (3.15) se transforment en :

$$\frac{dE_{0i}^{\omega_1}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_1}{c \cdot n(\omega_1)} d_{ijk}(-2\omega_1) \cdot E_{0j}^{2\omega_1}(z) \cdot E_{0k}^{\omega_1*}(z) \cdot e^{-i\Delta k \cdot z} \quad (3.17)$$

$$\frac{dE_{0i}^{2\omega_1}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_1}{c \cdot n(2\omega_1)} d_{ijk}(-2\omega_1) \cdot E_{0j}^{\omega_1}(z) \cdot E_{0k}^{\omega_1}(z) \cdot e^{i\Delta k \cdot z} \quad (3.18)$$

Ce système d'équations différentielles couplées permet de calculer l'intensité de l'onde seconde harmonique générée au sein du matériau.

**A.1.3 Résolution du problème de propagation dans l'hypothèse où la susceptibilité d'ordre deux est homogène le long de l'axe de propagation des faisceaux. Définition de la longueur de cohérence. Application au cas particulier de la silice amorphe.**

Nous nous proposons de résoudre le système d'équations (3.17) et (3.18) dans l'hypothèse où la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est homogène le long de l'axe (Oz). De même, nous supposons que les indices de réfraction  $n(\omega)$  et  $n(2\omega)$  sont indépendants de  $z$ .

**A.1.3.1 Détermination de l'intensité de l'onde seconde harmonique en fonction de la distance de propagation  $z$ .**

Dans l'hypothèse simplificatrice de faible conversion, l'amplitude de l'onde de pompe à la pulsation  $\omega_1$  reste en première approximation constante, si bien que nous supposons que :

$$\frac{dE_{0i}^{\omega_1}(z)}{dz} \equiv 0 \quad (3.19)$$

L'équation (3.18) permet alors de calculer l'amplitude de l'onde harmonique générée dans le matériau.

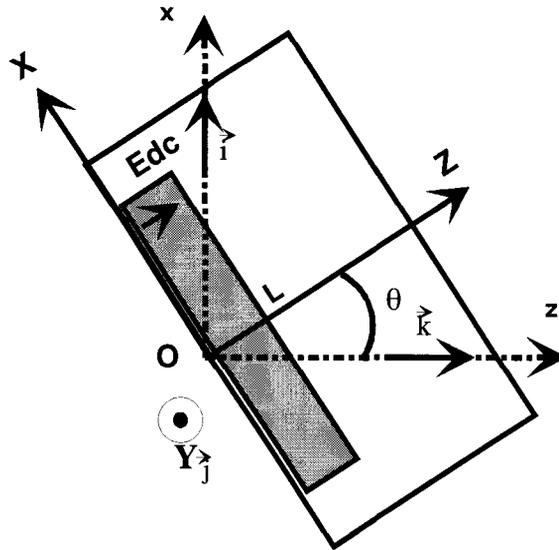


Figure 3.3 : Schéma des repères (OXYZ) (principal) et (Oxyz) (associé à la propagation).

Afin de simplifier l'écriture des équations, nous allons supposer que l'onde de pompe à la pulsation  $\omega_1$  est polarisée rectilignement selon la direction (Ox) ou (Oy) (voir figure 3.3). Nous allons noter  $d_{eff}$  la composante du tenseur  $[d]$  dans la base (Oxyz) qui correspond à des directions fixées de polarisation des ondes  $\vec{E}^{\omega_1}$  et  $\vec{E}^{2\omega_1}$ . Le tableau ci-dessous regroupe les différentes valeurs de  $d_{eff}$  en fonction des directions de polarisation des ondes de pompe et seconde harmonique.

Direction de polarisation des $\vec{E}^{\omega_1}$	Direction de polarisation de $\vec{E}^{2\omega_1}$	$d_{eff}$
$\vec{i}$	$\vec{i}$	$d_{11}$
$\vec{i}$	$\vec{j}$	$d_{21}$
$\vec{j}$	$\vec{i}$	$d_{12}$
$\vec{j}$	$\vec{j}$	$d_{22}$

Tableau 3.1

Ainsi, l'équation (3.18) se simplifie selon la formulation (3.20) :

$$\frac{dE_{0i}^{2\omega_1}(z)}{dz} = -i \frac{\omega_1}{c \cdot n(2\omega_1)} \cdot d_{eff} \cdot E_0^{\omega_1^2} \cdot e^{i\Delta k \cdot z} \quad (3.20)$$

Ainsi, en posant  $E_{0i}^{2\omega_1}(0) = 0$ , on peut intégrer l'équation (3.20) :

$$E_{0i}^{2\omega_1}(z) = -i \frac{\omega_1}{c \cdot n(2\omega_1)} \cdot d_{eff} \cdot E_0^{\omega_1^2} \cdot z \cdot \text{sinc}\left(\frac{\Delta k \cdot z}{2}\right) \cdot e^{i\frac{\Delta k \cdot z}{2}} \quad (3.21)$$

L'intensité d'une onde plane se déduit de la relation :

$$I_\omega = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \cdot c \cdot n(\omega) \cdot |E_0^\omega|^2 \quad (3.22)$$

on obtient finalement l'intensité de l'onde harmonique en fonction de la distance de propagation  $z$  et de l'intensité de l'onde de pompe à la pulsation  $\omega_1$  :

$$I_{2\omega_1} = \frac{2\omega_1^2}{\varepsilon_0 \cdot c^3 \cdot n_{2\omega_1} \cdot n_{\omega_1}^2} I_{\omega_1}^2 \cdot (z \cdot d_{eff} \cdot \text{sinc}\left(\frac{\Delta k \cdot z}{2}\right))^2 \quad (3.23a)$$

$$I_{2\omega_1} = \frac{2\omega_1^2}{\varepsilon_0 \cdot c^3 \cdot n_{2\omega_1} \cdot n_{\omega_1}^2} I_{\omega_1}^2 \cdot \left(\frac{2}{\Delta k} d_{eff} \cdot \sin\left(\frac{\Delta k \cdot z}{2}\right)\right)^2 \quad (3.23b)$$

L'équation (3.23b) montre donc que, dans le cas où les conditions d'accord de phase ne sont pas vérifiées (c'est à dire  $\Delta k \neq 0$ ) et sous réserve de validité de nos hypothèses, l'intensité de l'onde de seconde harmonique évolue sinusoidalement le long de son axe de propagation dans le milieu non-linéaire.

### A.1.3.2 Définition de la longueur de cohérence : détermination numérique dans le cas particulier de la silice amorphe.

La longueur de cohérence peut être définie comme étant la longueur de propagation sur laquelle l'intensité de l'onde de seconde harmonique définie en

(3.23) varie d'un minimum au maximum le plus proche. Ainsi, la longueur de cohérence se déduit de la relation suivante :

$$\frac{\Delta k \cdot L_c}{2} = \frac{\pi}{2} \quad (3.24)$$

soit :

$$L_c = \frac{\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda_1}{4(n_{2\omega_1} - n_{\omega_1})} \quad (3.25)$$

où  $\lambda_1$  représente la longueur d'onde dans le vide de l'onde de pompe de pulsation  $\omega_1$ .

L'évolution de la longueur de cohérence  $L_c$  correspondant à la propagation dans de la silice amorphe est représentée en fonction de la longueur d'onde de pompe sur la figure (3.4). Cette courbe a été calculée grâce au logiciel Matlab 5.2 en déterminant les valeurs numériques de l'indice de réfraction de la silice amorphe fondue à partir des données de l'équation de Sellmeier publiées dans la référence [Malitson 65].

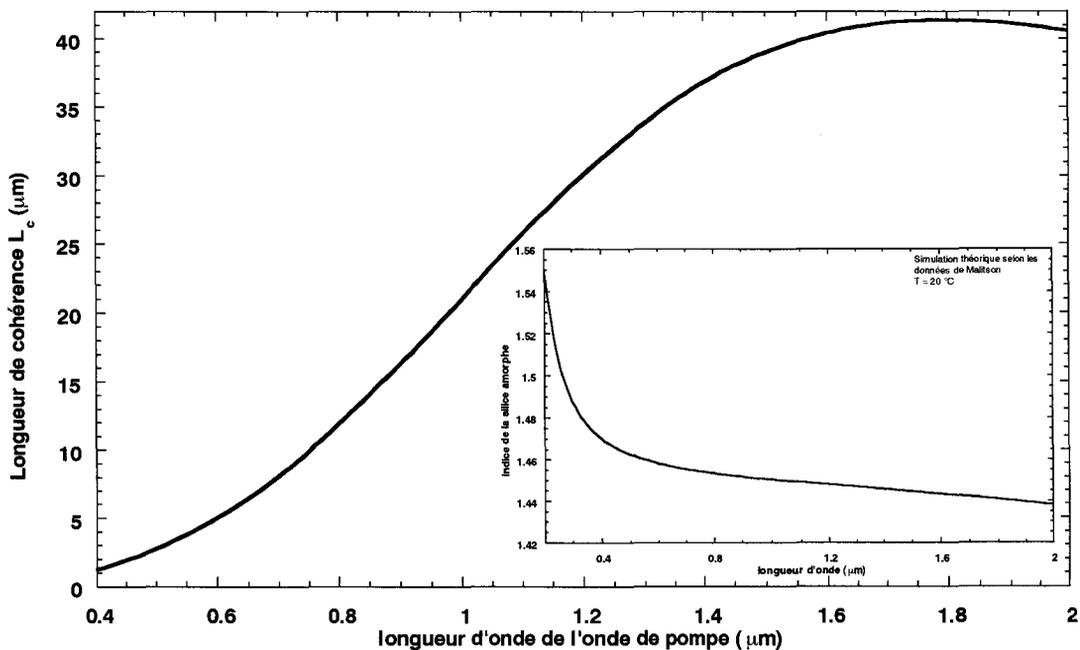


Figure 3.4 : Evolution de la longueur de cohérence calculée dans un verre de silice synthétique en fonction de la longueur d'onde du laser de pompe. L'indice de ce matériau est également représenté dans l'encart en fonction de la longueur d'onde.

Ainsi, d'après la figure (3.4), la longueur de cohérence calculée pour une longueur d'onde de la pompe de  $1.064 \mu\text{m}$  est égale à environ  $24 \mu\text{m}$ . Cette donnée signifie qu'il faut que l'onde de pompe parcoure  $24 \mu\text{m}$  pour que l'intensité du signal de seconde harmonique (à  $532 \text{ nm}$ ) soit maximale (selon le calcul,  $L_C$  est égale à environ  $3.41 \mu\text{m}$  à la longueur d'onde de pompe de  $532 \text{ nm}$ ).

Les différents résultats présentés dans le chapitre précédent montrent que la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans une couche de l'ordre d'une dizaine de micromètres d'épaisseur près de la surface anodique de l'échantillon. Cette épaisseur correspond à une longueur de cohérence calculée pour la longueur d'onde de pompe égale à  $\approx 750 \text{ nm}$ . La méthode de mesure de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux que nous avons utilisée consiste à enregistrer la puissance optique de l'onde harmonique deux en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  de l'onde de pompe sur l'échantillon. Faire croître  $\theta_e$  à partir de l'incidence normale ( $\theta_e=0$ ) revient à augmenter l'épaisseur de la « zone non-linéaire » traversée par l'onde de pompe. Si l'on admet que  $d_{\text{eff}}$  est indépendant de  $\theta_e$ , il apparaît que (voir relation 3.23) lorsque l'épaisseur de la « zone non-linéaire » traversée devient égale à **un multiple impair de la longueur de cohérence** relative à la longueur d'onde du laser de pompe utilisé, l'intensité de l'onde harmonique passe par un maximum. L'intensité est nulle quand cette épaisseur est un multiple pair de  $L_C$ . Les franges qui correspondent à ces variations sont désignées sous le vocable de franges de Maker.

### **A.II Calcul du coefficient $d_{\text{eff}}$ dans le cas d'un verre ayant subi une polarisation induite thermiquement : le champ électrostatique $E_{DC}$ est perpendiculaire à la face d'entrée de la lame.**

Dans ce paragraphe, nous levons l'hypothèse selon laquelle  $d_{\text{eff}}$  est indépendant de  $\theta_e$ . En conséquence, nous nous intéressons à la détermination de la composante  $d_{\text{eff}}$  du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux **[d]** dans le repère de propagation des faisceaux optiques (Oxyz) (voir figure 3.5). Les composantes du tenseur **[d]** ont été calculées dans le repère principal (OXYZ) relatif à un champ électrostatique  $\vec{E}_{DC}$  perpendiculaire à la face d'entrée de la lame

(paragraphe II.1 du chapitre II). Il est donc nécessaire d'effectuer un changement d'axes pour exprimer les composantes du tenseur  $[d]$  dans le repère (Oxyz).

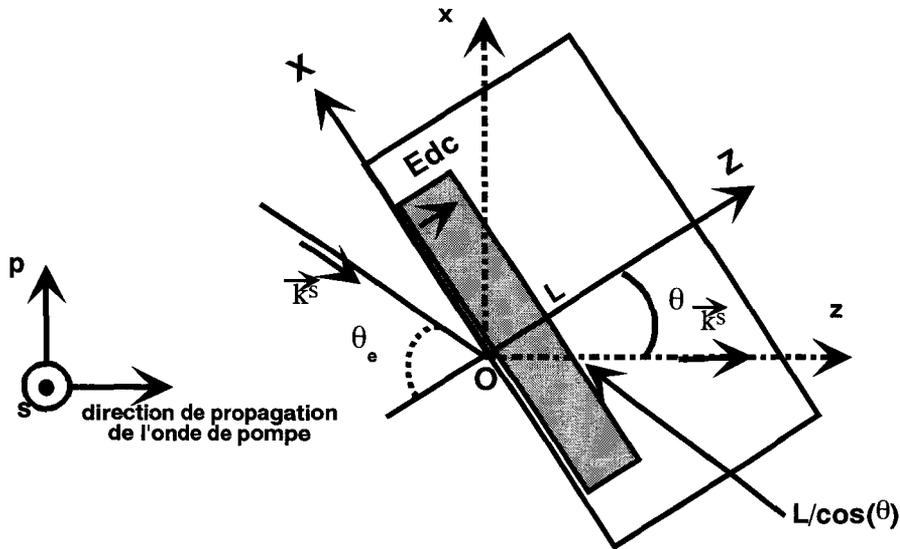


Figure 3.5 : Schéma des repères (OXYZ) et (Oxyz). Les différentes directions de polarisation linéaire de l'onde de pompe sont également représentées.  $\vec{k}^s$  représente le vecteur d'onde de l'onde de pompe (onde source).

Le repère (Oxyz) se déduit du repère (OXYZ) par rotation d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe (OY). La matrice de passage de la base (Oxyz) à la base (OXYZ) a pour expression :

$$P = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & \sin(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (3.25a)$$

Dans la relation (3.26a),  $\theta$  désigne l'angle de réfraction de l'onde de pompe ( $\sin(\theta) = \frac{1}{n_{\omega_1}} \sin(\theta_e)$ ). Les coordonnées du tenseur de susceptibilité non-linéaire  $[d]$

dans le repère (Oxyz) se déduisent de celles dans le repère (OXYZ) par la relation suivante [Nye] :

$$d_{ijk} = P_{iL} P_{jM} P_{kN} d_{LMN}^P \quad (3.25b)$$

Les termes du tenseur  $d_{IJK}^P$  ont été calculés dans le chapitre II dans le cas de différents modèles (relations 2.57).

En raison de la configuration relative des états linéaires de polarisation des ondes de pompe et harmonique, seuls les termes  $d_{11}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{21}$  et  $d_{22}$  de la matrice  $d_{mn}$  interviennent dans le calcul des composantes de la polarisation non-linéaire à la pulsation  $2\omega$ .

Le tableau suivant regroupe l'expression des composantes  $d_{11}$ ,  $d_{12}$ ,  $d_{21}$  et  $d_{22}$  dans le repère (Oxyz) en fonction des composantes  $d_{33}^P$  et  $d_{31}^P$  du tenseur **[d]** exprimées dans le repère (OXYZ).

$d_{11} = d_{33}^P \sin \theta \cdot (\sin^2 \theta + 3 \frac{d_{31}^P}{d_{33}^P} \cos^2 \theta)$	$d_{21} = 0$
$d_{12} = d_{31}^P \sin \theta$	$d_{22} = 0$

Tableau 3.2

Pour calculer le coefficient  $d_{\text{eff}}$  intervenant dans le tableau (3.1), il est nécessaire de prendre en compte les directions de polarisation des champs optiques de pompe et harmonique deux. L'utilisation des relations (2.16) et des relations décrites dans le tableau (3.2) conduit au tableau (3.2bis) dans lequel sont répertoriées les valeurs de  $d_{\text{eff}}$  ainsi que les directions respectives de polarisation des ondes de pompe et harmonique deux.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous plaçons dans l'hypothèse où la valeur du

rapport  $\frac{d_{33}^P}{d_{31}^P} = \frac{\chi_{33}^P}{\chi_{31}^P}$  est égale à trois. C'est à dire que nous supposons la validité du

modèle dans lequel la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée par polarisation thermique résulte d'un phénomène de conduction ionique et (ou) d'un phénomène d'orientation « faible » d'entités polaires polarisables (chapitre II). Dans la partie C de ce chapitre, nous montrons que les résultats obtenus dans des verres de Suprasil™ I et d'Infrasil™ 301 polarisés thermiquement sont cohérents avec le choix de cette

valeur numérique du rapport  $\frac{d_{33}^P}{d_{31}^P}$ .

Direction de polarisation de l'onde de pompe	Direction de polarisation de l'onde harmonique	Valeur de la polarisation de pulsation $2\omega_1$	$d_{eff}$
P	P	$\tilde{P}_1^{NL,2\omega_1} = \epsilon_0 \cdot d_{11} \tilde{E}_1^{\omega_1,2}$	$d_{eff} = d_{11} = d_{33}^P \cdot \sin(\theta)$
P	S	$\tilde{P}_2^{NL,2\omega_1} = \epsilon_0 \cdot d_{21} \tilde{E}_1^{\omega_1,2}$	$d_{eff} = d_{21} = 0$
S	P	$\tilde{P}_1^{NL,2\omega_1} = \epsilon_0 \cdot d_{12} \tilde{E}_2^{\omega_1,2}$	$d_{eff} = d_{12} = \frac{1}{3} d_{33}^P \cdot \sin(\theta)$
S	S	$\tilde{P}_2^{NL,2\omega_1} = \epsilon_0 \cdot d_{22} \tilde{E}_2^{\omega_1,2}$	$d_{eff} = d_{22} = 0$

Tableau 3.2 bis

Les états de polarisation linéaire **p** et **s** sont représentés sur la figure (3.5).

Il ressort de l'examen du tableau 3.2 bis que la direction de polarisation de l'onde harmonique générée dans un verre ayant subi une polarisation induite par effet thermique est toujours **p**. Sous réserve de validité des hypothèses formulées pour mener à bien le calcul (hypothèses de Kleinman, champ  $\vec{E}_{DC}$  perpendiculaire à la face d'entrée de la lame, rapport  $\frac{\chi_{33}^P}{\chi_{31}^P} = 3$ ), la valeur du coefficient  $d_{eff}$  obtenue

lorsque l'onde de pompe est polarisée selon **p** est trois fois supérieure à celle relative à une polarisation **s**.

### A.III Calcul du profil des franges de Maker en supposant que le milieu non-linéaire est homogène.

D'une façon générale, une expérience de franges de Maker consiste à relever l'évolution de l'intensité de l'onde harmonique dans le matériau non-linéaire en fonction d'un paramètre contrôlable par l'utilisateur. Il est possible par exemple de faire varier la longueur d'onde du laser de pompe ou la longueur d'interaction non-linéaire (épaisseur de la couche non-linéaire). Ces variations se traduisent par une oscillation de l'intensité de l'onde harmonique. Dans le cas d'un verre polarisé par l'une des méthodes décrites dans le chapitre I et le chapitre II, la couche non-linéaire possède une épaisseur fixée de l'ordre de 10 micromètres. La méthode que nous avons choisie d'utiliser consiste à faire varier l'angle de propagation de l'onde de pompe dans le matériau. Ainsi, la longueur d'interaction avec le milieu non-linéaire

se voit multipliée par un facteur  $\frac{1}{\cos(\theta)}$ .

**A.III.1 Expression de l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle de propagation de l'onde de pompe dans la silice amorphe.**

Soit  $L$  l'épaisseur de la couche non-linéaire dans le matériau. La forme de l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle interne de propagation  $\theta$  dans la silice se déduit de la relation (3.23b). Dans cette relation,  $d_{\text{eff}}$  est fonction de  $\theta$  et sa valeur est précisée dans le tableau 3.2bis en fonction des directions de polarisation linéaire respectives de l'onde de pompe et harmonique deux. La longueur d'interaction de l'onde de pompe avec le milieu non-linéaire est égale à  $z = \frac{L}{\cos(\theta)}$ . Ainsi, l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle interne  $\theta$  (figure 3.5) se déduit de la relation (3.27).

$$I_{2\omega_1} = \frac{2\omega_1^2}{\varepsilon_0 \cdot c^3 \cdot n_{2\omega_1} \cdot n_{\omega_1}^2} I_{\omega_1}^2 \cdot (L \cdot \tan(\theta) \cdot d_{33}^P \cdot \text{sinc}\left(\frac{\pi \cdot L}{2 \cdot L_c \cdot \cos(\theta)}\right))^2 \quad (3.27)$$

Le calcul de l'expression (3.27) a été effectué dans le cas où la polarisation linéaire de l'onde de pompe est  $\mathbf{p}$ . Dans le cas où la polarisation est selon  $\mathbf{s}$ , il suffit de remplacer dans l'expression (3.27)  $d_{33}^P$  par  $1/3d_{33}^P$ , ce qui revient à diviser l'intensité de l'onde harmonique par un facteur 9.

La figure suivante représente la forme de l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle interne  $\theta$  de propagation dans la silice pour une épaisseur  $L$  de 10  $\mu\text{m}$ . La longueur d'onde du laser de pompe a été choisie égale à 1.064  $\mu\text{m}$  (laser Nd:YAG). L'intensité de l'onde harmonique a été normalisée de façon à ce qu'elle soit égale à 1 quand  $\theta$  tend vers  $\frac{\pi}{2}$ .

Comme le montre la figure (3.6) ( $L = 10\mu\text{m}$ ), le premier maximum de l'intensité correspond à un angle interne égal à 66 degrés. Si l'on néglige la dépendance de  $d_{\text{eff}}$  en fonction de  $\theta$ , les maxima apparaissent lorsque la distance effective  $z = \frac{L}{\cos(\theta)}$  parcourue par l'onde dans le matériau est un multiple impair de  $L_c$ . Ainsi, les maxima apparaissent pour des angles internes  $\theta$  vérifiant la relation (3.28) :

$$\theta_{\max} \equiv \text{Arccos}\left(\frac{L}{(2k+1) \cdot L_c}\right) \quad (3.23)$$

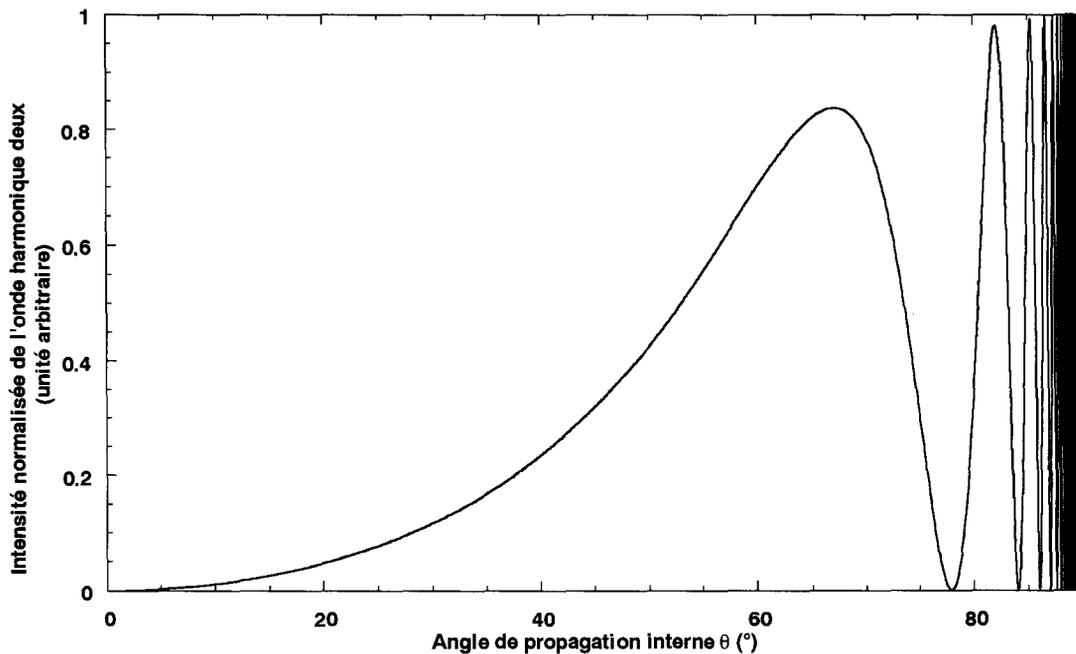


Figure 3.6 : Evolution de l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle  $\theta$  de propagation interne dans la silice pour une épaisseur  $L$  de  $10 \mu\text{m}$ .

Dans l'équation (3.28),  $k$  est un entier naturel tel que le rapport  $L/(2k+1)L_c$  est inférieur à 1. L'expression approchée de l'angle maximum se rapproche d'autant plus de la solution rigoureuse que l'entier  $k$  est important, c'est à dire que  $\theta$  est voisin de  $\frac{\pi}{2}$ .

Les figures (3.7) montrent l'évolution des franges de Maker en fonction de l'épaisseur  $L$  de la couche non-linéaire.

Lorsque l'épaisseur  $L$  de la couche non-linéaire augmente, les maxima se déplacent vers les petits angles et finissent par disparaître pour  $\theta=0$  lorsque  $L$  est un multiple impair de  $L_c$ .

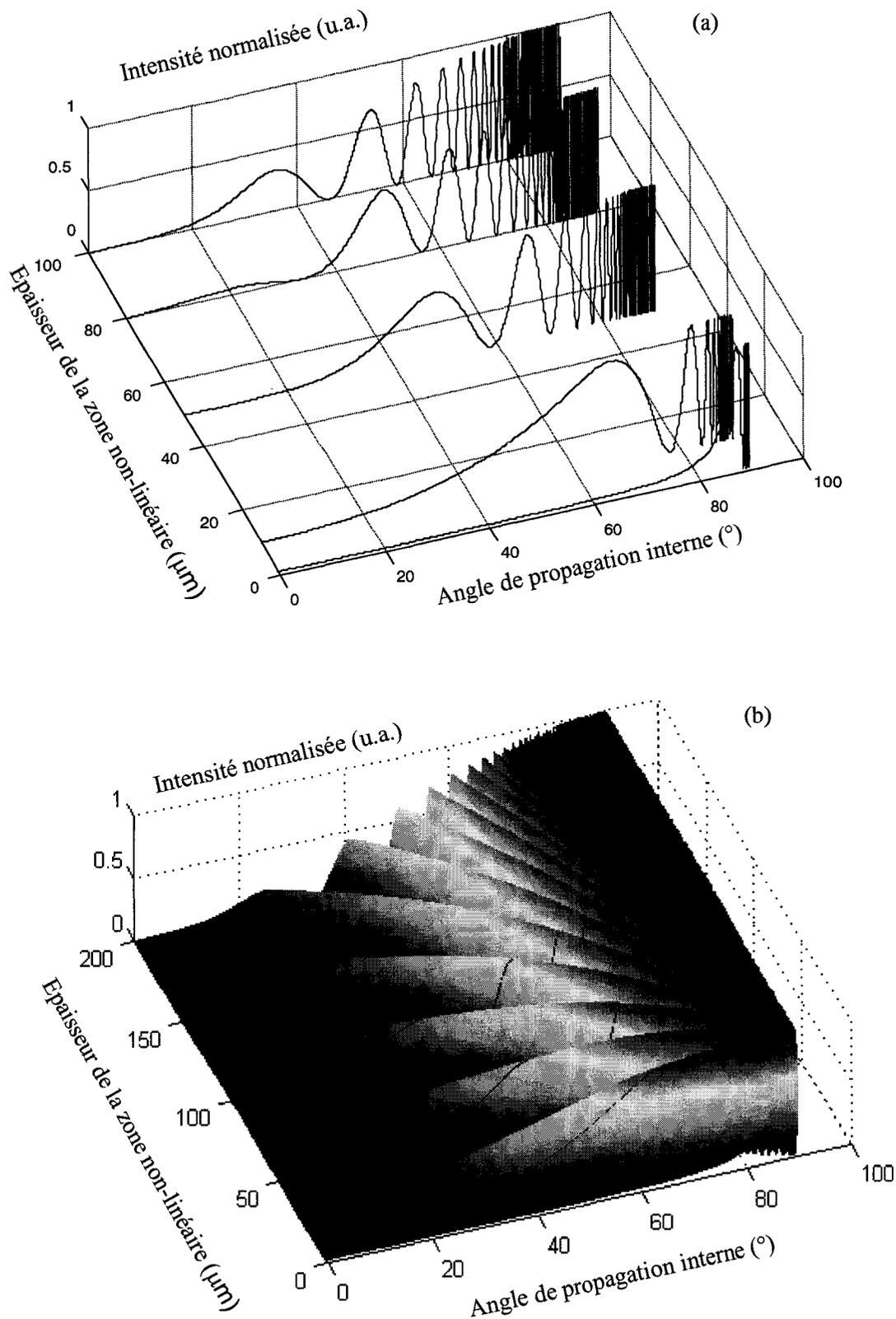


Figure 3.7 : Evolution de l'allure des franges de Maker en fonction de l'épaisseur  $L$  de la couche non-linéaire. (a) Franges de Maker obtenues pour une épaisseur  $L$  de 1, 10, 50, 80, 100  $\mu\text{m}$ . (b) Surface représentant l'évolution des franges de Maker lorsque l'épaisseur  $L$  varie de 1 à 200  $\mu\text{m}$ .

### A.III.2 Effets d'interfaces : limitations dues aux angles limites de réfraction. Introduction des coefficients de Fresnel.

Lorsque la lame à faces parallèles en silice est placée dans l'air, la valeur maximale de l'angle de réfraction  $\theta$  (correspondant à une incidence rasante sur le matériau) est égale à  $\approx 43,6^\circ$  pour la longueur d'onde de  $1.064 \mu\text{m}$  (cas d'un laser Nd :YAG). La puissance de l'onde harmonique deux générée dans le matériau est limitée par les pertes introduites par réflexion de cette onde sur l'interface verre-air de la face arrière de l'échantillon. L'angle  $\theta$  maximum pouvant être atteint dans le verre est donc, en fait, limité à l'angle correspondant à la réflexion totale de l'onde harmonique deux. Cet angle est égal à  $\approx 43.2^\circ$ . Pour des angles de réfraction  $\theta$  inférieurs à cette valeur, les puissances optiques transmises par les dioptrés doivent être corrigées des facteurs de transmission calculés à partir des formules de Fresnel. Ces facteurs dépendent de la direction de polarisation linéaire de l'onde de pompe. Les expressions des coefficients de transmission des amplitudes des champs optiques sont exprimées ci-dessous pour les deux directions de polarisation **p** ou **s** [Françon 70] :

$$t_p^{1 \rightarrow 2} = \left( \frac{2 \cdot \cos(i_1) \cdot \sin(i_2)}{\sin(i_1 + i_2) \cdot \cos(i_1 - i_2)} \right) \quad (3.29a)$$

$$t_s^{1 \rightarrow 2} = \left( \frac{2 \cdot \cos(i_1) \cdot \sin(i_2)}{\sin(i_1 + i_2)} \right) \quad (3.29b)$$

Dans ces relations, l'indice 2 est relatif au milieu situé après le dioptre et l'indice 1, le milieu avant le dioptre. Les relations (3.29) permettent de modifier l'équation (3.27) afin de prendre en compte les pertes de puissance introduites par les interfaces.

### A.IV Expression de l'intensité de l'onde harmonique dans le cas général où la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux évolue le long de l'axe (Oz).

L'expression de l'intensité de l'onde de fréquence double formulée en (3.28) résulte de l'hypothèse selon laquelle la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux possède une valeur constante le long de la direction de propagation des champs optiques. Cependant, il est intéressant d'établir le profil de l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle de propagation  $\theta$  lorsque la susceptibilité d'ordre deux évolue le long de l'axe (OZ) perpendiculaire à la lame selon une loi du type  $d_{33}^P(Z)$ . Le profil de  $d_{33}^P(Z)$  le long de (OZ) peut être par exemple de forme triangulaire, gaussienne ou constitué de plusieurs créneaux.

L'expression  $d_{eff}(z) = K \cdot d_{33}^P(z \cdot \cos\theta) \cdot \sin(\theta)$  représente la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le verre de silice au point de côte  $z$  le long de l'axe (Oz).  $K$  est égal à 1 ou à 1/3 selon que l'onde de pompe est polarisée linéairement dans la direction  $\mathbf{p}$  ou  $\mathbf{s}$ . Nous supposons que les indices de réfraction sont indépendants de  $Z$  (la variation de l'indice de réfraction induite par la polarisation du matériau est négligée en première approximation ; en effet, la variation de l'indice de réfraction a été estimée à  $10^{-4}$ ). Désignons par  $E_0^{\omega_1}$  l'amplitude du champ optique incident sur l'échantillon. Nous nous plaçons dans l'hypothèse de validité de la relation (3.19) (faible conversion de l'onde de pompe). L'intégration de l'équation (3.18) conduit à l'expression (3.30) de l'amplitude de champ électrique de l'onde harmonique deux en sortie de la lame (calcul effectué sans tenir compte des pertes introduites par la transmission).

$$E_0^{2\omega_1} \left( \frac{l}{\cos\theta} \right) = -i \frac{\omega_1}{c \cdot n_{2\omega_1}} E_0^{\omega_1 2} \cdot \int_0^{\frac{l}{\cos\theta}} dz \cdot d_{eff}(z) \cdot e^{i\Delta k \cdot z} \quad (3.30)$$

Dans l'expression (3.30),  $l$  désigne l'épaisseur de la lame à faces parallèles.

Finalement, en considérant l'expression de l'intensité (3.22) et en introduisant  $T(\theta)$ , le facteur de transmission en intensité regroupant les différentes transmissions à

travers les dioptries pour les ondes de pulsation  $2\omega_1$  et  $\omega_1$ , on obtient la relation (3.31) permettant de calculer l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle interne de propagation des rayons dans la silice.

$$I_{2\omega_1} = \frac{2\omega_1^2}{\varepsilon_0 \cdot c^3 \cdot n_{2\omega_1} \cdot n_{\omega_1}^2} I_{\omega_1}^2 \cdot K^2 \cdot \tan^2(\theta) \cdot \left| \int_0^l dZ \cdot d_{33}^p(Z) \cdot e^{i \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos(\theta)}} \right|^2 \cdot T(\theta) \quad (3.31)$$

Le facteur de transmission  $T(\theta)$  se déduit de l'expression approchée (3.32).

$$T(\theta) = \frac{n_{\omega_1}^2}{n_{2\omega_1}} \cdot (t^{1 \rightarrow 2})^4 \cdot (t^{2 \rightarrow 1})^2 = 64 \frac{n_{\omega_1}^2}{n_{2\omega_1}} \cdot \frac{\sin^2 \theta_e \cdot \cos^4 \theta_e \cdot \sin^4 \theta \cdot \cos^2 \theta}{\sin^6(\theta_e + \theta) \cdot \cos^6(\theta_e - \theta)} \quad (3.32)$$

où l'angle d'incidence  $\theta_e$  est égal à  $\text{Arc sin}(n_{\omega_1} \cdot \sin \theta)$ .

### A.V Cas des faisceaux gaussiens : Adaptation des équations couplées liant les amplitudes des champs optiques de pulsation $\omega_1$ et $2\omega_1$ .

Nous avons jusqu'à présent considéré le cas d'une interaction non-linéaire entre ondes planes monochromatiques. Le laser utilisé dans l'expérience de franges de Maker est un laser à Nd:YAG polarisé linéairement. La structure du faisceau délivré par ce laser peut être considérée comme gaussienne de type  $\text{TEM}_{00}$ . Le faisceau émis par le laser à la longueur d'onde  $1.064 \mu\text{m}$  est focalisé sur l'échantillon selon un spot de rayon  $w_0$  égal à environ  $36 \mu\text{m}$ . La forme temporelle des impulsions peut également être assimilée à une fonction gaussienne. La durée  $\tau$  des impulsions est égale à environ  $170 \text{ ns}$  (largeur prise à  $1/e$ ). Il s'avère donc nécessaire de reformuler la relation (3.31) afin de tenir compte de ces paramètres expérimentaux. S.A. Akhmanov et al. ont étudié le cas du doublage de fréquence d'une impulsion lumineuse de durée finie  $\tau$  dont la structure spatiale transverse est limitée [Rabin]. En se plaçant dans le cas d'une conversion faible de l'onde de pompe, ils ont montré que si les relations (3.33a), (3.33b) et (3.33c) sont vérifiées, il suffit de remplacer

dans les équations (3.17) et (3.18) l'amplitude  $E_0^{\omega_1}$  de l'onde plane monochromatique par l'amplitude locale et instantannée du champ à l'entrée de la lame, soit :  $E_0^{\omega_1}(x, y, 0; t)$ .

$$\frac{L}{\cos\theta} < \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.33a)$$

$$\frac{L}{\cos\theta} < \frac{\tau^2}{2 \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2}} \quad (3.33b)$$

$$\frac{L}{\cos\theta} < \tau \cdot u_{\omega} \cdot u_{2\omega_1} \cdot (u_{\omega} - u_{2\omega_1})^{-1} \quad (3.33c)$$

Dans les relations (3.33),  $\frac{L}{\cos\theta}$  représente l'épaisseur du milieu non-linéaire traversé par le faisceau pompe,  $\frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2}$  le paramètre de dispersion de vitesse de groupe,  $u_{\omega_1}$  et  $u_{2\omega_1}$  les vitesses de groupe aux pulsations  $\omega_1$  et  $2\omega_1$  respectivement.

La relation (3.33a) implique que la longueur du milieu non-linéaire est inférieure au demi-paramètre confocal. L'onde à structure gaussienne est supposée de dimension constante. La relation (3.33b) indique que la longueur  $L/\cos\theta$  est inférieure à la longueur caractéristique de dispersion de l'impulsion dans le milieu. La troisième relation impose que la longueur du milieu non-linéaire est telle que l'on puisse négliger la dispersion de temps de groupe.

Les courbes représentant l'évolution de la vitesse de groupe ainsi que le paramètre de dispersion de vitesse de groupe en fonction de la longueur d'onde dans un verre de silice amorphe sont présentées en annexe D. En supposant la validité de ces trois relations (3.33), il est possible d'estimer la valeur maximale de l'angle de propagation  $\theta$  pour laquelle le traitement en ondes planes monochromatiques est encore valable. Si l'on suppose que l'épaisseur de la couche non-linéaire est égale à 200  $\mu\text{m}$  (épaisseur typique des échantillons utilisés au laboratoire), l'angle interne de propagation  $\theta$  est limité à 85 °.

### A.V.1 Reformulation de la forme des champs et des grandeurs énergétiques

On se place dans le cas général où le laser émet une impulsion lumineuse de forme gaussienne TEM<sub>00</sub> circulaire. Lorsque la lame est inclinée par rapport au faisceau, la projection du rayon de ceinture sur le dioptre devient elliptique (anamorphose). Si l'on se place dans l'approximation définie ci-dessus (relation (3.33a)), il est nécessaire de multiplier l'amplitude du champ par un facteur G :

$$G(x, y, z; t) = e^{-\left(\frac{x^2}{w_{0x}^2(\theta)} + \frac{y^2}{w_{0y}^2}\right)} \cdot e^{-\frac{(t-t_0)^2}{\tau\sqrt{2}}} \quad (3.34)$$

Dans la relation (3.34),  $w_{0x}$  et  $w_{0y}$  représentent les rayons de ceinture minima. Notons que  $w_{0x}$  est fonction de  $\theta$ . Ainsi, l'amplitude des champs peut s'écrire :

$$E_0^{o_1}(z) \cdot G(x, y, z; t) \quad (3.35)$$

L'intensité lumineuse instantannée dans la lame peut ainsi se mettre sous la forme suivante :

$$I(x, y, z; t) = I_0 \cdot e^{-2\left(\frac{x^2}{w_{0x}^2(\theta)} + \frac{y^2}{w_{0y}^2}\right)} \cdot e^{-\frac{(t-t_0)^2}{\tau}} [W/m^2] \quad (3.36)$$

$I_0$  désigne l'intensité calculée sur l'axe du faisceau gaussien à l'instant origine  $t_0$ .

La puissance optique instantannée est déduite de la relation (3.37) :

$$P_{o_1}(t) = \iint I(x, y, z; t) dx dy = \frac{1}{2} I_0 \cdot \pi \cdot w_{0x}(\theta) \cdot w_{0y} \cdot e^{-\frac{(t-t_0)^2}{\tau}} [W] \quad (3.37)$$

Dans cette relation,  $I_0$  représente l'intensité maximale du faisceau dans la lame.

Une thermopile permet de mesurer la puissance moyenne délivrée par le laser de pompe. Il s'avère utile d'exprimer l'énergie U contenue dans une impulsion lumineuse en fonction de la puissance moyenne. Le laser émet des impulsions avec un taux de répétition  $R_{ep}$  égal à 1000 Hz, l'énergie par impulsion U vaut donc :

$$U_{\omega_1} = \frac{P_{moyen}}{R_{ep}} \quad (3.33a)$$

$$U_{\omega_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{\omega_1}(t) \cdot dt \quad (3.33b)$$

### A.V.2 Expression de la puissance crête doublée en fonction de la puissance crête de l'onde de pompe.

Nous supposons que l'échantillon est constitué d'une lame de verre à faces parallèles. En utilisant la relation (3.30), on montre que le rayon de ceinture de l'onde harmonique est égal au rayon de ceinture de l'onde de pompe divisé par  $\sqrt{2}$ . Après la traversée du premier dioptre (dans le matériau), la puissance instantanée à la pulsation  $2\omega_1$  exprimée en fonction de celle à la pulsation  $\omega_1$  est déduite de la relation (3.39)\* :

$$P_{2\omega_1}(t) = \frac{2\omega_1^2}{\varepsilon_0 \cdot c^3 \cdot n_{2\omega_1} \cdot n_{\omega_1}^2} \frac{P_{\omega_1}^2(t)}{\pi \cdot w_{0x}(\theta) \cdot w_{0y}} \cdot K^2 \cdot \tan^2(\theta) \cdot \left| \int_0^l dZ \cdot d_{33}^P(Z) \cdot e^{i \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos(\theta)}} \right|^2 \cdot T_I(\theta) \quad (3.39)$$

où  $\sqrt{T_I(\theta)}$  est le facteur de transmission en intensité de l'onde pompe :

$$T_I(\theta) = n_{\omega_1}^2 \cdot (t^{1 \rightarrow 2})^4 \quad (3.40)$$

L'énergie totale  $U_{\omega_1}$  contenue dans une impulsion lumineuse à la pulsation  $\omega_1$  se déduit de la relation (3.41) :

$$U_{\omega_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} P_{\omega_1}(t) \cdot dt = P_{C,\omega_1} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{\tau}} dt = P_{C,\omega_1} \cdot \tau \cdot \sqrt{\pi} \quad (3.41)$$

où  $P_{C,\omega_1}$  représente la puissance crête de l'impulsion lumineuse de pulsation  $\omega_1$ .

\* Nous supposons ici implicitement que les relations de Fresnel établies dans l'hypothèse d'ondes planes s'appliquent aussi à des ondes à structure gaussienne.

La durée  $\tau_{2\omega_1}$  de l'impulsion de l'onde harmonique est égale à la durée d'impulsion  $\tau$  divisée par  $\sqrt{2}$ .

En intégrant la relation (3.39) par rapport à la variable t, on obtient la relation qui lie la puissance crête de l'onde harmonique dans la lame à celle de l'onde de pompe :

$$P_{C,2\omega_1}(\theta) = \frac{2\omega_1^2}{\varepsilon_0 \cdot c^3 \cdot n_{2\omega_1} \cdot n_{\omega_1}^2} \frac{P_{C,\omega_1}^2}{\pi \cdot w_{0x}(\theta) \cdot w_{0y}} \cdot K^2 \cdot \tan^2(\theta) \cdot \left| \int_0^l dZ \cdot d_{33}^P(Z) \cdot e^{i \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos(\theta)}} \right|^2 \cdot T_I(\theta) \quad (3.42)$$

Dans la lame, le rayon de ceinture minimum  $w_{0x}$  est défini par la relation suivante :

$$w_{0x}(\theta) = w_{0y} \frac{\cos \theta_e}{\cos \theta} \quad (3.42bis)$$

Pour obtenir l'expression de la puissance crête mesurée sur le détecteur, la relation (3.42) doit être multipliée par le facteur de transmission en flux lumineux  $T_{II}(\theta)$ .

$$T_{II}(\theta) = \frac{1}{n_{2\omega_1}} \frac{\cos(\theta_e)}{\cos(\theta)} (t^{2 \rightarrow 1})^2 \quad (3.43)$$

Finalement, la puissance crête de l'impulsion harmonique se déduit de la relation suivante.

$$P_{C,2\omega_1}(\theta) = \frac{2\omega_1^2}{\varepsilon_0 \cdot c^3 \cdot n_{2\omega_1} \cdot n_{\omega_1}^2} \frac{P_{C,\omega_1}^2}{\pi \cdot w_{0y}^2} \cdot K^2 \cdot \tan^2(\theta) \cdot \left| \int_0^l dZ \cdot d_{33}^P(Z) \cdot e^{i \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos(\theta)}} \right|^2 \cdot T(\theta) \quad (3.44)$$

Dans cette expression,  $T(\theta)$  est le facteur de transmission défini par la relation (3.32). Notons que  $w_{0y}$  correspond au rayon de ceinture minimum  $w_0$  du faisceau de pompe. Cette relation est importante puisque nous avons choisi de calculer la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux implantée dans un verre de silice amorphe à partir de la mesure des puissances crêtes de l'onde pompe et de l'onde harmonique générée

dans l'échantillon. Le dispositif expérimental permettant ces mesures est présenté en détail dans le paragraphe suivant.

## B. Description du dispositif expérimental de caractérisation et analyse des performances attendues.

### B.I Description du dispositif.

#### B.I.1 Présentation.

Le dispositif expérimental permettant de relever l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon ayant subi une polarisation induite par effet thermique est présenté sur le schéma ci-dessous.

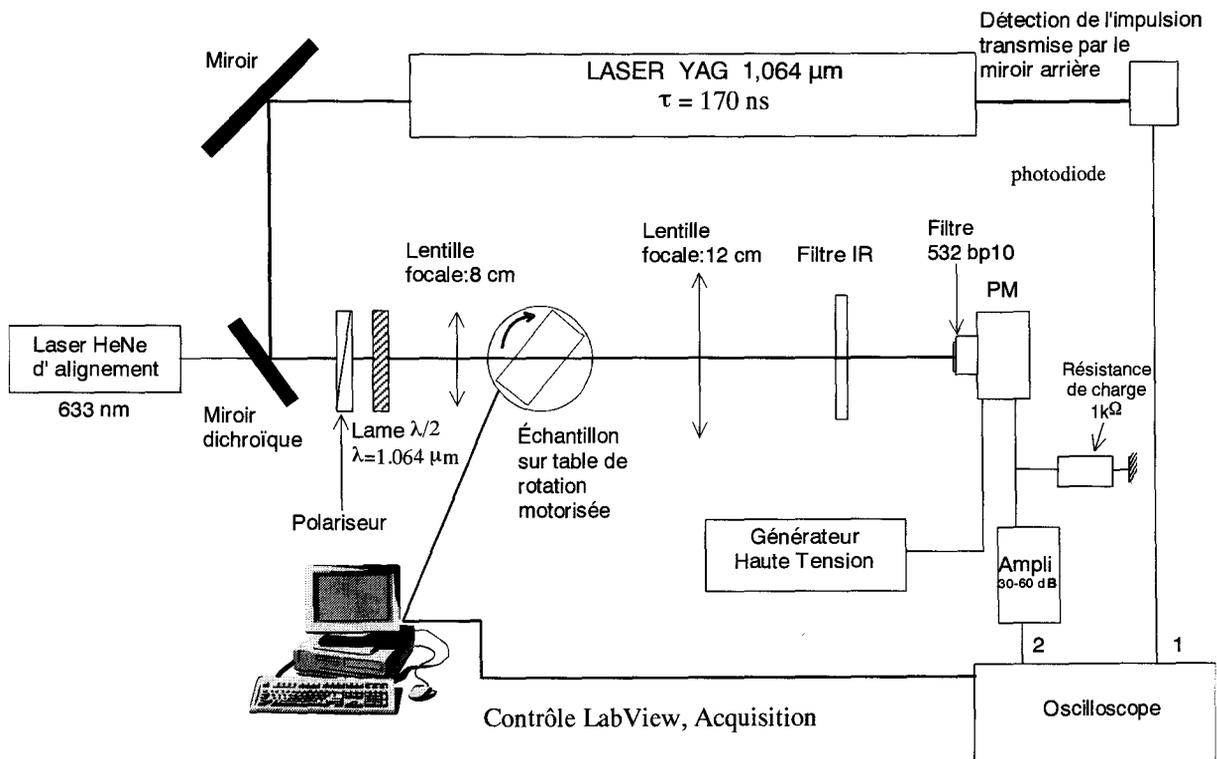


Figure 3.8 : Schéma du dispositif expérimental permettant de relever la puissance crête de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser de pompe sur l'échantillon.

La radiation délivrée par un laser YAG-Néodyme fonctionnant en régime impulsionnel (Q-déclenché, taux de répétition de 1 KHz, durée à mi-hauteur de l'impulsion égale à 170 ns environ, puissance moyenne de l'ordre de 250 mW) est focalisée sur la face d'entrée de l'échantillon à étudier grâce à une lentille de distance focale égale à 8 cm. Cette radiation est préalablement polarisée linéairement à l'aide d'un polariseur de GLAN. Une lame demi-onde permet de choisir l'orientation de la direction de polarisation rectiligne de l'onde de pompe. Une seconde lentille permet de collimater le faisceau sortant de l'échantillon et de l'envoyer sur le diaphragme circulaire d'un photomultiplicateur (1P28 Hamamatsu). Une alimentation haute tension permet d'ajuster la sensibilité du photomultiplicateur (200-1000 V). Un filtre passe-bas IR (longueur d'onde de coupure inférieure à 1.064  $\mu\text{m}$ ) et un filtre interférentiel passe-bande centré sur la longueur d'onde 532 nm (correspondant à la longueur d'onde de l'harmonique deux) permettent de séparer l'onde de pompe de l'onde harmonique générée dans le matériau. L'échantillon est placé sur une table de rotation motorisée dont l'angle de rotation est défini avec une précision angulaire égale à 0.0025 ° (Schneeberger RFM 80, interface DC2-PC100). L'impulsion du laser de pompe est détectée grâce à une photodiode (Oriel, détecteur InGaAs) située en regard du miroir de renvoi arrière du laser de pompe. Un laser HeNe dont le faisceau est confondu avec celui du laser de pompe permet de visualiser le trajet de ce dernier.

Le courant électrique issu du photomultiplicateur traverse une résistance de charge égale à 1 k $\Omega$ . La tension, prise aux bornes de la résistance, est dirigée vers un amplificateur de gain variable (30, 40, 50 et 60 dB) puis vers un oscilloscope numérique (Lecroy 9350AM). L'oscilloscope permet de relever la forme temporelle du signal électrique correspondant à l'impulsion lumineuse de l'onde harmonique. Une moyenne, prise sur un grand nombre d'impulsions (typiquement 500 impulsions), permet de minimiser l'effet des fluctuations de puissance tir à tir du laser. Le temps de réponse caractéristique du photomultiplicateur est de l'ordre de 20 ns, si bien que l'on peut admettre que la tension est directement proportionnelle à la puissance optique instantanée reçue sur le photomultiplicateur (la durée des impulsions est de l'ordre de 170 ns). La puissance crête optique des impulsions harmoniques est directement déduite de la forme temporelle du signal moyenné. En effet, le photomultiplicateur a été préalablement étalonné de façon à ce que nous

soyons capables d'effectuer des mesures de puissance absolue. La puissance moyenne du laser de pompe est mesurée grâce à une thermopile disposée à la place de l'échantillon. La puissance crête est déduite de la durée mesurée à  $1/e$  de l'impulsion pompe moyennée (cette mesure est effectuée à l'aide de la photodiode disposée derrière le miroir arrière du laser).

L'évolution de la puissance crête des impulsions harmoniques est ainsi relevée en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$ .

### **B.1.2 Protocole de mise en place de la lame sur le porte-échantillon.**

Pour établir la relation (3.44) reliant la puissance crête de l'onde harmonique en fonction de la puissance crête de l'onde de pompe nous avons supposé que :

- L'axe du faisceau est perpendiculaire à l'axe de rotation de la table.
- La face d'entrée de la lame (face anodique) contient l'axe de rotation de la table.
- Le rayon de ceinture minimum du faisceau pompe se trouve centré sur l'axe de rotation.

La figure (3.9) décrit l'ensemble du support de la lame. Tous les réglages permettant d'amener la face d'entrée de la lame sur l'axe de rotation de la platine motorisée sont prévus. Le faisceau laser d'alignement (Hélium Néon,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) est au préalable orienté pour être confondu avec le faisceau infrarouge.

Par construction mécanique, l'axe de rotation de la platine est perpendiculaire à la table optique. Il suffit donc de régler le faisceau pompe parallèle à la table optique par les méthodes classiques d'alignement avec deux diaphragmes en veillant à ce que le faisceau coupe l'axe de rotation. La lentille de focalisation est alors placée à la position calculée, et une lame à faces parallèles comportant une rainure gravée sur sa face d'entrée grâce à une pointe diamant est mise en place.

Cette rainure est placée sur la trajectoire du faisceau laser afin d'obtenir une tache de diffraction. Le réglage est réalisé en déplaçant la lame parallèlement à la direction X. La figure (3.10a) représente les positions relatives de l'axe de rotation de la table et de la face d'entrée de l'échantillon lorsque le réglage est incorrect.

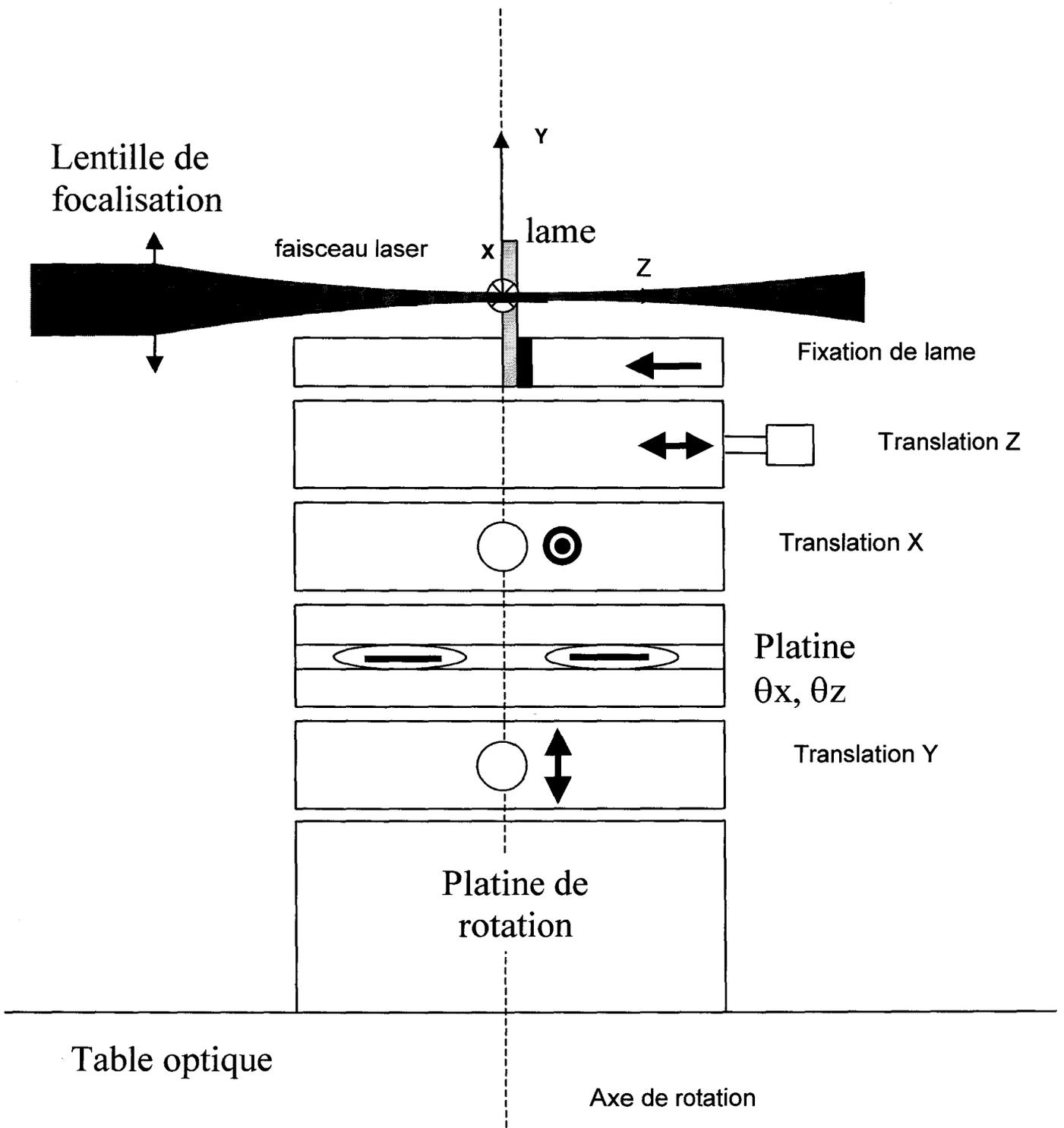


Figure 3.9 : Schéma du support de lame

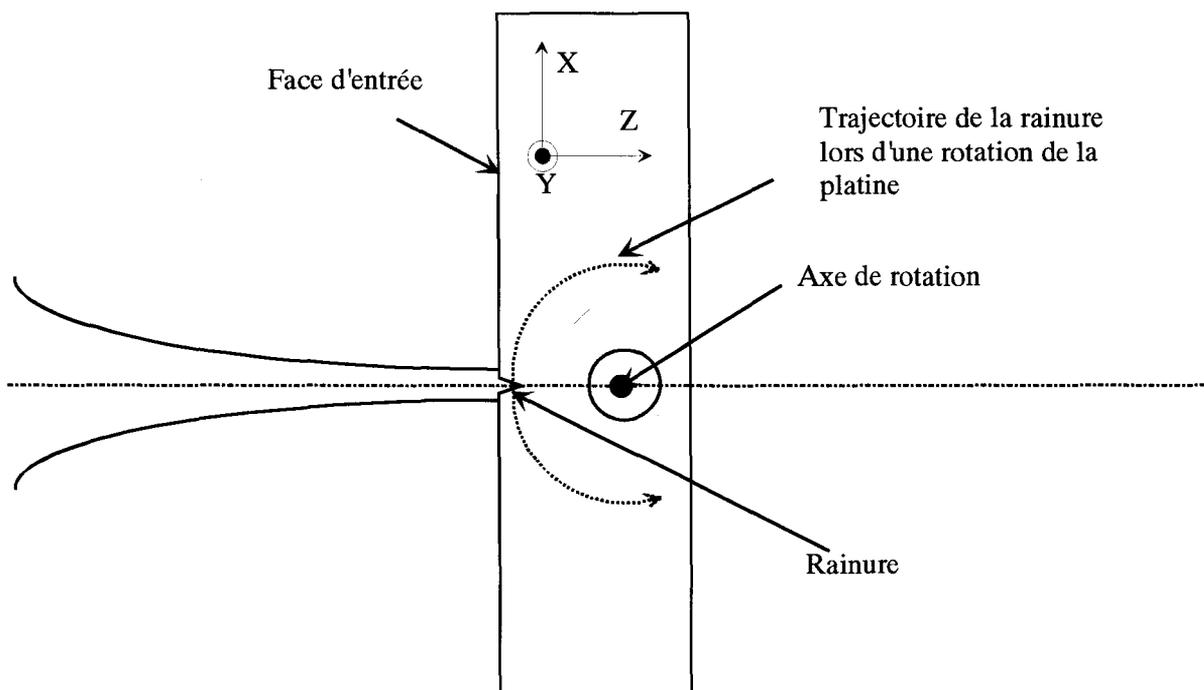


Figure 3.10a : Schéma de la position de la lame par rapport à l'axe de rotation de la table motorisée. Cas où le faisceau laser est centré sur l'axe de rotation.

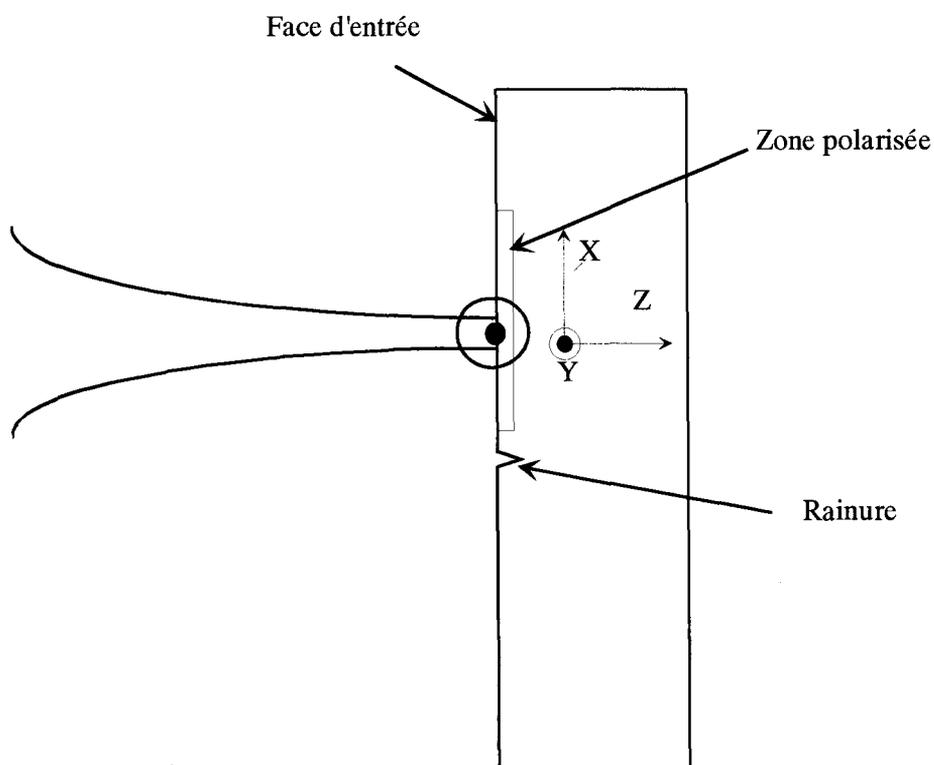


Figure 3.10b : Schéma de la position de la lame, de l'axe de rotation et du faisceau gaussien lorsque le réglage est correct.

Lorsque l'axe de rotation n'est pas dans le plan de la face d'entrée de l'échantillon, la rotation de la lame fait disparaître la figure de diffraction en provenance de la rainure qui était initialement sur la trajectoire du faisceau laser. Dans ce cas, la position de l'échantillon est ajusté selon Z afin que le profil de la figure de diffraction reste identique lors de la rotation. Quand ce réglage est terminé, la lame est enlevée. Une fibre optique de diamètre de cœur égal à  $3 \mu\text{m}$  est disposée sur la platine. Son extrémité est placée dans le plan de la face d'entrée de la lame qui a été enlevée.

La puissance optique est mesurée à la sortie de la fibre qui est déplacée suivant les directions X et Y. On estime à  $10 \mu\text{m}$  l'incertitude sur le centrage du faisceau gaussien sur l'axe de rotation, à  $0.5 \text{ mm}$  l'incertitude sur le réglage de la distance entre la lentille de focalisation et l'axe de rotation et à  $2 \mu\text{m}$  l'incertitude sur le rayon de ceinture minimum (la focale de la lentille est égale à  $80 \text{ mm}$ ). Le rayon de ceinture minimum a été estimé à  $36 \pm 2 \mu\text{m}$ .

La mesure de la puissance de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence a été récemment informatisée par Olivier Rigal. Cette informatisation, effectuée grâce au logiciel Labview permet de réduire le temps d'acquisition de plusieurs heures à quelques minutes.

### **B.I.3 Etalonnage de la réponse du photomultiplicateur à des impulsions lumineuses : mesure de leur puissance crête optique.**

L'étalonnage de la réponse du photomultiplicateur à une impulsion lumineuse a été réalisé de la manière suivante : Un cristal de KDP a été placé sur la table de rotation et orienté de telle façon que les conditions d'accord de phase soient vérifiées. La puissance moyenne à  $1000 \text{ Hz}$  du signal harmonique issu du cristal pompé par le faisceau du laser à Nd:YAG est alors d'une dizaine de  $\mu\text{W}$ . Cette puissance optique a été mesurée grâce à une thermopile. Différents filtres de densité (étalonnée à  $532 \text{ nm}$ ) ont alors été placés devant le diaphragme d'entrée du photomultiplicateur afin d'obtenir des signaux électriques d'amplitude comparable à ceux obtenus lorsque le photomultiplicateur est éclairé par les impulsions lumineuses ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) en provenance du verre ayant subi le traitement de polarisation. La densité optique

maximale obtenue par association des différents filtres est égale à 8. Dans ces conditions d'atténuation, la puissance crête minimale de l'onde harmonique reçue sur le détecteur pouvait être aussi faible que  $10^{-9}W$ . Pour chaque calibre de l'amplificateur et chaque tension appliquée sur le photomultiplicateur, la tension crête du signal affiché sur l'oscilloscope a été mesurée pour différentes puissances de l'onde harmonique. Il faut noter que pour chaque calibre, les courbes représentant les tensions crêtes sont fonctions linéaires des puissances harmoniques incidentes, ce qui signifie que, dans nos conditions expérimentales, la caractéristique de réponse du détecteur est linéaire (absence de seuil ou de saturation).

### **B.II Simulation numérique du profil des franges de Maker lorsque la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est constante le long de l'axe de propagation des ondes. Limitations sur la détermination de la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.**

Le montage présenté dans le paragraphe précédent permet d'obtenir la valeur de la puissance crête de l'onde harmonique générée dans le matériau polarisé en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  sur l'échantillon. Le rayon de ceinture du faisceau de pompe ainsi que la puissance crête des impulsions pompe et harmonique étant connus, il est possible de déterminer numériquement (pour chaque valeur de  $\theta$ ) la valeur de l'expression (3.45) intervenant dans la relation (3.44) :

$$f(\theta) = \left| \int_0^l dZ \cdot d_{33}^P(Z) \cdot e^{i \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos(\theta)}} \right| \quad (3.45)$$

Dans cette relation,  $l$  représente l'épaisseur totale de l'échantillon,  $\Delta k$  le terme de désaccord de phase,  $\theta$  l'angle de propagation des faisceaux dans le milieu et  $d_{33}^P$  la composante du tenseur  $[d]$  dans le repère principal (OXYZ).

Dans la partie C de ce chapitre, nous utilisons la relation (3.45) et les valeurs numériques de  $f(\theta)$  afin de déterminer la valeur de  $d_{33}^P$  créée dans le matériau en fonction de la profondeur  $Z$ . Les matériaux étudiés sont des verres de silice commerciaux et des verres germanosilicates.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'évaluer les incertitudes sur la détermination de l'épaisseur sur laquelle la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est créée. A cet effet, nous nous plaçons dans le cadre d'un modèle simplifié. Dans ce modèle, nous supposons que la valeur du  $\chi^{(2)}$  est constante sur une épaisseur L dans la direction Z (voir figure 3.5).

**B.II.1 Evolution de la puissance crête de l'onde harmonique générée dans un milieu possédant une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  constante sur une épaisseur L dans la direction Z en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  (ou de l'angle de propagation interne  $\theta$ ). L'échantillon faisant l'objet du test est placé dans l'air.**

Dans un premier temps, nous nous proposons de représenter l'évolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle  $\theta_e$  d'incidence des rayons sur l'échantillon ou de l'angle  $\theta$  de propagation des rayons dans le matériau, lorsque les coefficients de Fresnel sont pris en compte. Dans la suite de ce chapitre, cette courbe est désignée sous le vocable de « courbe théorique » ou de « franges de Maker théoriques ».

Nous supposons que l'évolution de la composante  $d_{33}^P(Z)$  du tenseur **[d]** le long de (OZ) peut être représentée par une fonction créneau d'épaisseur L :

$$\begin{aligned} d_{33}^P(Z) &= d_{33} \quad \forall Z \in [0, L] \\ d_{33}^P &= 0 \quad \forall Z > L \end{aligned} \tag{3.45}$$

### B.II.1.1 Représentation de l'évolution des franges de Maker théoriques obtenues dans un verre de silice polarisé.

L'aspect des franges de Maker théoriques est représenté par la courbe en trait plein sur la figure (3.11). L'épaisseur de la « couche non-linéaire » a été fixée à  $10\ \mu\text{m}$  pour la simulation. La courbe en trait pointillé correspond à l'évolution en fonction de  $\theta$  de la puissance crête de l'impulsion harmonique calculée dans l'hypothèse où les coefficients de transmission de Fresnel sont pris égaux à l'unité, et où la valeur de l'angle  $\theta$  n'est pas limitée.

On constate que le maximum de l'intensité de l'onde harmonique de la courbe théorique apparaît lorsque l'angle  $\theta$  est égal à  $36^\circ$  environ. Cet angle correspond à un angle d'incidence  $\theta_e$  égal à  $60^\circ$ . La position angulaire du premier maximum de la fonction représentée en trait pointillé sur la figure (3.11) ne correspond donc pas à celle de l'unique maximum de la frange de Maker théorique. Lorsque la lame est placée dans l'air, l'angle interne de propagation des rayons est en effet limité à  $43.2^\circ$  (angle de réflexion totale de l'onde harmonique à l'interface du dioptre verre-air).

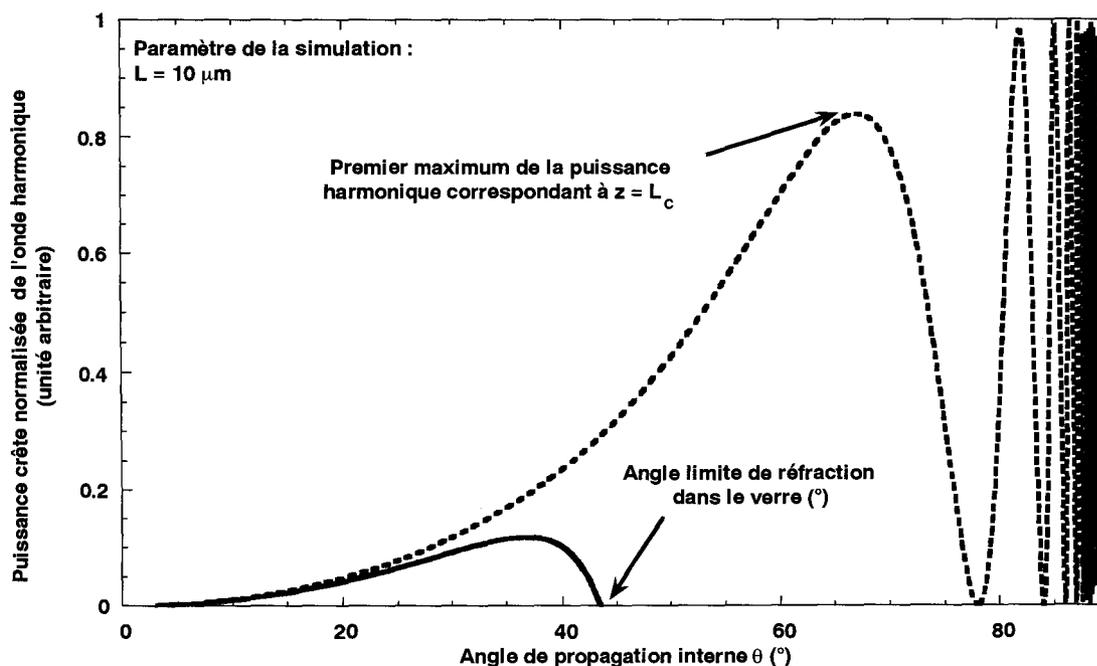


Figure 3.11 : Evolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle de propagation interne  $\theta$  (courbe en trait plein). La courbe en trait pointillé représente la puissance crête de l'impulsion harmonique lorsque les coefficients de Fresnel sont pris égaux à l'unité.

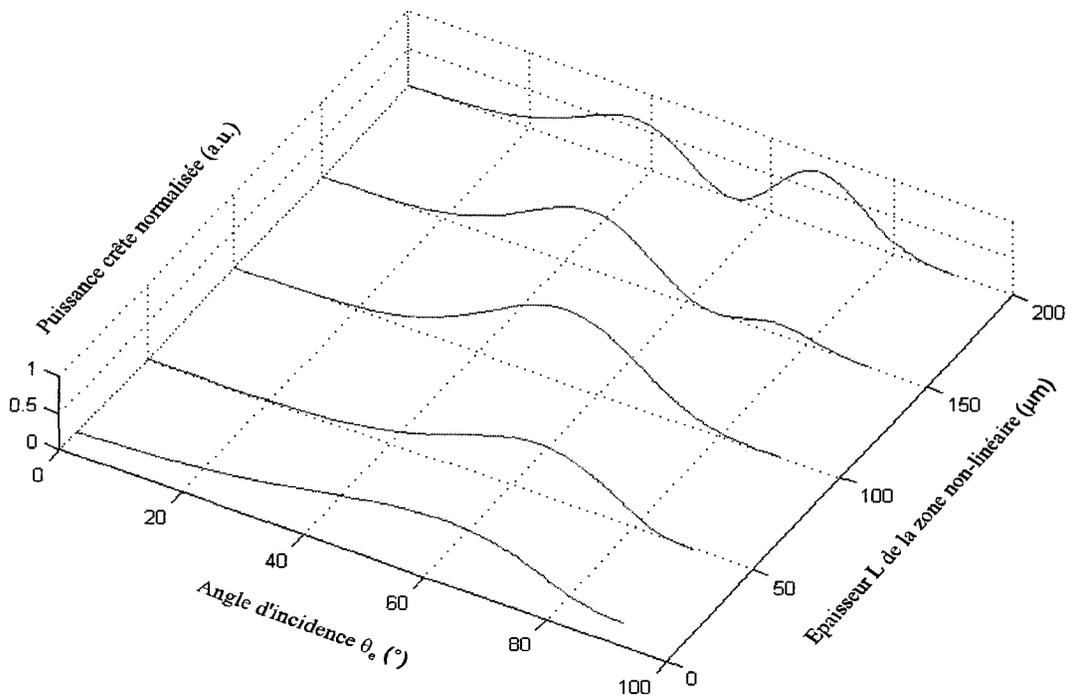


Figure 3.12 : Représentation de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon  $\theta_e$  lorsque  $L$  est égal respectivement à 10, 50, 100, 150 et 200  $\mu\text{m}$ .

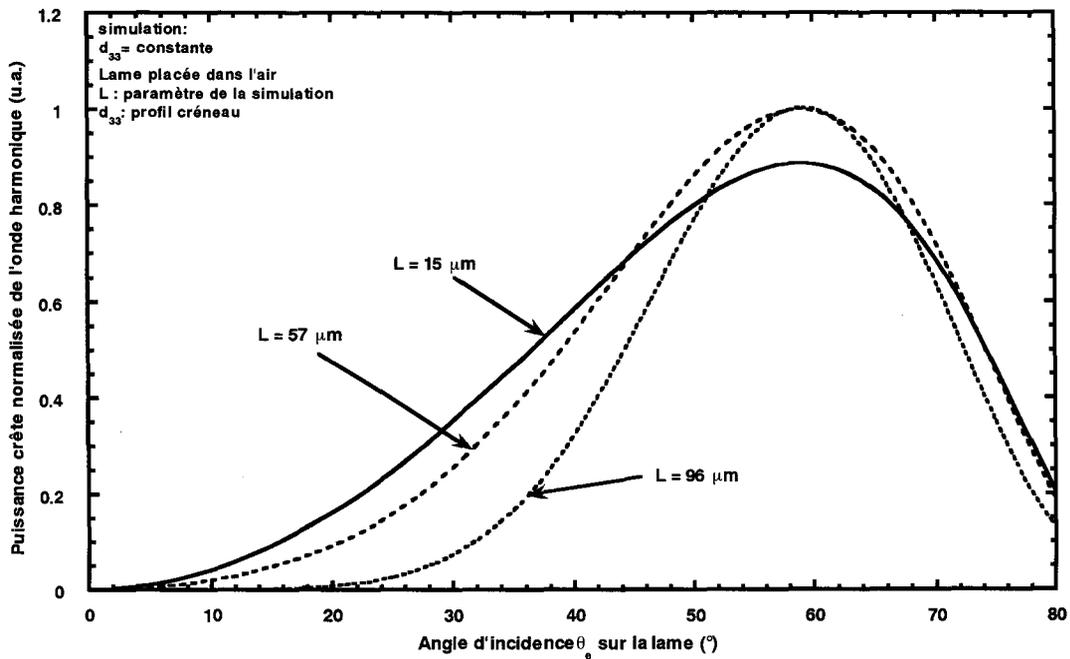
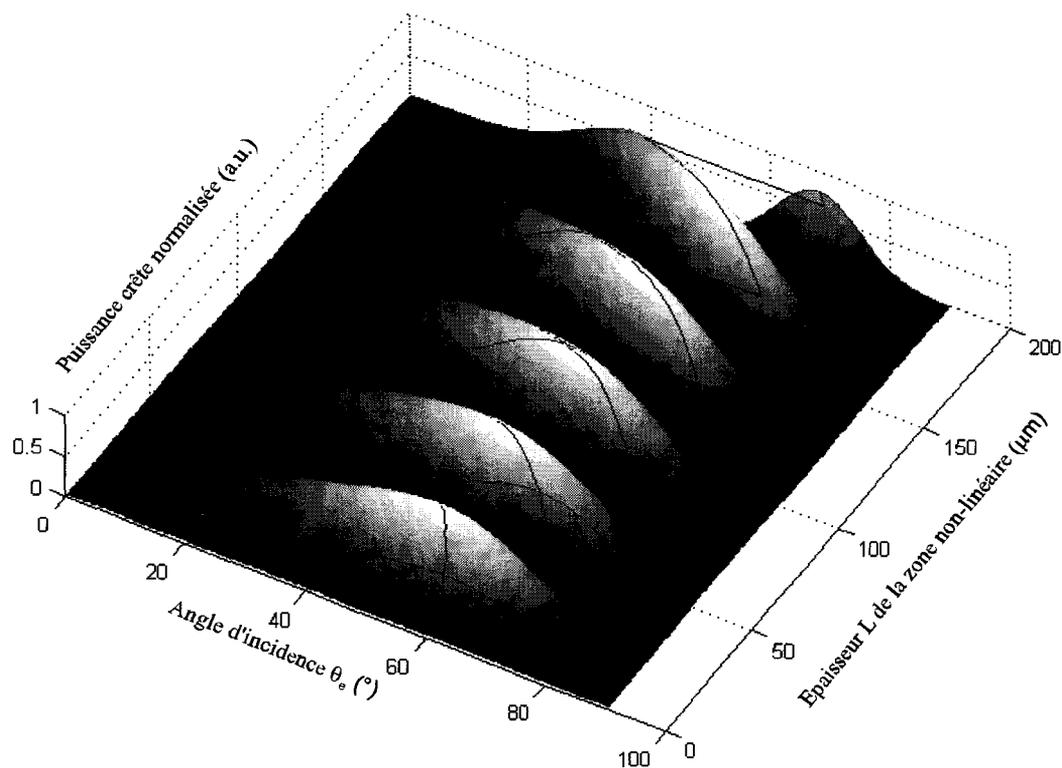


Figure 3.12b ; Evolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$ . Le paramètre de la simulation est l'épaisseur  $L$  de la couche anodique.  $L$  a été choisi de telle façon que les positions angulaires du maximum soient égales.



**Figure 3.13 :** Représentation de l'évolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence sur le matériau. La longueur  $L$  varie de 1 à 200  $\mu\text{m}$ .

Lorsque les maxima (dont la position angulaire est déduite de la relation (3.28)) sont situés à des positions angulaires supérieures à cette limite, la courbe théorique ne possède qu'un seul maximum qui est situé à un angle externe  $\theta_e$  égal à environ  $60^\circ$ .

L'évolution de l'allure des franges théoriques en fonction de l'épaisseur de la couche non-linéaire (supposée uniforme) est visualisée sur les figures (3.12) et (3.13) pour une épaisseur comprise entre 1 et 200  $\mu\text{m}$ .

La courbe de couleur bleue tracée sur la figure (3.13) marque la position angulaire du maximum de la puissance harmonique. Cette position évolue en fonction de l'épaisseur de la couche non-linéaire.

### **B.II.1.2 Incertitudes sur la détermination de la valeur de l'épaisseur polarisée L ainsi que sur la valeur de la composante $d_{33}$ du tenseur non-linéaire [d].**

#### B.II.1.2.a Incertitude sur la détermination de L.

Les évolutions de la puissance crête normalisée de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur la lame sont représentées sur la figure (3.12b) pour différentes valeurs de L. L a été choisi de telle façon que les positions angulaires du maximum de puissance soient égales. L'examen de cette figure montre que les profils des franges de Maker sont assez peu différents pour ces épaisseurs L particulières. On peut toutefois remarquer que la largeur à mi-hauteur de la frange diminue lorsque L augmente. Il apparaît cependant que l'aspect général des courbes  $P^{2\omega} = f(\theta_e)$  ne permet pas de lever totalement l'ambiguïté sur l'indétermination de L. Dans la suite, nous présentons une méthode expérimentale qui permet de nous affranchir de l'indétermination sur l'ordre de grandeur de la valeur de L. Dans les calculs présentés dans ce paragraphe, nous supposons que L est inférieure à 35  $\mu\text{m}$ . En effet, les résultats expérimentaux montrent que l'épaisseur L de la couche « non-linéaire » est en général inférieure à cette valeur [Myers 91] [Le Calvez 97-1].

Les erreurs de mesure de la position du maximum angulaire de la frange de Maker introduisent une incertitude sur la détermination de l'épaisseur. Les causes majeures de ces erreurs sont liées d'une part à la valeur finie du pas d'échantillonnage des points de mesure et d'autre part à l'estimation de la position angulaire du maximum de la puissance harmonique. Le pas est en général fixé à  $0.2^\circ$  afin de permettre une acquisition dans un temps raisonnable. L'erreur sur l'estimation de la position angulaire du maximum dépend fortement du rapport signal sur bruit. Typiquement, cette erreur peut être estimée à  $1^\circ$ .

La courbe en trait noir sur la figure (3.14) représente l'évolution de la position angulaire du premier maximum lorsque l'épaisseur L est inférieure à 35  $\mu\text{m}$ . La variation de la position angulaire du maximum est très faible en fonction de l'épaisseur L lorsque cette dernière est inférieure à 10  $\mu\text{m}$ .

Appelons  $\Delta L$  l'incertitude sur la détermination de l'épaisseur qui résulte de l'incertitude  $\Delta\alpha$  sur la mesure de la position angulaire du maximum de la frange.  $\Delta L$  peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\Delta L = \left| \frac{1}{\frac{\partial \alpha_{\max}(L)}{\partial L}} \right| \cdot \Delta\alpha \quad (3.47)$$

où  $\alpha_{\max}$  représente la position angulaire du maximum d'intensité en fonction de l'épaisseur  $L$  de la couche non-linéaire.

L'évolution de l'incertitude  $\Delta L$  sur la détermination de  $L$  est représentée en fonction de  $L$  sur la figure (3.14). Le calcul a été effectué en choisissant  $\Delta\alpha = 1^\circ$  et en supposant que l'épaisseur  $L$  est comprise entre 0 et 35  $\mu\text{m}$ . Le calcul de la dérivée partielle a été obtenu numériquement à partir de la fonction représentant l'évolution de la position angulaire  $\alpha_{\max}$  du maximum d'intensité en fonction de l'épaisseur  $L$ .

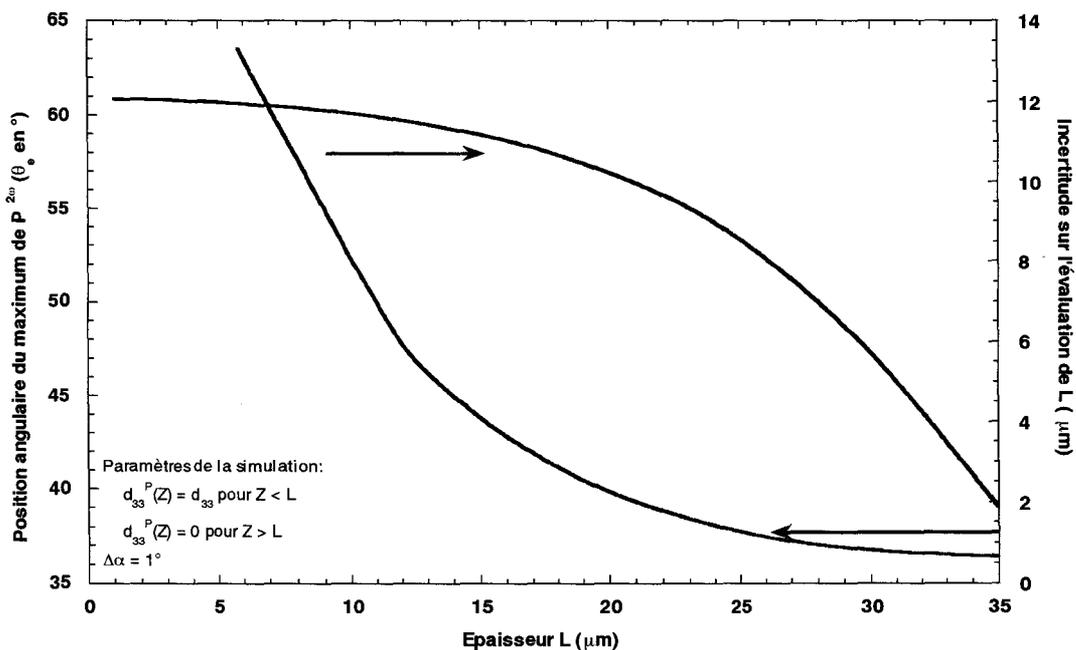


Figure 3.14 : Evolution de la position angulaire du premier maximum d'intensité en fonction de l'épaisseur  $L$  de la couche non-linéaire (noir). L'incertitude sur l'évaluation de l'épaisseur est également représentée (bleu).

Notons que si l'épaisseur est inférieure à  $10\ \mu\text{m}$  (figure 3.14), sa valeur numérique précise ne peut être déterminée à partir de la position angulaire du maximum. La mesure de la puissance harmonique crête (relation (3.44)) permet toutefois, dans ce cas, de déterminer le produit ( $d_{33}L$ ).

#### B.II.1.2.b Incertitude sur la détermination de la valeur de $d_{33}$ .

Si nous admettons que la valeur de l'épaisseur  $L$  est déterminée de façon significative à partir de la position angulaire du maximum, l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux se déduit de la mesure de la puissance crête du maximum (relation (3.44)). L'incertitude sur la détermination de  $d_{33}$  dépend de l'incertitude  $\Delta L$  ainsi que du rapport signal sur bruit.

#### B.II.2 Evolution de la puissance crête harmonique en fonction de l'angle d'incidence lorsque l'échantillon est accolé à deux lentilles hémisphériques.

Dans le cas où le faisceau pompe est incident directement sur la lame à faces parallèles, le facteur  $T(\theta)$  diminue lorsque l'angle d'incidence du faisceau pompe sur la lame augmente. De plus, en pratique, l'exploration angulaire est limitée à des angles internes  $\theta$  inférieurs à l'angle limite  $43^\circ$ . L'exactitude des résultats se trouve considérablement réduite par cette limitation. Il peut même subsister une indétermination sur l'ordre de grandeur de  $L$ . Nous avons donc imaginé et mis en œuvre un montage optique original permettant de s'affranchir de cet inconvénient. Un schéma de ce dispositif est présenté sur la figure (3.15).

Le dispositif est constitué de deux lentilles hémisphériques (BK7, indice de réfraction sensiblement égal à 1.5 pour la longueur d'onde de l'onde de pompe) accolées de chaque côté de l'échantillon. Le contact entre l'échantillon et les lentilles est réalisé grâce à un liquide adaptateur d'indice qui permet de supprimer les effets d'interfaces (xylène haute pureté). L'axe de rotation du système est contenu dans le plan de la face plane de la première lentille.

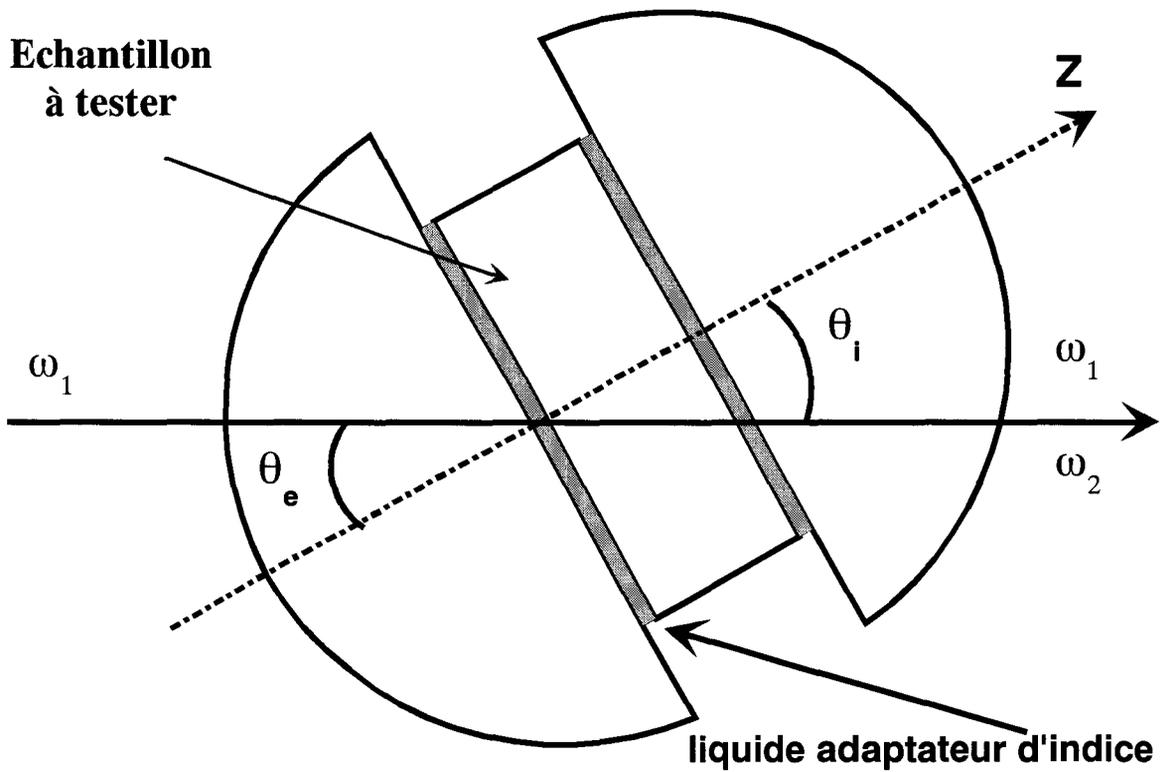


Figure 3.15 : Schéma du système optique. Les épaisseurs de l'échantillon ainsi que du liquide adaptateur d'indice ne sont pas représentées à l'échelle. La déviation des rayons émergents n'est pas représentée, car très faible.

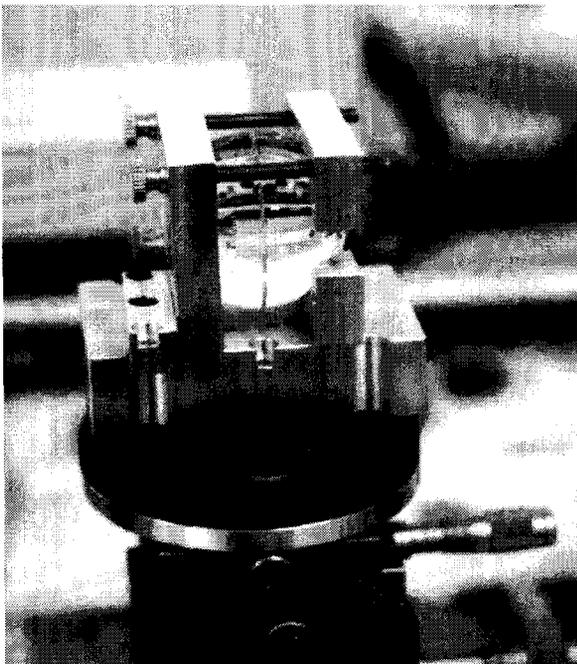


Figure 3.16a : Support et lentilles hémisphériques (de profil).

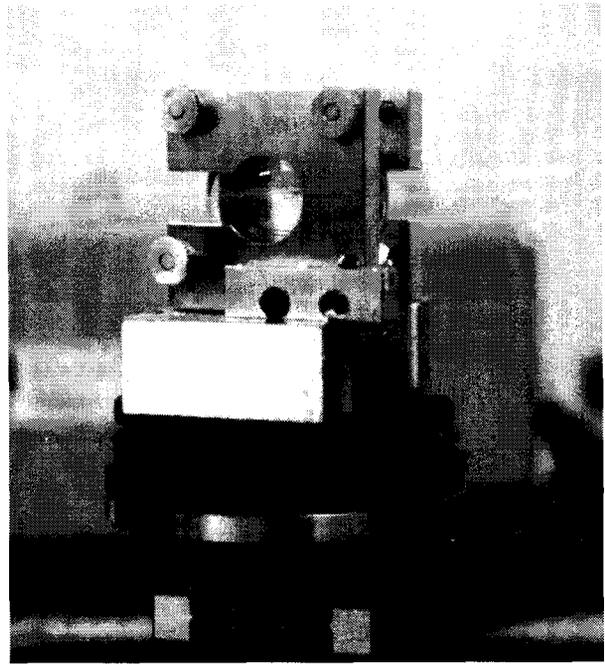


Figure 3.16b : Support et lentilles hémisphériques (de face).

Ce système, mis au point récemment, est encore en cours d'évaluation. Un exemple de franges de Maker obtenues grâce à ce dispositif est présenté dans la troisième partie de ce chapitre.

Le principal avantage procuré par ce montage réside dans le fait que l'angle interne de propagation des faisceaux dans la lame est sensiblement égal à l'angle d'incidence du faisceau laser sur la lame. De plus, le faisceau de pompe est dirigé selon la normale à la surface de la première demi-sphère, ce qui limite les pertes de Fresnel. La figure (3.17) montre l'évolution de l'angle interne en fonction de l'angle d'incidence défini en référence à la normale aux faces planes des lentilles hémisphériques. La seconde demi-sphère permet d'éviter la réflexion totale de l'onde harmonique générée dans la lame de verre à la surface arrière de celle-ci.

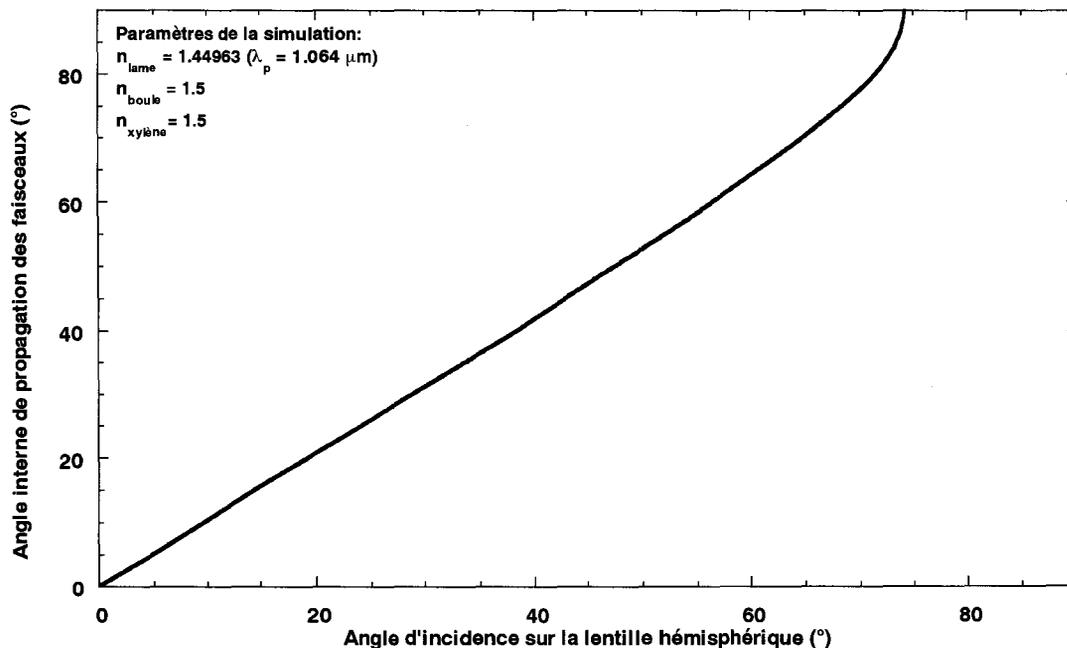


Figure 3.17 : Evolution de l'angle de propagation des faisceaux dans la lame en fonction de l'angle d'incidence du faisceau de pompe sur la lame (référence : normale aux faces planes des lentilles hémisphériques).

Ainsi, cette configuration permet d'atteindre des angles internes proches de  $90^\circ$ , si bien qu'il devient possible d'obtenir les premiers maxima et minima « réels » de la puissance harmonique. Elle permet de ce fait d'atteindre une précision plus importante sur la détermination de l'épaisseur  $L$  de la couche non-linéaire créée par polarisation.

L'évolution de l'angle d'incidence sur la lame  $\theta_e$  (du faisceau pompe) correspondant au premier maximum de la puissance harmonique est représentée sur la figure (3.18) en fonction de L.

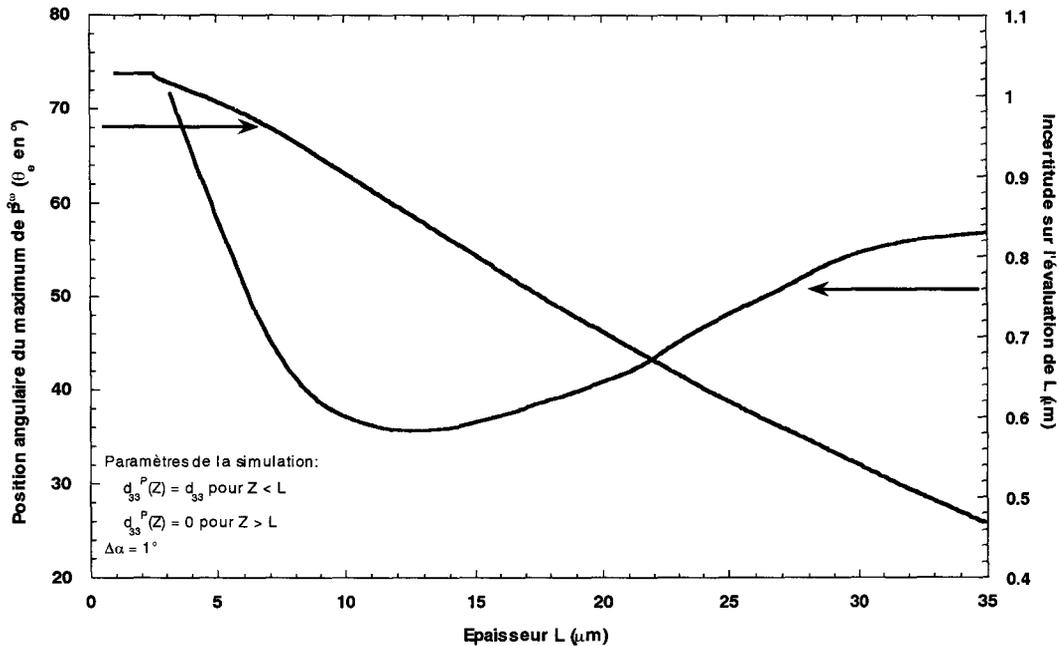


Figure 3.18 : Evolution de la position angulaire du premier maximum d'intensité en fonction de l'épaisseur L de la couche non-linéaire (noir). L'incertitude sur l'évaluation de l'épaisseur est également représentée (bleu).

L'examen de cette courbe montre que l'évolution de la position du premier maximum en fonction de l'épaisseur L est assez linéaire lorsque L est comprise entre 3 μm et 35 μm. L'incertitude relative à la détermination de L est représentée sur la courbe bleue. Elle a été calculée grâce à l'expression (3.47) en fixant également l'incertitude  $\Delta\alpha$  à 1°.

Sur cette figure, nous pouvons remarquer que l'incertitude  $\Delta L$  reste toujours inférieure à 1 μm lorsque l'épaisseur L est supérieure à 3 μm. Le montage permet en outre d'obtenir une meilleure précision sur la détermination de la susceptibilité non-linéaire  $d_{33}$  puisque l'incertitude sur l'épaisseur L reste plus petite que dans le cas où la lame est placée dans l'air et ceci en particulier lorsque l'épaisseur L est inférieure à 10 μm.

## C. Création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres en silice amorphe par chauffage et application d'un champ électrostatique : polarisation thermique.

Dans cette partie, nous décrivons la mise en œuvre de la méthode de polarisation thermique dans deux verres massifs commerciaux en silice amorphe ainsi que dans des verres germanosilicates. L'objectif de notre étude est double : d'une part, nous nous intéressons à **l'influence de la composition** du verre sur l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée par polarisation thermique. D'autre part, nous abordons le problème de la **localisation spatiale de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$**  créée dans ces matériaux. La connaissance de cette information peut permettre par exemple d'optimiser les caractéristiques optogéométriques des fibres optiques afin d'obtenir une valeur maximale de l'intégrale de recouvrement entre l'onde optique se propageant dans le cœur de la fibre et la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

Dans la première partie du paragraphe C, le dispositif expérimental mis au point pour réaliser la polarisation thermique est décrit. Les différents paramètres expérimentaux influençant la valeur de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée sont ensuite présentés. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'influence du contact entre les électrodes et l'échantillon.

La seconde partie est consacrée à l'étude de la création d'une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  dans des lames à faces parallèles fabriquées en Infrasil<sup>TM</sup> 301 et en Suprasil<sup>TM</sup> I. Le paramètre de l'étude est constitué par la tension appliquée aux bornes des électrodes durant la polarisation thermique. A partir de l'évolution de la puissance de l'onde harmonique générée dans le matériau en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser de pompe, nous étudions également la répartition spatiale de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  le long d'un axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Dans la dernière partie, nous présentons les résultats relatifs à la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres germanosilicates.

### C.I Présentation du dispositif expérimental et du protocole permettant d'appliquer un champ électrostatique tout en portant l'échantillon à température élevée. Polarisation thermique.

L'échantillon est constitué par une lame de verre à faces parallèles. Le dispositif expérimental permettant d'appliquer un champ électrique statique sur l'échantillon est représenté de façon schématique sur la figure (3.19) :

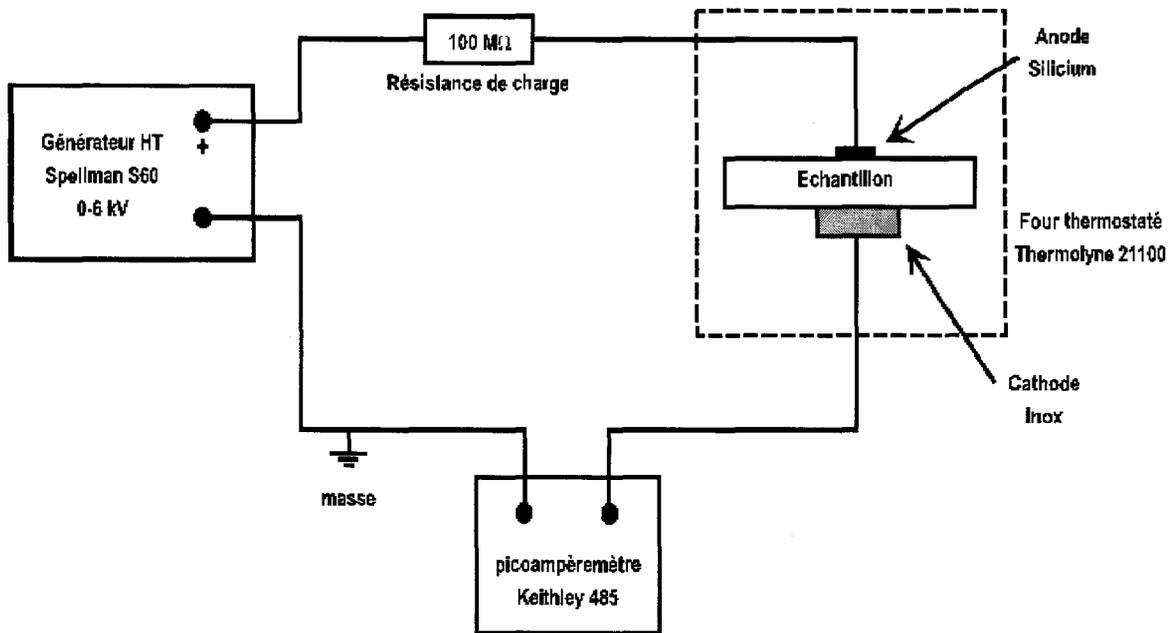


Figure 3.19 : Schéma du dispositif expérimental permettant de polariser thermiquement un verre de silice.

Il comporte une alimentation haute tension (Spellman S60) capable de fournir une différence de potentiel continue de 0 à 6 kV. Un picoampèremètre (Keithkey 485), monté en série, permet la lecture de l'intensité du courant qui traverse le circuit pendant l'opération de polarisation du matériau.

L'échantillon à traiter est placé entre deux électrodes qui permettent de le soumettre à un fort champ électrostatique. Avant de placer la lame entre les électrodes, il est nécessaire de prendre quelques précautions. En effet, l'état de surface de la lame et des électrodes constitue un paramètre important qui conditionne l'homogénéité de la susceptibilité non-linéaire créée dans le matériau. La lame ainsi que les électrodes sont, tout d'abord, nettoyées dans une cuve à ultrasons remplie d'acétone ultra-pur.

L'électrode reliée au pôle positif (ou anode) est constituée d'un substrat de silicium d'épaisseur 1 mm et de surface 25 mm<sup>2</sup> (5×5). L'électrode négative est quant à elle formée soit par un disque d'acier inoxydable de 10 mm de diamètre poli de façon à obtenir un état de surface correct soit par une plaque de silicium identique à l'anode. L'expérience montre qu'il est ainsi possible d'obtenir une répartition spatiale de la susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  homogène (voir paragraphe suivant). Une lamelle métallique jouant le rôle d'un ressort permet d'exercer une faible pression sur l'électrode de silicium afin d'assurer un bon contact entre les électrodes et l'échantillon. Cette lamelle est reliée à un générateur de tension par l'intermédiaire d'un câble et d'une résistance de charge de 100 M $\Omega$  placée en série. Cette résistance permet de limiter le courant à quelques  $\mu$ A dans le cas où une décharge se produirait lors de l'application de la haute tension (claquage dans l'air entre les deux électrodes).

L'ensemble électrodes-échantillon est introduit dans un four thermostaté à l'aide d'un chariot mobile en translation. Le four (Thermolyne Tubefurnace 21100) permet de porter la lame à une température de l'ordre de 290 ° C. La précision sur l'estimation de cette mesure est égale à 2-3 degrés.

Le protocole expérimental de la polarisation thermique est semblable à celui décrit dans l'expérience originale exposée au paragraphe II.2.2.1 [Myers 91] :

**-Chauffage** de l'ensemble électrodes-échantillon à une température égale à 290 °C

**-Application de la haute tension** entre les électrodes lorsque la température de chauffage est atteinte. La tension ainsi appliquée est fixée à une valeur comprise entre **500 V et 6 kV**.

-Après **90 minutes**, le chauffage est arrêté mais la haute tension reste appliquée jusqu'à ce que la température de l'ensemble échantillon-électrodes se stabilise à température ambiante (durée de refroidissement estimée à environ 5 minutes).

-La tension est ensuite arrêtée.

Une fois l'opération de polarisation thermique achevée, l'emplacement des électrodes est repéré grâce à un marquage réalisé à l'aide d'une pointe en diamant. Ces marques gravées servent également à repérer la face de l'échantillon qui a été en contact avec l'anode.

### **C.II Paramètres expérimentaux intervenant dans la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par polarisation thermique.**

L'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée par polarisation thermique ainsi que sa localisation sont fonction de différents paramètres :

- **Nature du matériau** : La composition chimique du verre étudié et en particulier la concentration des différentes impuretés qu'il contient est un facteur important. Le modèle de conduction ionique présenté dans le chapitre II montre par exemple que l'épaisseur de la couche chargée négativement (couche anodique, responsable de l'écrantage du champ électrique appliqué sur le matériau) est fonction de la concentration en porteurs de charges positives initialement présents dans le matériau. Si l'on fait l'hypothèse que cette couche est responsable de la création du  $\chi^{(2)}$ , la composition chimique du verre joue un rôle important sur la localisation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée.

- **Température de polarisation** : La température constitue un paramètre de la cinétique de la création du  $\chi^{(2)}$  par polarisation thermique. En effet, la mobilité  $\mu^+$  des porteurs de charge positive est fonction de la température selon une loi arrhénienne lorsque celle-ci est inférieure à la température de transition vitreuse [Elliott]. La vitesse de formation des couches anodiques et cathodiques, prédites par le modèle de conduction ionique, est donc fonction de la température. En estimant l'énergie d'activation de l'ion sodium  $\text{Na}^+$  (porteur de charge majoritaire dans ce matériau) dans la matrice vitreuse en fonction de la température, A. Le Calvez et al. ont évalué la durée d'expérience nécessaire pour atteindre l'état stationnaire. Cette durée passe de 1 minute à 15000 ans lorsque la température de polarisation décroît de 300°C à température ambiante [Le Calvez 97-2]. Par ailleurs, R.A. Myers et al. ont montré

expérimentalement qu'il existe une plage de température ( $210^{\circ}\text{C} < T < 350^{\circ}\text{C}$ ) dans laquelle une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est créée [Myers 91].

Dans ce mémoire, nous ne présentons pas d'études sur l'influence de la température de polarisation sur l'amplitude de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée. Nous avons choisi de fixer ce paramètre. Cependant, des études préliminaires réalisées au laboratoire ont permis de montrer qu'il existe un intervalle de température ( $270^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ ) pour lequel la valeur du  $\chi^{(2)}$  créé est relativement constante et optimale [Pottier]. En s'appuyant sur ces résultats, nous avons donc choisi de fixer la température à  $290^{\circ}\text{C}$  (valeur située dans l'intervalle de température pour laquelle  $\chi^{(2)}$  est optimale).

- **Durée de polarisation** : La durée de la polarisation thermique influe également sur l'amplitude des non-linéarités créées dans le verre. Ce paramètre est relié au paramètre précédent. Des études préliminaires ont également été menées au laboratoire [Pottier]. Il ressort de ces études que la susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  atteint une valeur maximale lorsque la durée de polarisation est supérieure à 40 minutes. Ce résultat a été obtenu dans un verre de Suprasil<sup>TM</sup> I d'épaisseur égale à 1 mm. Nous avons donc choisi de fixer la durée à 90 minutes, valeur qui est suffisamment longue pour atteindre l'état stationnaire.

- **Tension** : La tension constitue le paramètre de notre étude. Selon le modèle de migration de charges présenté précédemment au chapitre II, elle détermine l'épaisseur de la couche non-linéaire (relation 2.33).

- **Autres paramètres** : L'amplitude de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée semble également être fonction d'autres paramètres. Par exemple, le taux d'hydrométrie de l'atmosphère peut avoir des conséquences sur la formation de la couche anodique (voir chapitre II). En effet, il a été montré par Hetherington et al. que des protons peuvent être injectés dans le matériau lors de la polarisation de verre [Hetherington 65]. Selon ces auteurs, les protons proviennent probablement de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère. Des expériences présentées dans la suite montrent qu'il est nécessaire de tenir compte également de la nature et de l'état de surface des électrodes

**C.III Etude de la polarisation thermique dans des verres commerciaux. Caractérisation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le verre grâce à l'expérience de franges de Maker.**

Nous avons présenté dans le chapitre II un modèle de conduction ionique permettant de rendre compte de l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  dans un verre de silice polarisé. Le modèle montre qu'une couche chargée négativement apparaît près de la surface qui a été en contact avec l'électrode reliée au pôle positif du générateur de tension. L'épaisseur de cette couche est en particulier fonction de la concentration initiale en cations susceptibles de se mouvoir sous l'action d'un champ électrique. Afin de déterminer si l'épaisseur de la zone dans laquelle la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée est effectivement reliée à la concentration initiale en cations, nous avons choisi d'utiliser deux types de verre de silice: un verre à haute pureté (Suprasil<sup>TM</sup> I) et un verre de qualité standard (Infrasil<sup>TM</sup> 301). La composition de ces deux verres de silice est indiquée dans le tableau suivant.

Impuretés	Suprasil <sup>TM</sup> I ppm ( $\mu\text{g/g}$ )	Infrasil <sup>TM</sup> 301 ppm ( $\mu\text{g/g}$ )
Al	05 ( $1.6 \cdot 10^{15}$ atomes/cm <sup>3</sup> )	20
Ca	0.05	1
Cr	0.005	0.1
Cu	0.01	0.1
Fe	0.02	0.8
K	0.01	0.8
Li	0.01	1
Mg	0.005	0.1
Na	05 ( $1.6 \cdot 10^{15}$ atomes/cm <sup>3</sup> )	1
Ti	0.05	1
OH*	$\leq 1000$	$\leq 8$

Tableau 3.3

La méthodologie utilisée consiste à déterminer l'évolution de la valeur de la composante  $d_{33}^P(Z)$  du tenseur  $[d]$  en fonction de la profondeur Z dans le matériau. A cet effet, nous avons choisi d'étudier le profil des franges de Maker obtenu grâce au montage présenté dans la partie B de ce chapitre.

\* Le groupement -OH est souvent considéré comme lié à la matrice vitreuse. Par conséquent, nous considérons que ce groupement ne peut pas migrer sous l'action d'un champ électrique aux températures considérées.

L'évolution de la puissance de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  sur le matériau permet en effet d'obtenir des informations sur  $d_{33}^P(Z)$  grâce à la relation (3.45). En réalité, le problème d'inversion qui se pose à nous consiste à déterminer  $d_{33}^P(Z)$  à partir de  $f(\theta)$  \*\*. Ces quantités sont liées approximativement par une transformation du type transformation de Fourier. En fait, la mesure de la puissance optique ne fournit que le module de l'expression intégrale, si bien que la phase de l'intégrale n'est pas déterminée. Le théorème de conjugaison de Fourier ne permet donc pas de résoudre de façon univoque le problème d'inversion. Devant cette situation, nous avons choisi d'utiliser une méthode empirique d'essais successifs. Cette méthode consiste à poser à priori différentes lois d'évolution de  $d_{33}^P(Z)$  en fonction de Z et à choisir parmi ces fonctions celle qui conduit à une courbe théorique, représentant l'évolution de la puissance crête de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence, qui se rapproche le plus de la réalité expérimentale.

### **C.III.1 Expériences préliminaires destinées à définir les conditions expérimentales.**

#### **C.III.1.1 Influence du contact électrode-surface de l'échantillon.**

La qualité du contact électrode-échantillon présente une grande importance sur l'uniformité spatiale de l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le verre par polarisation thermique. Il s'agit donc d'un paramètre critique sur le plan expérimental car il s'avère nécessaire d'obtenir une bonne homogénéité spatiale des non-linéarités créées afin de pouvoir effectuer des comparaisons significatives lorsqu'un autre paramètre de l'expérience est modifié.

Ainsi, A. Liu et al. ont les premiers signalé l'importance que revêt l'état de surface des électrodes [Liu 94]. A cet effet, ces auteurs ont utilisé trois types d'électrode : des électrodes massives en aluminium dont la surface a été usinée, des électrodes massives en acier inoxydable dont la surface a été usinée puis polie (polissage de

---


$$** f(\theta) = \left| \int_0^l dZ \cdot d_{33}^P(Z) \cdot e^{i \frac{\Delta k \cdot Z}{\cos(\theta)}} \right|$$

qualité optique) et enfin un dépôt d'une couche d'aluminium sur la surface de l'échantillon jouant le rôle d'électrodes.

L'estimation de l'uniformité spatiale du  $\chi^{(2)}$  a été effectuée de la façon suivante : Un échantillon d'un même verre de silice a été placé entre chacun de ces types d'électrodes afin d'être soumis à une polarisation thermique réalisée dans des conditions expérimentales fixées.

Après polarisation, les électrodes ont été enlevées et les échantillons éclairés par un faisceau issu d'un laser Nd:YAG sous une incidence fixée à 40 °. L'intensité de l'onde harmonique a alors été relevée en fonction de la position du faisceau laser sur l'échantillon. Ces auteurs ont montré que seules les deux derniers types d'électrodes donnent une répartition spatiale relativement homogène de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le matériau.

Les expériences effectuées au laboratoire ont confirmé ce résultat. Les courbes des figures (3.20) à (3.22) représentent l'évolution de la puissance crête de l'onde doublée en fonction de la position du laser de pompe sur la surface de l'échantillon. Ces courbes ont été obtenues en orientant les échantillons de verre en Suprasil<sup>TM</sup> I de telle façon que l'angle d'incidence du faisceau de pompe soit égal à 60 °. La direction de polarisation de l'onde de pompe est **p**. La nature des cathodes utilisées est indiquée sur les figures. Dans les trois cas, l'anode est en silicium.

La figure (3.20) représente l'évolution de l'intensité de l'onde harmonique générée dans une lame de Suprasil<sup>TM</sup> I qui a été polarisée à l'aide d'une cathode en inox. Cette cathode présentait des rayures visibles à l'œil (la profondeur des rayures était typiquement de l'ordre d'une centaine de  $\mu\text{m}$ ). La position de l'anode est précisée par une double flèche. L'examen de cette courbe montre que l'intensité de l'onde harmonique évolue significativement (d'un facteur 6) lorsque l'on translate l'échantillon. Cette variation a été attribuée au manque de planéité de la surface de l'électrode d'inox.

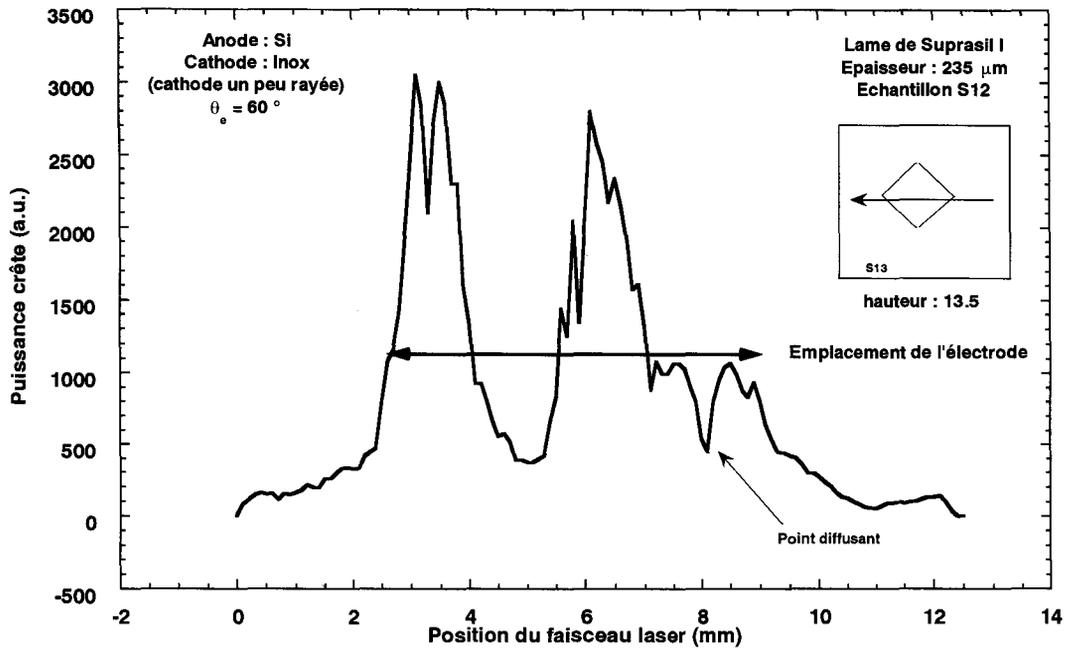


Figure 3.20 : Evolution de l'intensité de l'onde harmonique en fonction de la position du faisceau laser de pompe sur l'échantillon. La cathode est en inox et présente quelques rayures visibles à l'œil (profondeur des rayures de l'ordre d'une centaine de micromètres probablement). Les points diffusants correspondent à des rayures de la surface de la lame de verre.

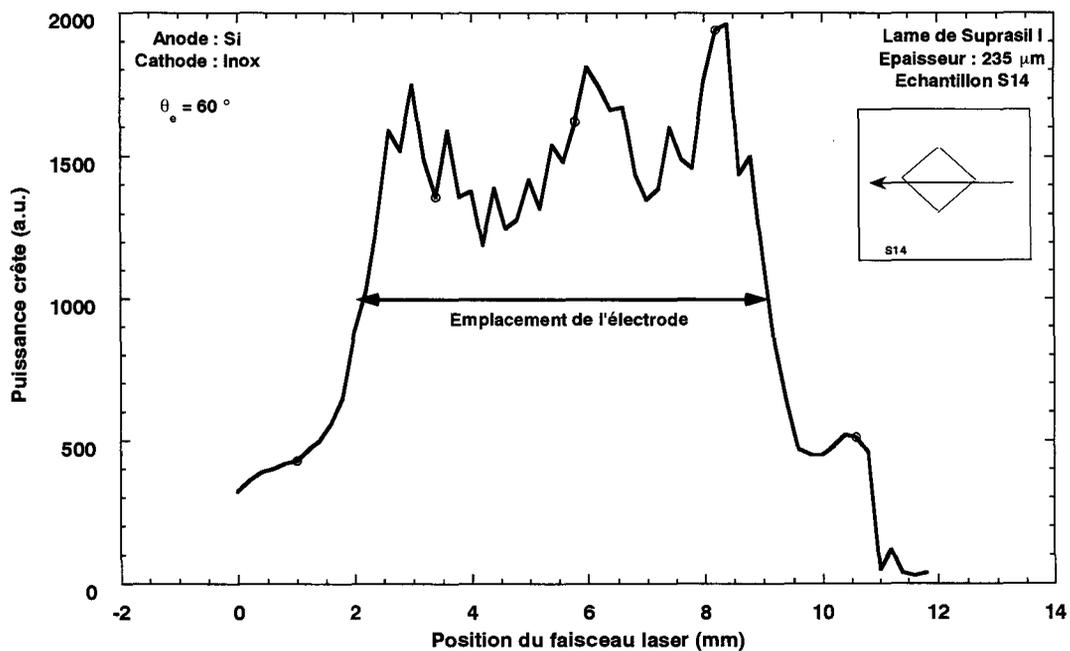


Figure 3.21 : Evolution de l'intensité de l'onde doublée en fonction de la position du laser dans la zone de recouvrement des électrodes dans un verre de Suprasil<sup>TM</sup> I. La cathode est en inox.

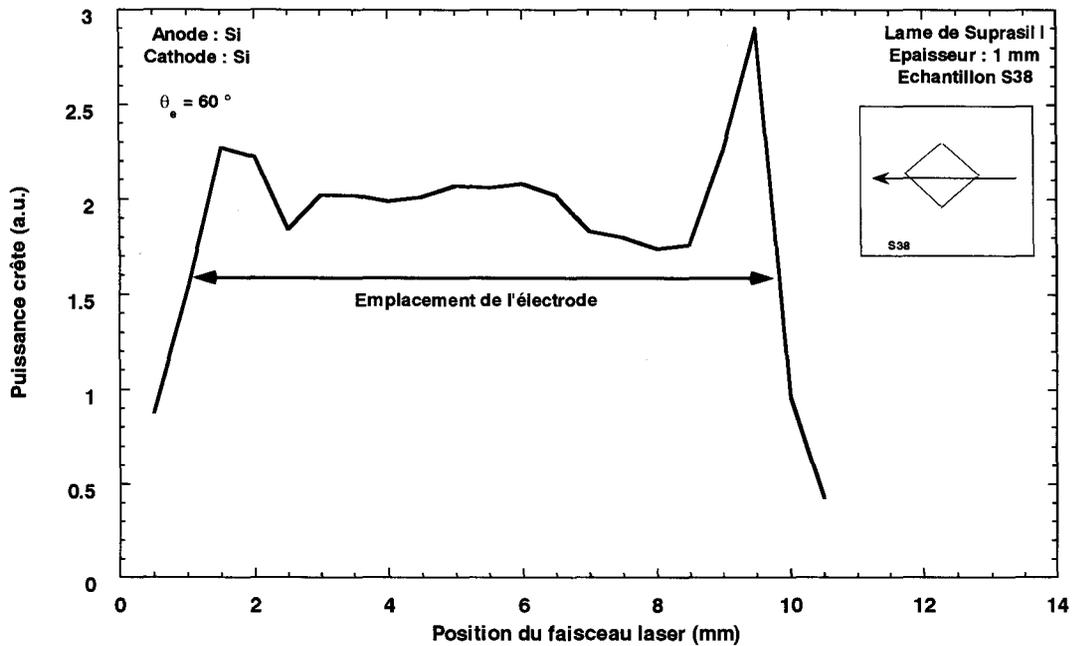


Figure 3.22 : Evolution de l'intensité de l'onde doublée en fonction de la position du laser dans la zone de recouvrement des électrodes dans un verre de Suprasil<sup>TM</sup> I. La cathode est en silicium. Les points diffusants correspondent à des rayures de la surface de la lame de verre.

La figure (3.21) représente la cartographie d'une lame identique (Suprasil<sup>TM</sup> I). L'anode a été placée à un endroit où la surface de l'électrode d'inox ne présentait aucune anomalie visible à l'œil. Les variations de l'intensité de l'harmonique deux en fonction de la position du spot du faisceau pompe sont dans ce cas beaucoup plus faibles.

L'utilisation d'une électrode d'inox présente plusieurs inconvénients. En effet, son état de surface se dégrade naturellement en raison des chauffages répétés à 290°C et des frottements qui résultent de son contact avec les lames. Afin d'obtenir un état de surface convenable, il est donc nécessaire de la polir régulièrement. Cette électrode a donc été remplacée par la suite par une électrode en silicium (identique à celle jouant le rôle d'anode). La surface de ce type d'électrode se dégrade beaucoup moins rapidement. De plus, la qualité de l'état de surface d'une telle électrode est meilleure puisque l'électrode est obtenue par clivage selon un plan réticulaire du matériau. La cartographie de la puissance de l'onde harmonique obtenue dans un verre de Suprasil<sup>TM</sup> I polarisé en utilisant deux électrodes de silicium est représentée sur la figure (3.22). A l'exception des points diffusants qui correspondent à des rayures apparentes à la surface du verre de silice, l'uniformité de la répartition

spatiale des non-linéarités créées dans le verre est sensiblement améliorée en comparaison des résultats présentés sur les figures (3.20) et (3.21).

### C.III.1.2 Etude de la reproductibilité de l'expérience de polarisation thermique d'un verre de silice. Cas d'un échantillon de Suprasil<sup>TM</sup> I.

Nous avons choisi d'étudier l'influence de la valeur de la tension appliquée entre les électrodes durant la polarisation thermique. Pour réaliser cette étude, il s'avère nécessaire de comparer les puissances optiques harmoniques générées dans des échantillons polarisés en utilisant différentes tensions. Puisque la puissance de l'onde harmonique est fonction quadratique de la puissance du laser de pompe (relation 3.44), il est nécessaire de fixer la puissance optique moyenne  $P_m$  de ce dernier ( $P_m=285 \pm 5$  mW,  $P_c = 1890$  W).

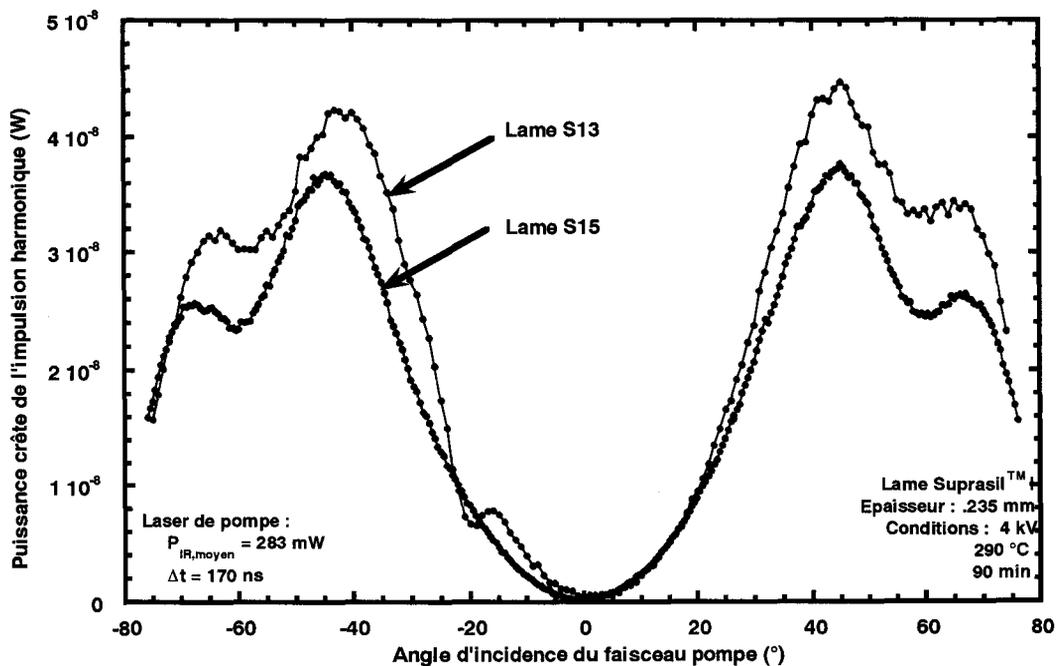


Figure 3.25 : Comparaison de la puissance optique des ondes harmoniques générées dans deux lames de Suprasil<sup>TM</sup> I d'épaisseur 235 µm polarisées dans les mêmes conditions (290 °C, 90 minutes, 4 kV).

La figure (3.25) représente l'évolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  pour deux échantillons polarisés

dans des conditions expérimentales en apparence identiques. Durant la polarisation thermique, les échantillons ont été soumis à une différence de potentiel de 4 kV.

On peut remarquer que la loi d'évolution de la puissance optique harmonique en fonction de l'angle d'incidence est similaire pour les deux échantillons. En particulier, les maxima sont situés à des positions angulaires sensiblement identiques. Cependant, les puissances optiques générées dans les deux lames diffèrent de 15 % environ. Comme l'indique la relation (3.44), cette différence se traduit par une **erreur relative de l'ordre de 8 % sur la valeur de la composante  $d_{33}^P$** .

### **C.III.1.3 Comparaison des puissances crêtes harmoniques générées dans des lames d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 et Suprasil<sup>TM</sup> I.**

Les courbes des figures (3.26) et (3.27) représentent l'évolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur la lame. Les échantillons ont été polarisés avec une tension de 5 kV pendant 90 minutes. La température de polarisation a été fixée à 290 °C. La nature du matériau constitue le paramètre de l'étude. La figure (3.26) est relative à un échantillon en Infrasil<sup>TM</sup> 301 alors que la figure (3.27) correspond au cas d'une lame de Suprasil<sup>TM</sup> I. L'épaisseur des deux lames est égale à 1 mm.

Il apparaît que l'allure de l'évolution de la puissance crête harmonique en fonction de  $\theta_e$  est significativement différente selon la nature de l'échantillon. Dans le cas d'une lame d'Infrasil<sup>TM</sup> 301, la puissance crête harmonique est monotone et croissante jusqu'à ce que l'angle  $\theta_e$  soit égal à 60° environ. La puissance optique chute ensuite rapidement de façon monotone à mesure que l'angle  $\theta_e$  est progressivement augmenté au delà de cette valeur. La puissance crête harmonique générée dans la lame de Suprasil<sup>TM</sup> I suit une évolution générale en moyenne semblable à celle décrite précédemment. Cependant, elle présente des variations rapides en raison de la présence d'une surmodulation. On remarque également que la puissance harmonique générée est environ un ordre de grandeur supérieure dans une lame d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 que dans une lame de Suprasil<sup>TM</sup> I (la puissance de l'onde pompe est identique dans les deux cas).

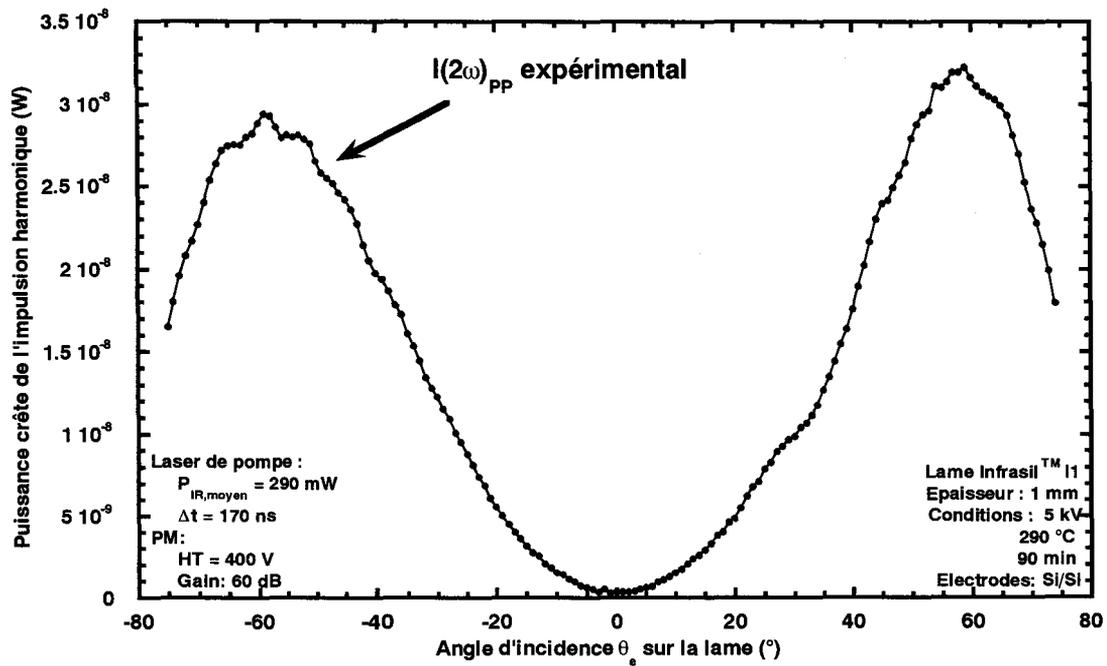


Figure 3.26 : Evolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  du faisceau pompe sur la lame. L'échantillon est une lame à faces parallèles d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 d'épaisseur égale à 1 mm.

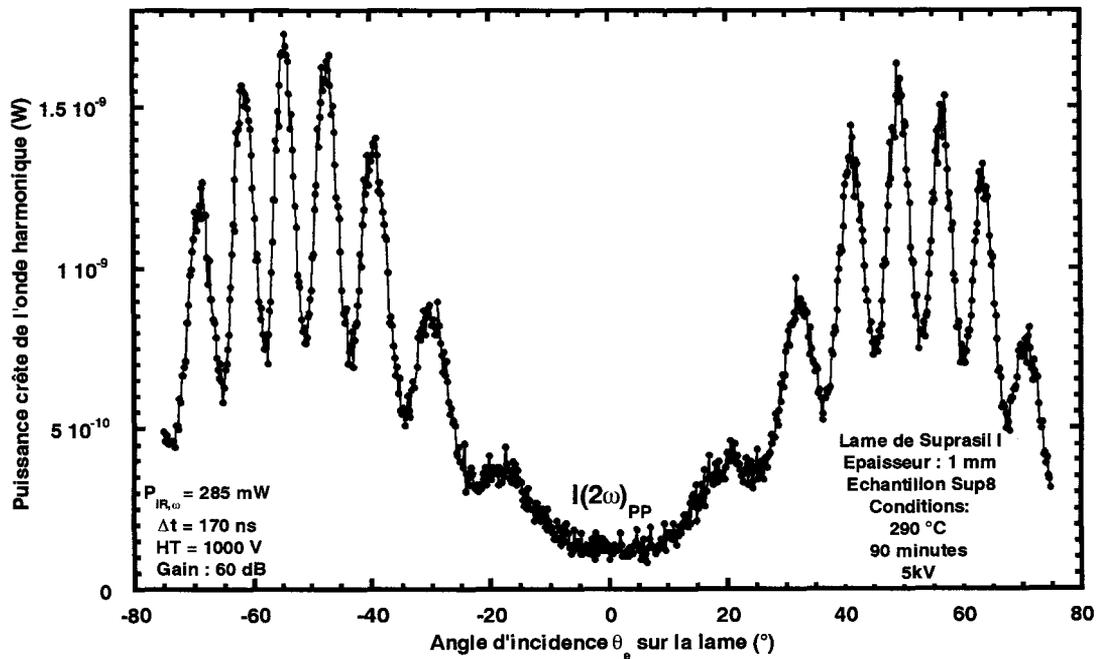


Figure 3.27 : Evolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  du faisceau pompe sur la lame. L'échantillon est une lame à faces parallèles de Suprasil<sup>TM</sup> I d'épaisseur égale à 1 mm.

La polarisation thermique de ces deux matériaux semble donc conduire à des résultats différents. Nous nous proposons donc de les étudier séparément.

### **C.III.2 Polarisation de lames de verre réalisées en Infrasil™ 301. Influence de la tension appliquée entre les électrodes durant la polarisation thermique.**

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des échantillons en verre Infrasil™ 301. La composition moyenne de ce verre est présentée dans le tableau (3.3). En particulier, il contient typiquement 4 ppm d'ions alcalins ou alcalino-terreux susceptibles de se mouvoir sous l'action d'un champ électrique externe (Na, Li, K, Ca) [Elliott] [Garcia 98]. La concentration des radicaux hydroxyles est inférieure à 8 ppm.

**La tension appliquée** durant le processus de polarisation thermique constitue le **paramètre de l'étude**. Avant de décrire le résultat des expériences, nous examinons dans quelle mesure les hypothèses de symétrie du tenseur  $\chi^{(2)}$  formulées dans le chapitre II se trouvent corroborées.

#### **C.III.2.1 Conséquence des propriétés de symétrie de la non-linéarité d'ordre deux créée dans un verre d'Infrasil™ 301. Evaluation du rapport $\chi_{33}/\chi_{31}$ .**

##### **C.III.2.1.a Conséquence des propriétés de symétrie de la non-linéarité d'ordre deux créée dans un verre d'Infrasil™ 301.**

Les propriétés de symétrie du tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux ont été établies dans le chapitre II (paragraphe IV.A.2) dans le cas d'un verre ayant subi une polarisation thermique. L'état de polarisation linéaire de l'onde harmonique générée dans le matériau est fixé par la symétrie de type  $\infty mm$  de ce tenseur.

Dans les tableaux (3.2) et (3.2bis) du paragraphe A.2, le coefficient  $d_{\text{eff}}$  a été calculé en fonction de l'angle de propagation  $\theta$  des faisceaux dans le matériau pour une onde de pompe de polarisation **s** ou **p**. Il apparaît que l'onde harmonique est toujours polarisée dans la direction **p**. Par ailleurs, le champ électrique appliqué lors de la polarisation du verre étant perpendiculaire au plan de la face d'entrée de la lame, la

courbe représentant l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  doit donc être symétrique par rapport à l'axe des ordonnées.

Nous nous proposons d'examiner si les propriétés énoncées ci-dessus se trouvent expérimentalement vérifiées et ainsi de contrôler la cohérence de l'hypothèse de symétrie  $\infty$ mm de la couche non-linéaire créée par la méthode de polarisation thermique.

L'étude a été réalisée sur des échantillons d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 fournie par la société Heraeus. Ils se présentent sous forme de disques à faces parallèles de 20 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Cette lame fait partie d'un lot de dix échantillons. La lame a été polarisée selon le protocole défini ci-dessus : une tension de 3 kV (ce qui correspond à un champ électrique de 3 V/ $\mu$ m) a été appliqué pendant 90 minutes sur l'échantillon porté à une température de 290 °C. Ensuite, l'échantillon a été retiré du four et le générateur de tension a été arrêté lorsque sa température a avoisiné la température ambiante.

La lame a ensuite été placée sur le porte-échantillon de la platine de rotation motorisée de l'expérience de frange de Maker décrite dans la partie B. La puissance crête de l'onde harmonique a été relevée (figure 3.28) en fonction de l'angle d'incidence du faisceau lorsque celui-ci est polarisé rectilignement selon les directions **s** ou **p**. Ces deux directions de polarisation ont été obtenues en faisant tourner la lame demi-onde d'un angle de 45° (sur la figure 3.28, les puissances crêtes sont indiquées en unité arbitraire).

L'observation des allures des courbes montre que celles-ci sont constituées de deux franges symétriques par rapport à l'origine  $\theta_e = 0$ . Cette observation est donc en accord avec les conclusions de notre approche théorique.

L'encart de la figure (3.28) présente à nouveau la puissance crête obtenue lorsque le laser de pompe est polarisé selon la direction **s**. L'échelle des ordonnées est dilatée de façon à faciliter l'observation. L'allure de cette courbe est similaire à celle obtenue lorsque la polarisation rectiligne du faisceau laser de pompe est **p**.

L'évolution de la puissance crête moyenne est donc dans les deux cas croissante jusqu'à un angle  $\theta_e$  égal à 60°. Ensuite, la puissance chute très rapidement. Cet effet est en grande partie lié à la décroissance de la valeur des coefficients de transmission en intensité de Fresnel pour les grands angles.

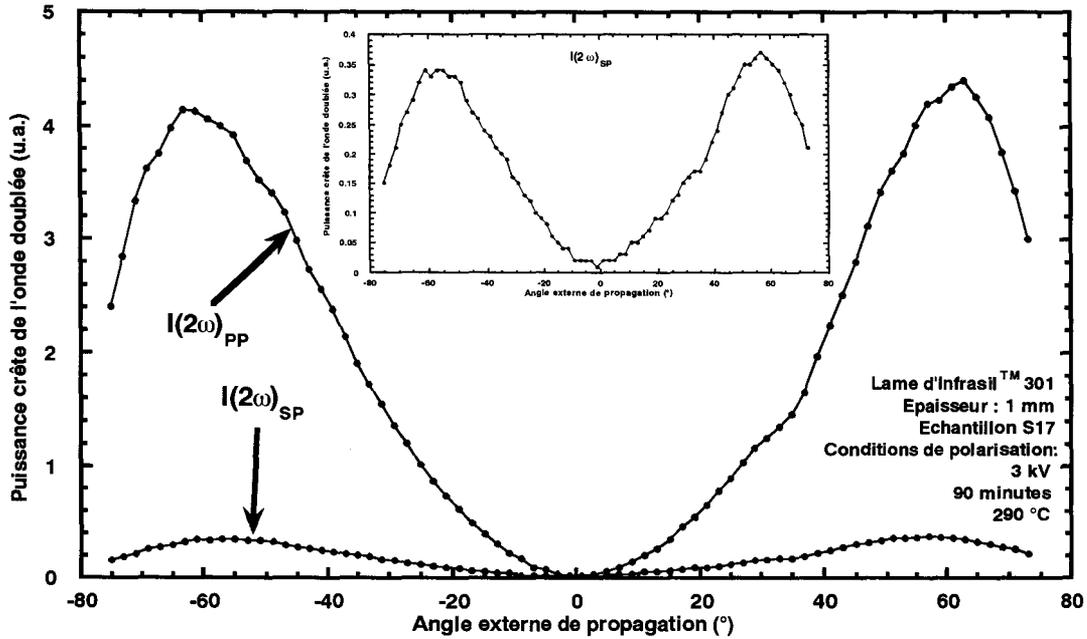


Figure 3.28 : Evolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  sur la lame lorsque la direction de polarisation de l'onde pompe est p ou s. L'échantillon est une lame à faces parallèles d'Infrasil™ 301 d'épaisseur 1 mm. La tension de polarisation est égale à 3 kV.

Nous avons vérifié que la direction de polarisation de l'onde harmonique est dirigée selon **p**. A cet effet, nous avons utilisé un polariseur de GLAN placé devant le photomultiplicateur. Aucun signal de seconde harmonique n'a été détecté lorsque le polariseur est orienté selon la direction **s**.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cet échantillon d'Infrasil™ 301 sont donc en bon accord avec l'hypothèse de symétrie  $\infty$ mm de la région non-linéaire créée par polarisation thermique.

C.III.2.1.b Evaluation du rapport  $\chi_{33}/\chi_{31}$  dans une lame d'Infrasil™ 301 polarisée thermiquement.

La figure (3.29) représente l'évolution de la racine carrée du rapport des puissances crêtes des ondes harmoniques en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe sur la lame. Les losanges correspondent aux valeurs expérimentales. La courbe en trait plein représente l'évolution en fonction de  $\theta_e$  de la

valeur du rapport  $\sqrt{\frac{P_{PP}^{2\omega}(\theta_e)}{P_{SP}^{2\omega}(\theta_e)}}$ , calculé grâce à la relation (3.44), dans l'hypothèse où

$\frac{\chi_{33}^d}{\chi_{31}^d}$  est égal à 3 (modèle de conduction ionique et d'orientation « faible » d'entités polaires hyperpolarisables).

On peut remarquer que la valeur du rapport  $\sqrt{\frac{P_{PP}^{2\omega}(\theta_e)}{P_{SP}^{2\omega}(\theta_e)}}$  augmente lorsque l'on fait croître la valeur absolue de l'angle d'incidence  $\theta_e$ . Cette forme de courbe résulte du fait que les coefficients de Fresnel en transmission (relations 3.29) ne varient pas de la même façon lorsque la direction de polarisation rectiligne de l'onde de pompe est selon **s** ou **p**.

L'examen de la figure (3.29) montre que les points expérimentaux relevés entre 15° et 80° suivent bien l'évolution de la courbe calculée lorsque le rapport  $\frac{\chi_{33}^d}{\chi_{31}^d}$  est égal à

3. Il faut par ailleurs noter que lorsque l'angle d'incidence  $\theta_e$  est inférieur à 15°, la valeur du rapport signal sur bruit chute fortement. L'incertitude sur la mesure du rapport  $\sqrt{\frac{P_{PP}^{2\omega}(\theta_e)}{P_{SP}^{2\omega}(\theta_e)}}$  devient de l'ordre de grandeur de ce rapport, si bien que la comparaison entre les résultats expérimentaux et calculés n'est pas significative.

Pour un angle  $\theta_e$  fixé, on montre que la valeur de  $\sqrt{\frac{P_{PP}^{2\omega}(\theta_e)}{P_{SP}^{2\omega}(\theta_e)}}$  augmente lorsque  $\frac{\chi_{33}^d}{\chi_{31}^d}$  croît. Cette affirmation est illustrée sur la figure (3.29) : l'évolution de la racine carrée des puissances crêtes a été représentée lorsque la valeur du rapport  $\frac{\chi_{33}^d}{\chi_{31}^d}$  a été choisi égal à 5.

La valeur du rapport entre les composantes  $\chi_{33}$  et  $\chi_{31}$  est donc de l'ordre de 3. Cet ordre de grandeur ne permet pas de conclure en faveur du modèle qui suppose l'existence d'un champ électrique créé dans le matériau ou de celui qui prend en compte d'éventuelles orientations faibles d'entités hyperpolarisables (voir chapitre II).

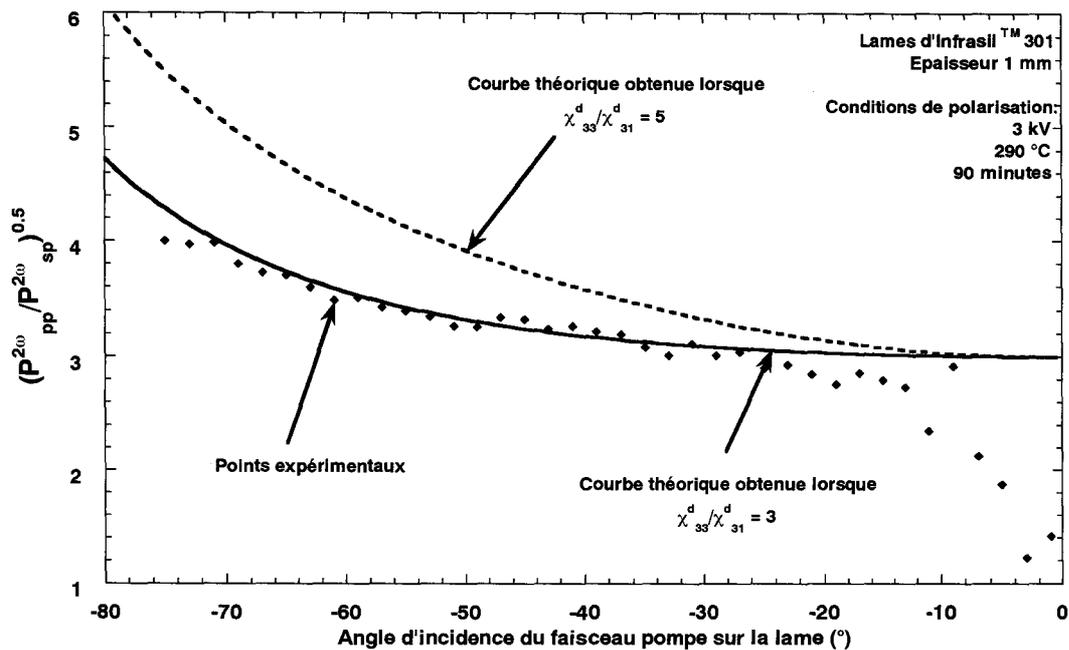


Figure 3.29: Evolution de la racine carrée du rapport des puissances crêtes harmoniques lorsque la direction de polarisation de l'onde de pompe est p ou s. La courbe en trait plein représente l'évolution théorique si l'on tient compte des coefficients de Fresnel. D'éventuelles orientations fortes d'entités hyperpolarisables ont été négligées.

**C.III.2.2 Présentation des résultats expérimentaux concernant les verres d'Infrasil™ 301. L'échantillon est placé dans l'air. La tension appliquée constitue le paramètre de l'étude.**

Les échantillons d'Infrasil™ 301 sont des disques à faces parallèles, d'épaisseurs 1 mm, dont le diamètre est égal à 20 mm.

Les polarisations thermiques ont été effectuées en utilisant deux électrodes de silicium. La température a été fixée à 290 °C. Le chauffage avec application du champ électrique a été maintenu pendant 90 minutes. Dans cette expérience, la tension a été fixée à une valeur choisie entre 0.5 et 4 kV. Elle a été limitée en dessous de cette valeur supérieure en raison du risque d'amorçage d'arcs électriques dans l'air. Les différentes courbes ont été obtenues en plaçant directement l'échantillon sur la platine de rotation de l'expérience de franges de Maker décrite dans le paragraphe B.

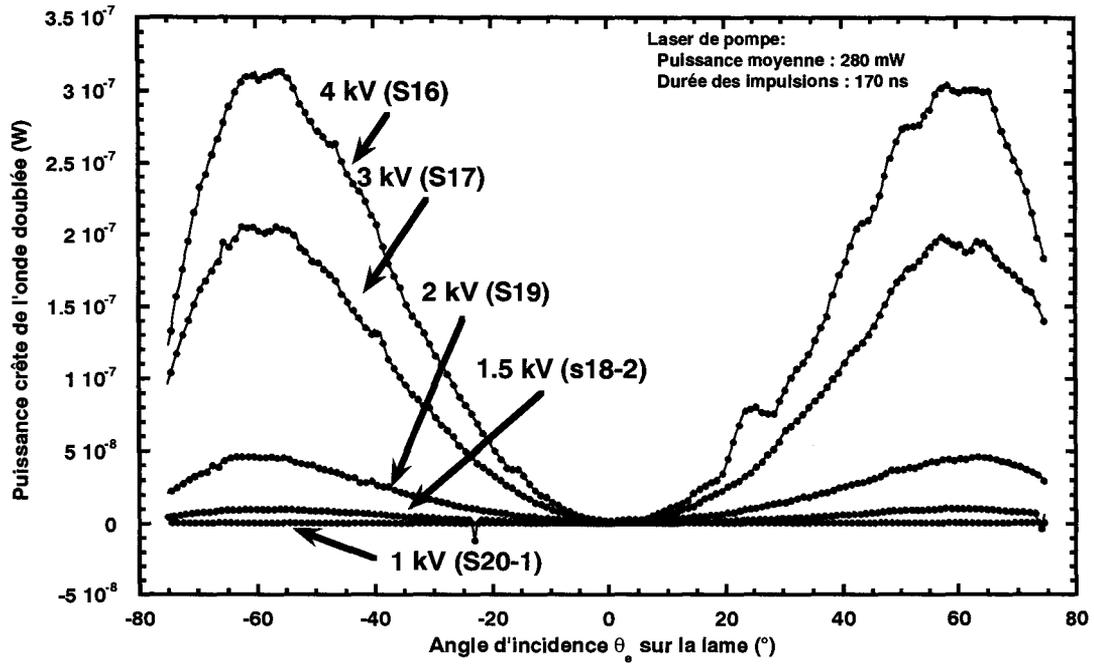


Figure 3.30 : Evolution de la forme du profil de la frange de Maker en fonction de la tension appliquée durant la polarisation induite par effet thermique du verre. La puissance moyenne du laser de pompe a été fixée à 285 mW. Les notations Sxx permettent de référencer l'échantillon utilisé.

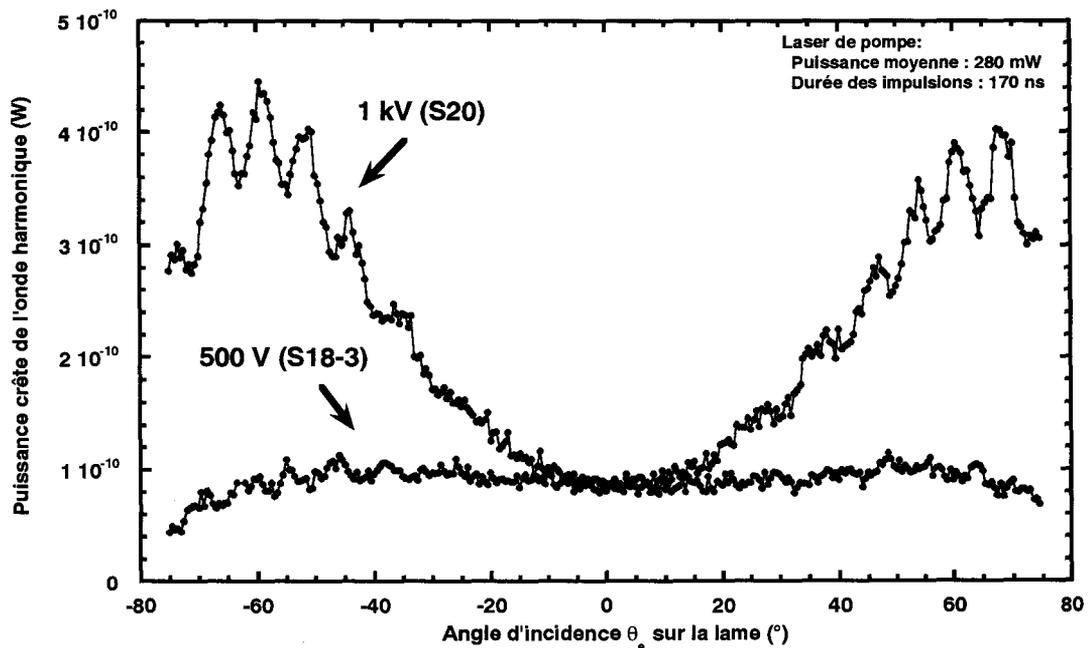


Figure 3.31 : Evolution de la puissance crête optique de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  sur l'échantillon. Les courbes correspondant aux tensions de polarisation 500 et 1000 V sont représentées.

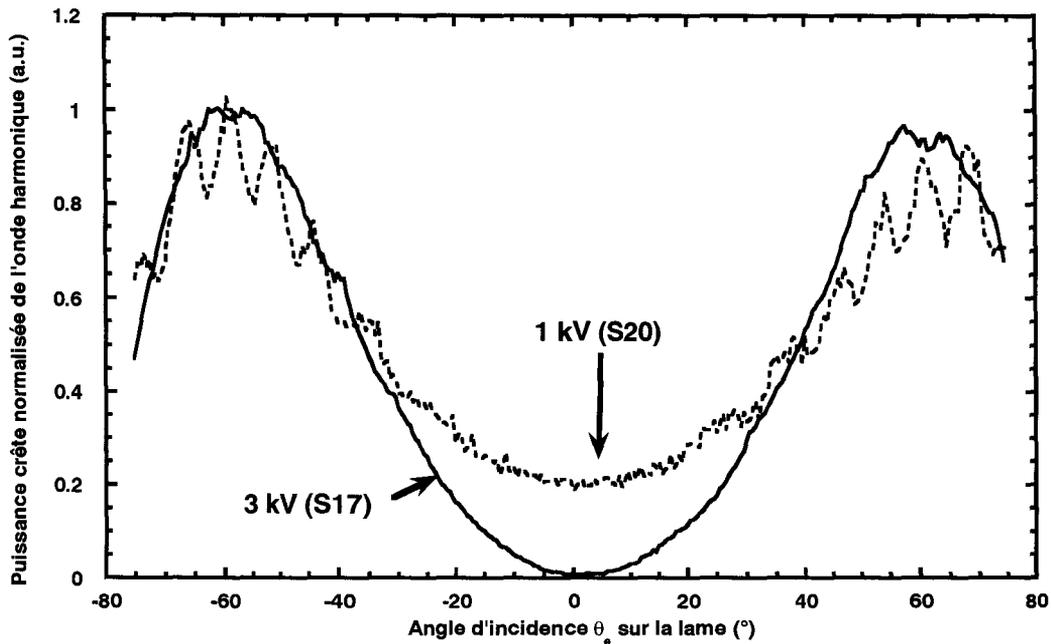


Figure 3.32 : Comparaison des profils des franges de Maker obtenues lorsque la lame est polarisée avec une tension de 1 kV ou de 3 kV.

L'évolution de la puissance crête optique de l'impulsion harmonique en fonction de la valeur de l'angle d'incidence  $\theta_e$  du faisceau pompe sur l'échantillon a été enregistrée pour différentes valeurs de la tension appliquée aux bornes des électrodes. Ces évolutions sont représentées sur les figures (3.30) ( $V = 1 \text{ kV}, 1.5 \text{ kV}, 2 \text{ kV}, 3 \text{ kV}, 4 \text{ kV}$ ) ou (3.31) ( $V = 1 \text{ kV}$  ou  $500 \text{ V}$ ).

Comme il apparaît à l'examen des figures (3.30) et (3.31), la puissance optique de l'impulsion harmonique est d'autant plus grande que la tension appliquée pendant la polarisation est importante. Par exemple, l'intensité du maximum de la frange obtenue dans le cas d'une polarisation effectuée à 4 kV est environ 800 fois plus importante que celle obtenue dans un verre polarisé à 1 kV.

La figure (3.32) représente l'évolution de la puissance harmonique normalisée en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe dans le cas de deux verres polarisés avec des tensions différentes (3 kV pour la courbe en trait plein et 1 kV pour la courbe en traits pointillés). Le profil de la frange de Maker observée après polarisation sous une tension de 1 kV est affectée d'une sur-modulation alors que dans le cas de la polarisation effectuée avec une tension égale à 3 kV, l'évolution est

plus monotone. Cette sur-modulation apparaît toujours lorsque la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée dans le verre est faible (dans le cas de cette expérience, pour toutes les tensions inférieures à 1.5 kV). Son origine est discutée dans le paragraphe suivant. Lorsque la tension est supérieure à 1.5 kV et si l'on limite le domaine de variation de l'angle d'incidence à des angles positifs (la courbe est symétrique par rapport à l'axe des ordonnées), la fonction représentant la puissance crête harmonique est croissante jusqu'à ce que l'angle  $\theta_e$  atteigne la valeur de  $60^\circ$  environ. Ensuite, la puissance optique diminue progressivement. Les franges de Maker ne présentent donc qu'un seul maximum en fonction de  $\theta_e$ .

L'évolution du maximum de la puissance optique de l'onde harmonique en fonction de la tension de polarisation est représentée sur la figure (3.33). On constate que l'intensité du maximum de puissance commence à croître de façon significative lorsque la tension est supérieure à 1500 V.

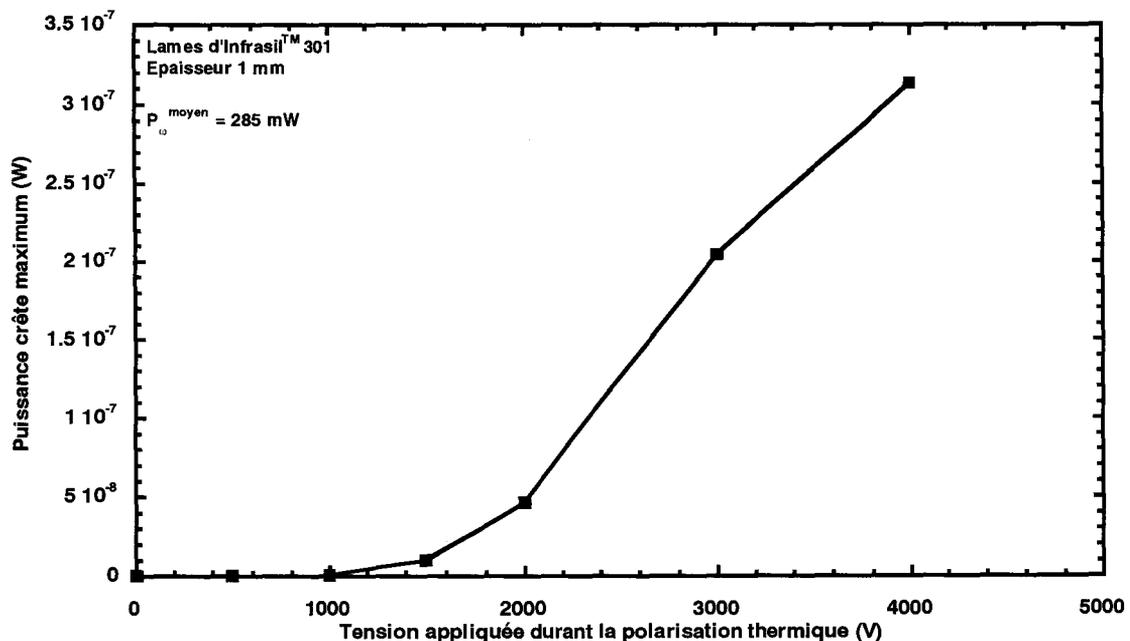


Figure 3.33 : Evolution de la puissance crête maximale ( $\theta_e \sim 60^\circ$ ) de l'onde harmonique en fonction de la tension appliquée entre les électrodes pendant la polarisation thermique.

### C.III.2.3 Interprétation des résultats expérimentaux.

Comme indiqué dans l'introduction du paragraphe C.II, nous formulons une hypothèse sur la forme de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le matériau. Ensuite, les paramètres du profil de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  sont déterminés en superposant au mieux la courbe obtenue par simulation avec la courbe expérimentale. Dans cette étude, nous nous plaçons dans l'hypothèse où le profil de  $d_{33}^P(Z)$  présente la forme d'un créneau comme indiqué sur la figure (3.34). Ce type de profil représente assez bien l'allure des courbes représentées sur les figures (3.30) à (3.32).

Tout d'abord, nous repérons la position angulaire du maximum de la puissance optique de l'onde harmonique. Une estimation de l'épaisseur de la couche présentant une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est effectuée à partir de l'examen visuel de la courbe de la figure (3.14).

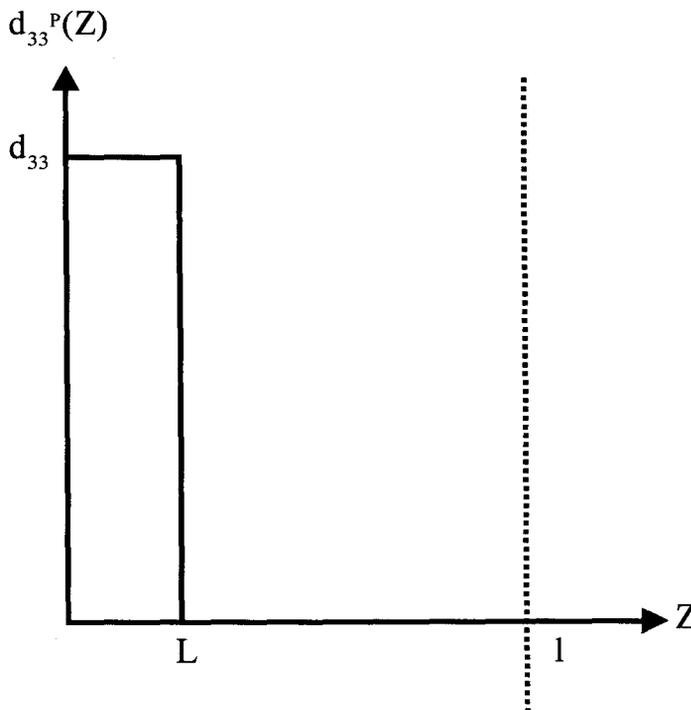


Figure 3.34 : Profil de la  $d_{33}^P(Z)$  en fonction de la côte  $Z$  dans l'échantillon.

L'épaisseur, déterminée par cette méthode, est inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . En effet, un seul maximum de puissance, situé à une position angulaire égale à environ 60 °, est mis en évidence. Cette situation correspond donc au cas où l'incertitude sur la détermination de l'épaisseur L est importante (voir figure 3.14).

Il n'est donc pas possible de déterminer précisément l'évolution de l'épaisseur L en fonction de la tension. Il en est de même pour la détermination de la valeur de  $d_{33}^P$  en fonction de V. Par contre, le produit  $d_{33}L$  peut être évalué en utilisant les valeurs numériques de la courbe représentée sur la figure (3.33). Si l'on fait l'hypothèse que l'épaisseur L est petite devant la longueur  $\xi = \frac{2 \cdot L_c \cos \theta}{\pi}$ , la relation (3.48) (déduite de la relation 3.23) permet de déduire la valeur numérique du produit ( $d_{33}L$ ) en fonction des puissances optiques harmonique et pompe\*.

$$(d_{33} \cdot L) = 1.18 \cdot 10^6 \frac{\sqrt{P_{\omega_1}^2}}{P_{\omega_1}} [pm \cdot \mu m / V] \quad (3.43)$$

La figure suivante représente l'évolution du produit ( $d_{33}L$ ) en fonction de la tension de polarisation V.

L'examen de la courbe ci-dessous montre que le produit ( $d_{33}L$ ) croît lorsque la tension de polarisation augmente. Puisque les valeurs de  $d_{33}$  et de L ne peuvent pas être déterminées indépendamment de façon précise par cette méthode, une étude complémentaire est nécessaire afin de lever cette indétermination.

---

\*  $\xi$  est égal à 12,25  $\mu\text{m}$  lorsque l'angle interne  $\theta$  est égal à 36.7°, ce qui correspond à un angle d'incidence  $\theta_e$  égal à 60°.

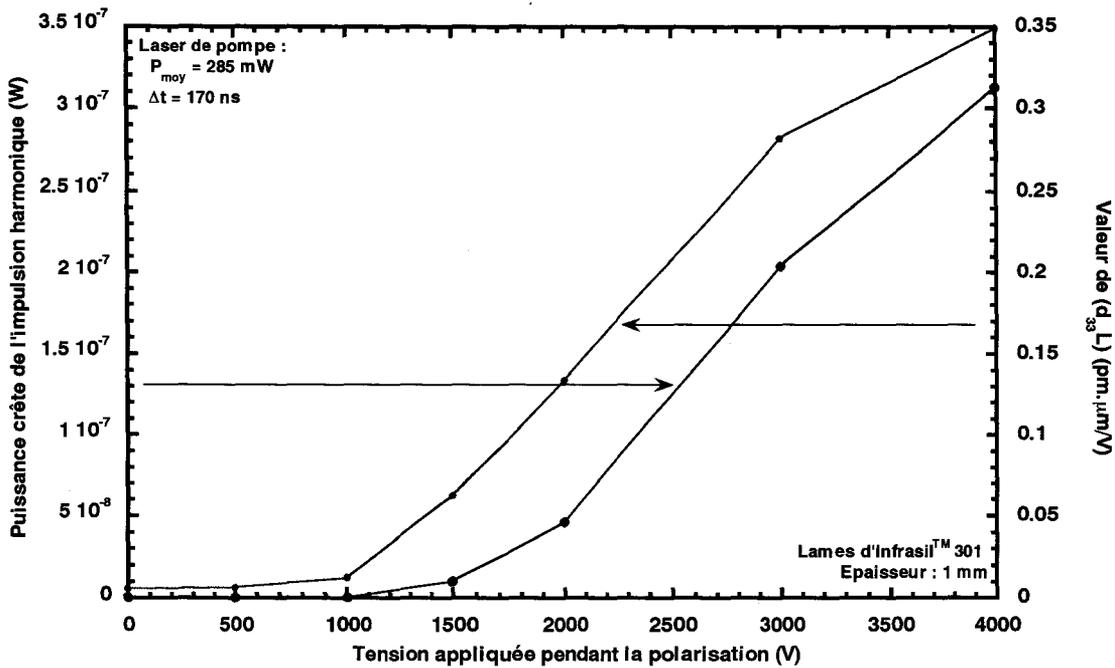


Figure 3.35 : Evolution du produit  $(Ld_{33})$  en fonction de la tension de polarisation  $V$ .

### C.III.2.4 Localisation de la couche non-linéaire créée dans le matériau. Effet d'un polissage d'une lame d'Infrasil™ 301 polarisée thermiquement.

L'allure des franges de Maker obtenues dans ces lames s'interprète par la présence d'une couche non-linéaire uniforme dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques micromètres. Cependant, notre méthode de détermination des caractéristiques de la couche **ne permet pas de localiser précisément cette dernière dans l'échantillon\***.

Afin de préciser la localisation de la couche, nous avons effectué un polissage de la face anodique de l'échantillon puis relevé l'évolution de la puissance harmonique générée dans le matériau en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$ . La méthode utilisée consiste à polir la lame à l'aide de disques abrasifs diamantés disposés sur une polisseuse fonctionnant sous débit d'eau constant. Grâce à l'utilisation de papier abrasif de granulométrie de plus en plus petite au cours du polissage, l'état de surface final obtenu correspond à la qualité optique classique. Afin de déterminer

\* L'allure des courbes présentées sur les figures (3.30) et (3.31) ne dépend pas de la localisation de la couche non-linéaire au sein de l'échantillon.

l'épaisseur enlevée par le polissage, l'épaisseur totale est mesurée avant et après le polissage grâce à un palmer dont la précision est égale à  $5 \mu\text{m}$ .

Nous avons effectué cette étude en partant d'une lame d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 polarisée avec une tension de 4 kV (échantillon S16).

Nous avons poli l'échantillon sur une épaisseur de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à la précision de mesure du Palmer.

La figure (3.36) représente l'intensité de l'onde harmonique obtenue après polissage de la lame S16. La frange de Maker, mesurée dans cette lame avant polissage, est représentée sur la figure (3.30). L'examen de la figure (3.36) montre que l'intensité de la puissance de l'onde harmonique a diminué d'un facteur supérieur à 3000 pour se situer à un niveau comparable à celui du bruit enregistré lorsque l'échantillon n'a pas été polarisé.

Ce résultat montre donc que la profondeur de la zone dans laquelle la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée, est limitée à moins de  $5 \mu\text{m}$  de la surface anodique.

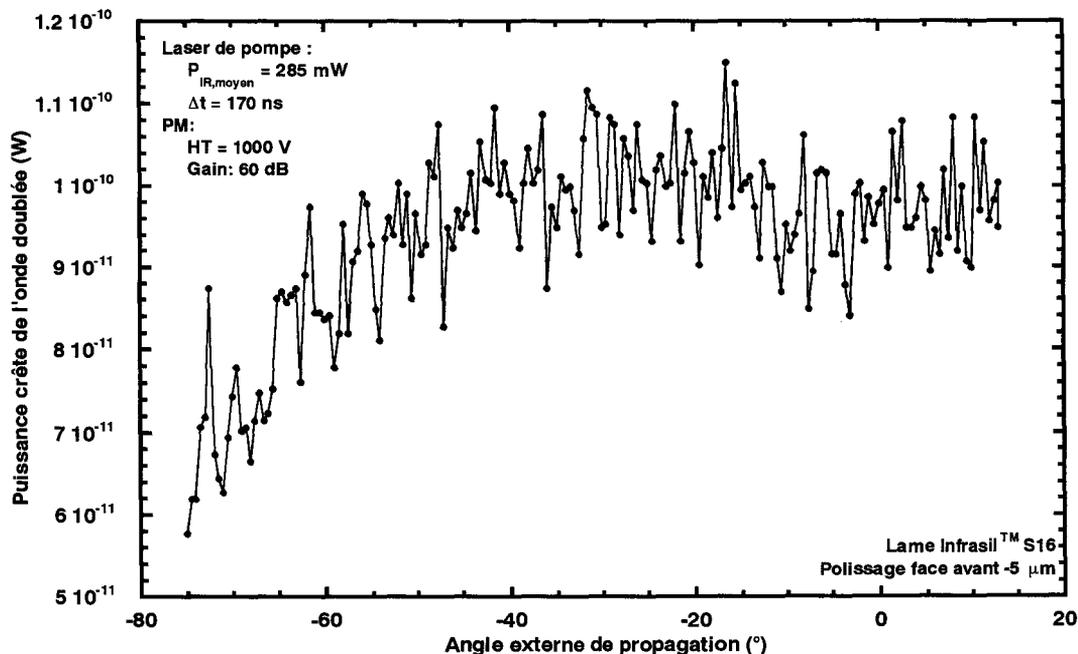


Figure 3.36 : Intensité de l'onde doublée obtenue après polissage de la face ( $-5 \mu\text{m}$ ) qui a été en contact avec l'anode (électrode positive) durant la polarisation du matériau.

La valeur supérieure de l'épaisseur  $L$  est donc égale à  $5 \mu\text{m}$ . Il devient possible de connaître la valeur minimale de la composante  $d_{33}$ . La valeur numérique de cette borne inférieure se déduit de la relation (3.47). Elle est égale à  $0.07 \text{ pm/V}$  lorsque la tension de polarisation est égale à  $4 \text{ kV}$ .

$$\begin{cases} L < 5 \mu\text{m} \\ d_{33} > 0.07 \text{ pm/V} \end{cases}$$

**C.III.2.5 Détermination de l'épaisseur de la couche non-linéaire créée dans le matériau. Etude du profil de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence lorsque l'échantillon est placé entre deux lentilles hémisphériques.**

Une seconde méthode permettant d'évaluer l'épaisseur  $L$  de la couche non-linéaire créée consiste à étudier le profil de la puissance crête optique de l'impulsion harmonique lorsque l'échantillon est placé entre deux lentilles hémisphériques. Le montage expérimental correspondant est présenté dans la partie B de ce chapitre. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé l'échantillon polarisé avec une tension de  $3 \text{ kV}$  (échantillon S17).

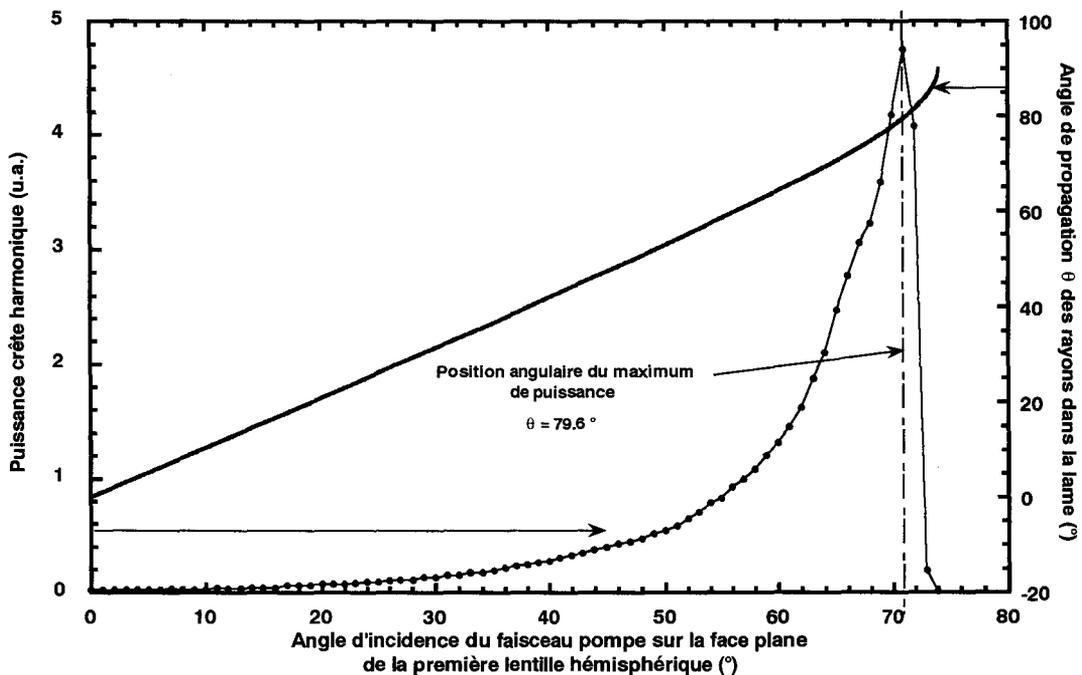


Figure 3.37 : Evolution de la puissance harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur la face plane de la lentille hémisphérique.

La puissance crête harmonique est représentée sur la figure (3.37) en fonction de l'angle d'incidence des rayons sur la face plane de la lentille hémisphérique. Sur cette figure est également représentée l'évolution de l'angle interne  $\theta$  de propagation des rayons lumineux dans la lame de silice en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$ . L'évolution de la puissance de l'impulsion harmonique en fonction de  $\theta$  est monotone et croissante jusqu'à un angle  $\theta$  égal à  $80^\circ$  environ correspondant à la position angulaire de maximum de puissance. Ensuite, la puissance diminue rapidement. Cette chute de puissance est la conséquence de la réfraction des faisceaux lumineux par la tranche de la lame (voir figure 3.38). L'existence de ce phénomène de réfraction est confirmée visuellement à l'aide d'un laser hélium-néon d'alignement. **Le maximum de la Frange de Maker n'est donc pas atteint lorsque l'angle interne  $\theta$  est égal à  $80^\circ$ .**

La connaissance de la position angulaire du premier maximum de la puissance crête permet de déterminer  $L$  (relation (3.28)) lorsque l'on fait l'hypothèse que le profil de  $d_{33}(Z)$  présente la forme d'un créneau. Comme dans l'expérience précédente, seule une valeur supérieure de l'épaisseur  $L$  peut être déduite de l'aspect de la frange de Maker obtenue dans la configuration où la lame est disposée entre les deux lentilles. En posant  $\theta = \alpha_{\max}$  égal à  $80^\circ$ , la borne supérieure de l'épaisseur est évaluée à  $4.3 \mu\text{m}$ .

Bien que le montage avec les lentilles hémisphériques permette une détermination directe de l'épaisseur de la couche « non-linéaire » lorsqu'elle est inférieure à  $10 \mu\text{m}$ , il n'a pas permis, dans ce cas, de déterminer avec précision son épaisseur dans la lame utilisée. Cette limitation provient du fait que l'épaisseur totale de l'échantillon est égale à  $1 \text{ mm}$ . Une valeur numérique du produit  $d_{33}L$  peut cependant être estimée à partir de la figure (3.35). Lorsque la tension de polarisation est égale à  $3 \text{ kV}$ , le produit est égal à  $0.28 \text{ pm}\cdot\mu\text{m/V}$ . La valeur minimale de  $d_{33}$  peut être dans ce cas estimée à  $0.06 \text{ pm/V}$ .

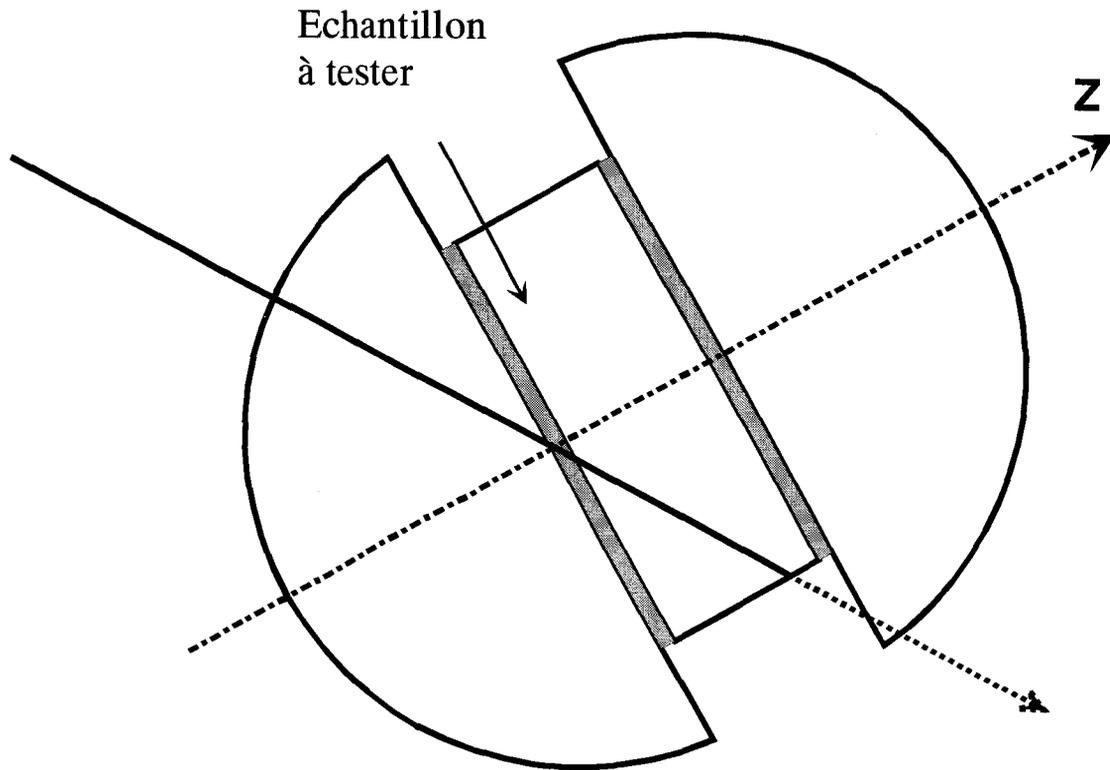


Figure 3.38 : Configuration des rayons correspondant à un angle interne  $\theta > 80^\circ$ . Les rayons sortent de la lame par la tranche.

### C.III.2.6 Loi d'évolution de la puissance du maximum de la frange de Maker en fonction de la tension de polarisation V.

Nous avons jusqu'à présent supposé que l'évolution de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est représentée en fonction de Z par un créneau d'épaisseur L. **Les expériences présentées dans les deux paragraphes précédents montrent que la zone où le  $\chi^{(2)}$  est créé est localisée sur une épaisseur inférieure à 4.3  $\mu\text{m}$  près de la surface qui a été en contact avec l'anode.** Dans l'hypothèse où seul le phénomène de conduction ionique est pris en compte (on ne tient pas compte d'éventuelles orientations d'entités polarisables) et où l'écrantage par les ions de l'atmosphère est total, la loi d'évolution de  $d_{33}(Z)$  en fonction de la profondeur Z dans le matériau est représentée par un triangle (figure (3.39)) si l'on suppose que la couche cathodique est entièrement neutralisée (voir chapitre II)\*.

\* La relation (2.32) permet de calculer la répartition spatiale de l'amplitude du champ électrique créé par la distribution de charges et donc par conséquent le profil de  $d_{33}$  en fonction de Z (relation 2.13) (hypothèse de proportionnalité entre  $d_{33}$  et l'amplitude du champ).

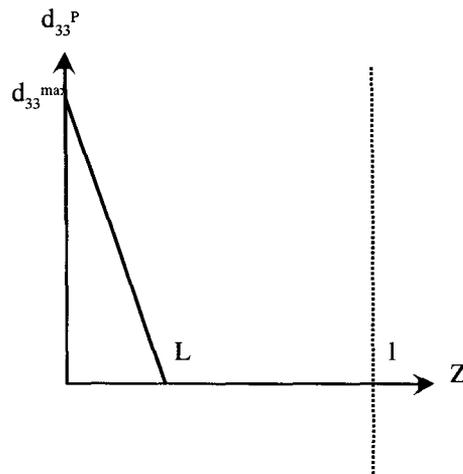


Figure 3.39 : Schéma représentant la loi d'évolution de  $d_{33}$  en fonction de  $Z$  lorsque l'écrantage par les ions de l'atmosphère est total (modèle de conduction ionique de T.M. Proctor [Proctor 59]).

Selon le modèle de T.M. Proctor et al., l'épaisseur  $L$  est proportionnelle à la racine carrée de la tension et inversement proportionnelle à la concentration d'impuretés ioniques présentes initialement dans la matrice vitreuse (relation 2.33)\*\*.

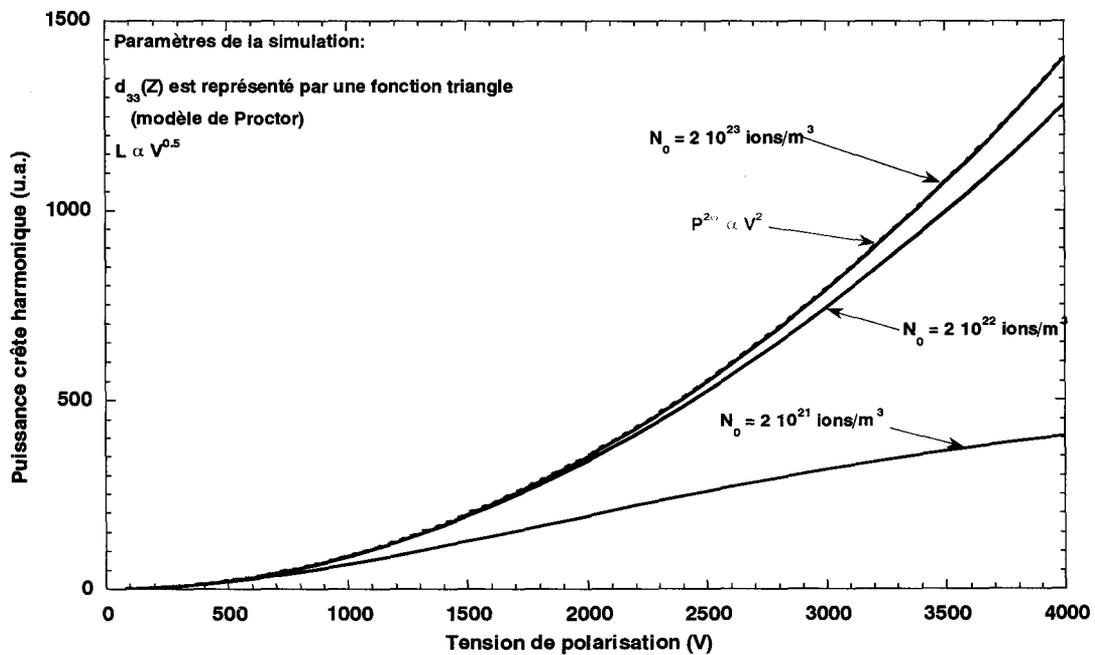


Figure 3.40 : Simulation de l'évolution de la valeur du maximum de puissance harmonique en fonction de la tension de polarisation pour différentes concentrations d'impuretés ioniques initiales. La loi d'évolution de  $d_{33}$  en fonction de  $Z$  est représentée par un triangle (figure 3.39).

$$** L = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon'V}{N_0e}}$$

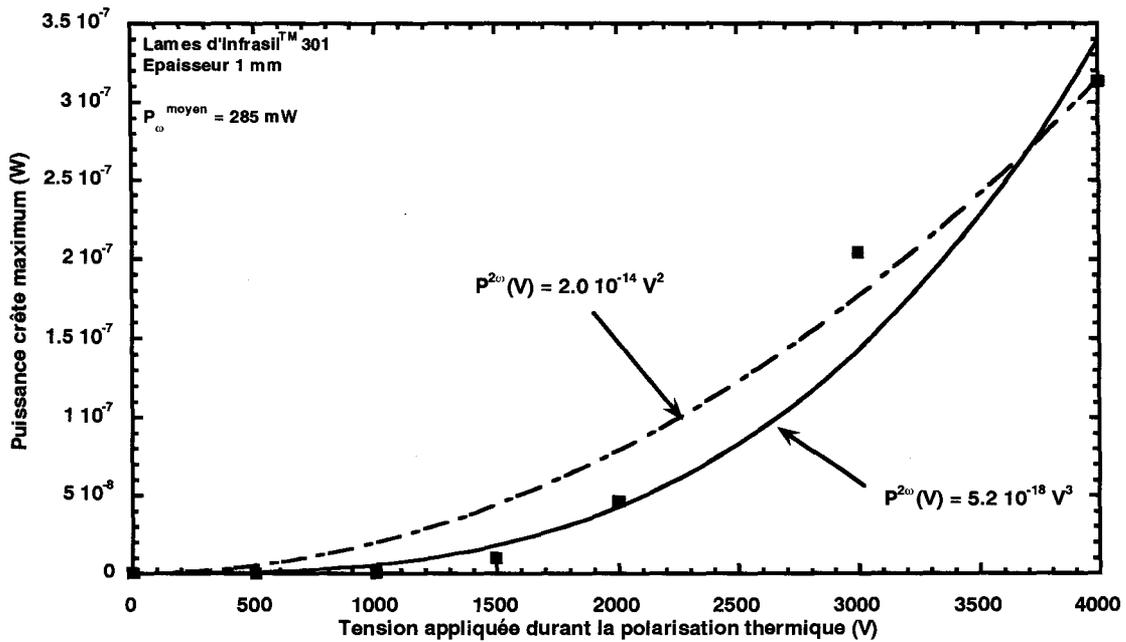


Figure 3.41 : Evolution de la puissance crête du maximum de la frange de Maker en fonction de la tension de polarisation. La courbe en trait plein correspond à une loi du type :  $P^{2\omega} = a \cdot V^3$ . Celle en traits pointillés correspond à une loi du type  $P^{2\omega} = bV^2$ .

D'autre part, nous avons émis l'hypothèse que  $d_{33}$  est proportionnel à l'amplitude du champ figé. Quand le nombre de charges mobiles  $N_0$  est grand, nous pouvons admettre selon le modèle de T.M. Protor et al. que le champ figé maximum  $E_{\max}$  est proportionnel à  $\sqrt{N_0}$  et à  $\sqrt{V}$ .

La puissance crête de l'onde harmonique, dans le cas où  $L$  est petit devant  $\xi$  ( $L \approx 4 \mu\text{m}$ ,  $\xi \approx 12 \mu\text{m}$ ), est proportionnelle à  $(d_{33}^{\max} \cdot L^2)^{2***}$ , si bien qu'elle est proportionnelle à  $V^2$  (puissance crête de pompe et angle  $\theta$  de mesure fixé). Nous pouvons également remarquer que lorsque l'épaisseur  $L$  est petite devant  $\xi$ , la puissance crête harmonique ne dépend pas de la concentration initiale  $N_0$  de porteurs de charges.

Le graphe (3.40) représente une simulation de l'évolution du maximum de puissance harmonique en fonction de la tension de polarisation  $V$ .

\*\*\*  $d_{33}^{\max}$  est proportionnel à  $N_0$  et ne dépend pas de  $V$ .

A l'examen de ces courbes, il apparaît que, lorsque la concentration initiale d'impuretés est suffisante, l'évolution de la puissance harmonique en fonction de la tension de polarisation est représentée par une loi du type  $P^{2\omega} = aV^2$ . Ce résultat a également été démontré par A. Le Calvez et al. [Le Calvez 97-2]. Lorsque la concentration est faible (de l'ordre de  $2 \cdot 10^{21}$  ions/m<sup>3</sup>), un phénomène de saturation est visible lorsque la tension de polarisation augmente.

La figure (3.41) représente l'évolution de la valeur du maximum de puissance généré dans les lames d'Infrasil™ 301 en fonction de la tension appliquée aux bornes des électrodes (symboles carrés). Nous avons choisi d'interpoler les points expérimentaux par une loi du type  $P^{2\omega} = aV^2$  et du type  $P^{2\omega} = aV^3$ . Le choix de cette dernière fonction est motivé par le fait que N. Mukherjee et al. ont observé expérimentalement que la puissance harmonique varie en fonction de la tension de polarisation selon une loi cubique de V [Mukherjee 94]. Leurs travaux ont été effectués dans des verres commerciaux Optosil, Homosil, Infrasil et Suprasil.

Les variances calculées pour ces deux interpolations par la méthode des moindres carrés sont sensiblement identiques. L'examen visuel de la figure (3.41) montre que le choix d'une loi du type  $P^{2\omega} = aV^2$  ne permet pas de bien rendre compte de l'évolution du produit ( $d_{33} L$ ) en fonction de la tension de polarisation V. Nous pouvons donc conclure que, dans ce type de matériau, le modèle de conduction ionique seul ne permet pas d'interpréter correctement les résultats obtenus.

### C.III.2.7 Bilan des observations faites lors de l'étude des échantillons d'Infrasil™ 301.

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus conduisent aux conclusions suivantes :

- La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée est **localisée près de la surface qui a été en contact avec l'électrode positive** (et non en volume). L'épaisseur L de la couche dans laquelle la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  a été créée est **inférieure à 4  $\mu\text{m}$** . Cette valeur maximum a été déduite du profil de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe sur la face plane de la lentille hémisphérique. En outre, les deux méthodes

présentées en C.III.2.4 et C.III.2.5 (polissage de la face anodique et étude de l'évolution de la puissance crête en fonction de l'angle  $\theta$  lorsque la lame est accolée à deux lentilles boules) permettent de déterminer une valeur supérieure de l'épaisseur de la couche possédant une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

•• Lorsque la tension de polarisation est inférieure à 1.5 kV, l'évolution de la puissance optique harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  présente une surmodulation nettement visible.

••• La valeur du rapport  $\frac{\chi_{33}^d}{\chi_{31}^d}$  est égal à 3. Cet ordre de grandeur ne permet pas de conclure en faveur du modèle qui suppose l'existence d'un champ électrique créé dans le matériau ou de celui qui prend en compte d'éventuelles orientations d'entités hyperpolarisables.

Dans l'avenir, nous envisageons de mesurer plus précisément l'épaisseur  $L$  de la « zone non-linéaire » en effectuant deux expériences complémentaires. D'une part, la limitation sur la détermination de la position angulaire du maximum de la puissance harmonique lorsque l'échantillon est accolé contre deux lentilles hémisphériques provient en partie de l'importance de l'épaisseur  $l$  de la lame. En effet, une épaisseur plus petite que celle utilisée (1 mm) permettrait d'atteindre un angle interne  $\theta$  plus important que celui atteint ( $\theta = 80^\circ$ ). C'est pourquoi nous envisageons l'achat de lames d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 d'épaisseur de l'ordre d'une centaine de micromètres. D'autre part, la position angulaire des maxima de puissance est fonction de la longueur de cohérence  $L_c$ . La relation (3.29) montre en particulier que plus  $L_c$  est petit et plus les maxima apparaissent à des angles petits. Une méthode permettant de diminuer la longueur de cohérence serait d'utiliser un laser de pompe émettant une radiation lumineuse de longueur d'onde plus petite. Nous envisageons de doubler la fréquence de la radiation délivrée par le laser Nd:YAG et d'utiliser la radiation de fréquence double comme source de pompe. Dans ce cas, la longueur d'onde de l'onde harmonique est égale à 266 nm et la longueur de cohérence à 3.4  $\mu\text{m}$  environ.

Nous avons supposé dans le paragraphe C.III.2.3 que l'évolution en fonction de  $Z$  de la composante  $d_{33}(Z)$  est constante (créneau d'épaisseur  $L$ ). La faible épaisseur de la

couche non-linéaire n'a pas permis d'obtenir une détermination plus précise de l'évolution de  $d_{33}$  en fonction de  $Z$ .

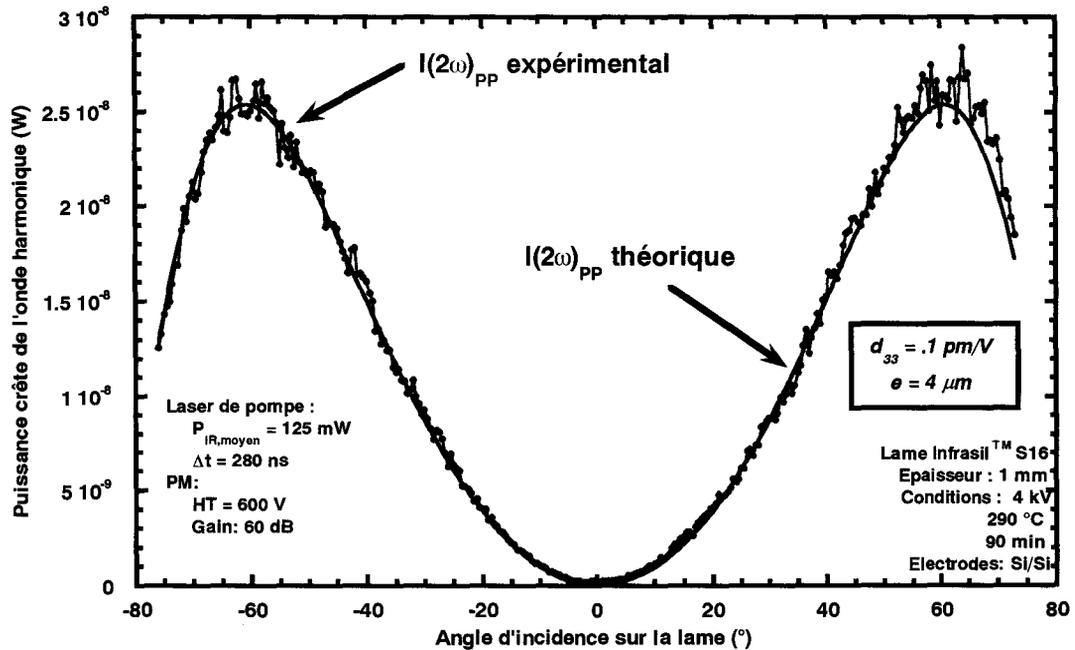


Figure 3.42 : Intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence obtenue dans une lame d'Infrasil™ polarisé avec une tension de 4 kV. La courbe en noir représente le profil théorique obtenu lorsque la couche non-linéaire est un créneau d'épaisseur  $4 \mu\text{m}$ . La susceptibilité  $d_{33}$  a été estimée à  $.1 \mu\text{m/V}$ .

La frange de Maker expérimentale obtenue dans l'échantillon S16 est représentée sur la figure (3.42). La courbe en trait plein représente le résultat de la simulation obtenue lorsque l'épaisseur est fixée à  $4 \mu\text{m}$ . On peut constater que les courbes théorique et expérimentale sont superposées aux erreurs expérimentales près.

Lorsque la tension de polarisation est inférieure à 1.5 kV, il faut noter la présence de la surmodulation de la frange de Maker qui pourrait s'interpréter par la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans tout le volume de la lame. Les différentes interprétations de l'origine de cette surmodulation sont discutées dans le paragraphe suivant. En effet, nous avons constaté que cet effet est beaucoup plus important lorsque le matériau utilisé est du Suprasil™ I.

**C.III.3 Polarisation de lames de verre réalisées en Suprasil™ 1. Influence de la tension appliquée entre les électrodes durant la polarisation thermique. Mise en évidence d'une polarisation en volume.**

Ce paragraphe est consacré à l'étude de la polarisation thermique dans des lames de verre en Suprasil™ 1. Ce verre contient typiquement 0.1 ppm d'ions alcalins et alcalino-terreux (selon le tableau 3.3), c'est à dire environ 30 fois moins d'impuretés ioniques qu'un verre d'Infrasil™ 301. Il contient par contre une plus forte proportion d'ions OH<sup>-</sup>. Les échantillons mis à notre disposition par le fournisseur proviennent de lots différents. Nous montrons dans la suite que cette disparité s'est traduite par des différences sensibles sur l'aspect des franges obtenues. Le paramètre de l'étude est la **tension appliquée** durant la polarisation thermique de l'échantillon.

**C.III.3.1 Conséquence des propriétés de symétrie de la non-linéarité d'ordre deux créée dans un verre de Suprasil I. Evaluation du rapport  $\chi_{33}/\chi_{31}$ .**

Nous présentons dans ce paragraphe une étude réalisée dans des verres de Suprasil™ I permettant de vérifier les propriétés de symétrie du  $\chi^{(2)}$  créé dans ces verres. Les échantillons utilisés sont constitués de lames à faces parallèles de dimensions 75×25×1 mm. Ces lames ont été découpées dans la largeur afin d'obtenir trois échantillons de dimensions identiques.

Un échantillon a été polarisé dans les conditions suivantes : la tension de polarisation a été fixée à 5 kV, la durée de chauffage (température égale à 290 °C), avec application du champ électrique, est égale à 90 minutes.

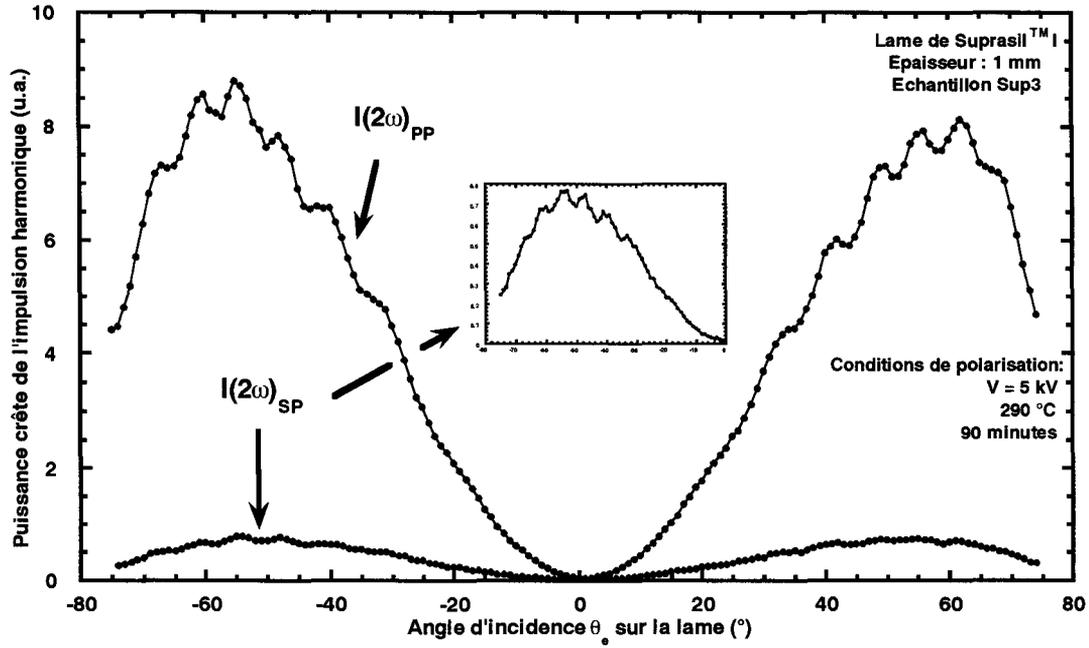


Figure 3.43 : Evolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  sur la lame lorsque la direction de polarisation de l'onde pompe est p ou s. L'échantillon est une lame à faces parallèles de Suprasil<sup>TM</sup> I d'épaisseur 1 mm. La tension de polarisation est égale à 5 kV.

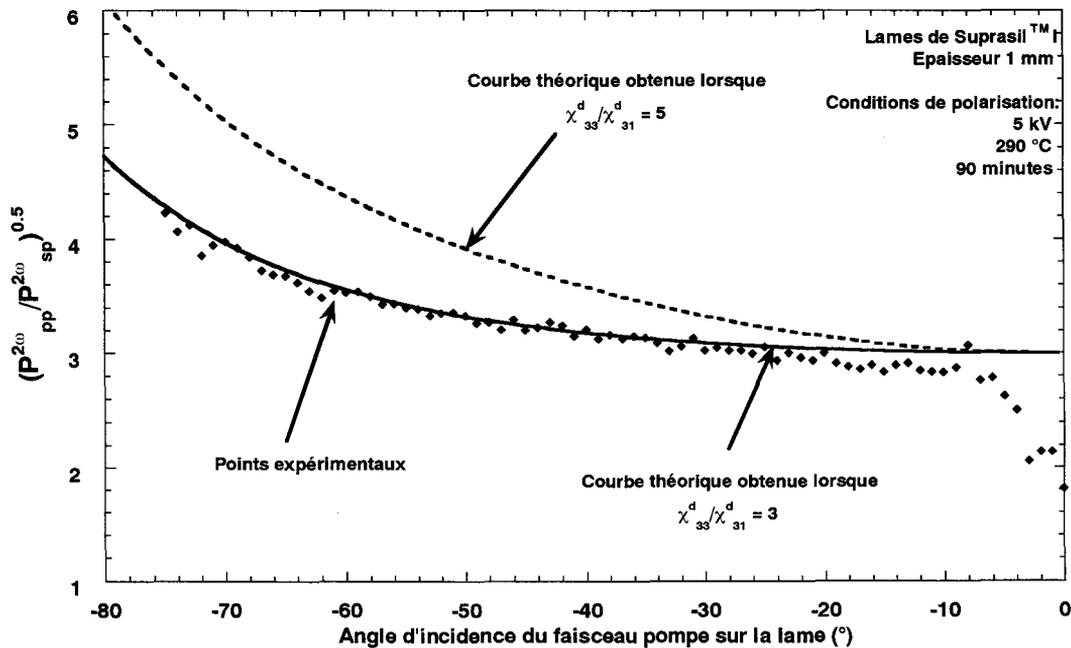


Figure 3.44: Evolution de la racine carrée du rapport des puissances crêtes harmoniques lorsque la direction de polarisation de l'onde de pompe est p ou s. La courbe en trait plein représente l'évolution théorique si l'on tient compte des coefficients de Fresnel. D'éventuelles orientations d'entités hyperpolarisables ont été négligées.

La figure (3.43) représente l'évolution de la puissance harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur la lame lorsque la direction de polarisation rectiligne du laser de pompe est  $\mathbf{p}$  ou  $\mathbf{s}$ . L'évolution de la puissance crête harmonique lorsque le laser de pompe est polarisé selon la direction  $\mathbf{s}$  est représentée dans l'encart de la figure (3.43) avec une échelle des ordonnées dilatée. L'évolution de la puissance harmonique moyenne est croissante jusqu'à un angle  $\theta_e$  égal à environ  $60^\circ$ . La puissance chute ensuite très rapidement. On peut noter la présence d'une surmodulation peu contrastée de la frange de Maker.

On vérifie d'autre part que la direction de polarisation rectiligne de l'onde harmonique générée dans le matériau est orientée selon  $\mathbf{p}$ . Ce résultat est observé quelle que soit la direction de polarisation rectiligne de l'onde de pompe. D'autre part, on vérifie que la puissance optique de l'onde harmonique est symétrique par rapport à l'angle  $\theta_e = 0$ .

Ces résultats expérimentaux sont donc **compatibles avec la symétrie  $\infty\text{mm}$** .

La figure (3.44) représente l'évolution de la racine carrée du rapport des puissances crêtes des ondes harmoniques en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur la lame. Les losanges correspondent aux valeurs expérimentales. Le courbe en trait

plein représente l'allure théorique du rapport  $\sqrt{\frac{P_{PP}^{2\omega}(\theta_e)}{P_{SP}^{2\omega}(\theta_e)}}$ , calculé grâce à la relation

(3.44), dans laquelle le rapport  $\frac{\chi_{33}^d}{\chi_{31}^d}$  a été choisi égal à 3. La courbe en traits pointillés

représente ce rapport lorsque  $\frac{\chi_{33}^d}{\chi_{31}^d}$  est égal à 5.

L'aspect général de cette courbe est identique à celui qui correspond à la polarisation d'un verre d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 (figure (3.29)). La discussion menée dans ce cas s'applique donc à cette nouvelle figure.

Comme dans le cas d'un verre d'Infrasil<sup>TM</sup> 301, le rapport entre les composantes  $\chi_{33}$  et  $\chi_{31}$  est de l'ordre de 3. Là encore, cet ordre de grandeur ne permet pas de conclure en faveur du modèle qui suppose l'existence d'un champ

électrique créé dans le matériau ou de celui qui prend en compte d'éventuelles orientations faibles d'entités hyperpolarisables.

### **C.III.3.2 Présentation des résultats expérimentaux concernant les verres de Suprasil<sup>TM</sup> I. L'échantillon est placé dans l'air.**

Les échantillons de Suprasil<sup>TM</sup> I sont constitués de deux types de lames d'épaisseurs différentes :

- lames de  $235 \pm 10 \mu\text{m}$  d'épaisseur.
- lames de  $1000 \pm 10 \mu\text{m}$  d'épaisseur.

L'épaisseur de chaque échantillon polarisé est mesurée avec plus de précision grâce à l'utilisation d'un palmer de précision égale à  $5 \mu\text{m}$ .

Pour des raisons de reproductibilité des expériences de polarisation thermique, toutes les lames de Suprasil<sup>TM</sup> I utilisées dans l'étude dont les résultats sont présentés dans ce paragraphe proviennent d'un même lot de dix échantillons identiques.

Les polarisations thermiques sont effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe C.II.5.1 : la température est fixée à  $290^\circ\text{C}$ , la durée de chauffage avec application du champ électrique est fixée à 90 minutes. Les courbes présentées dans les figures (3.45), (3.46) et (3.47) montrent les évolutions de la puissance crête de l'onde harmonique relevée en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  du faisceau pompe sur les différents échantillons. La tension appliquée aux bornes des électrodes pendant la polarisation est différente pour chaque échantillon.

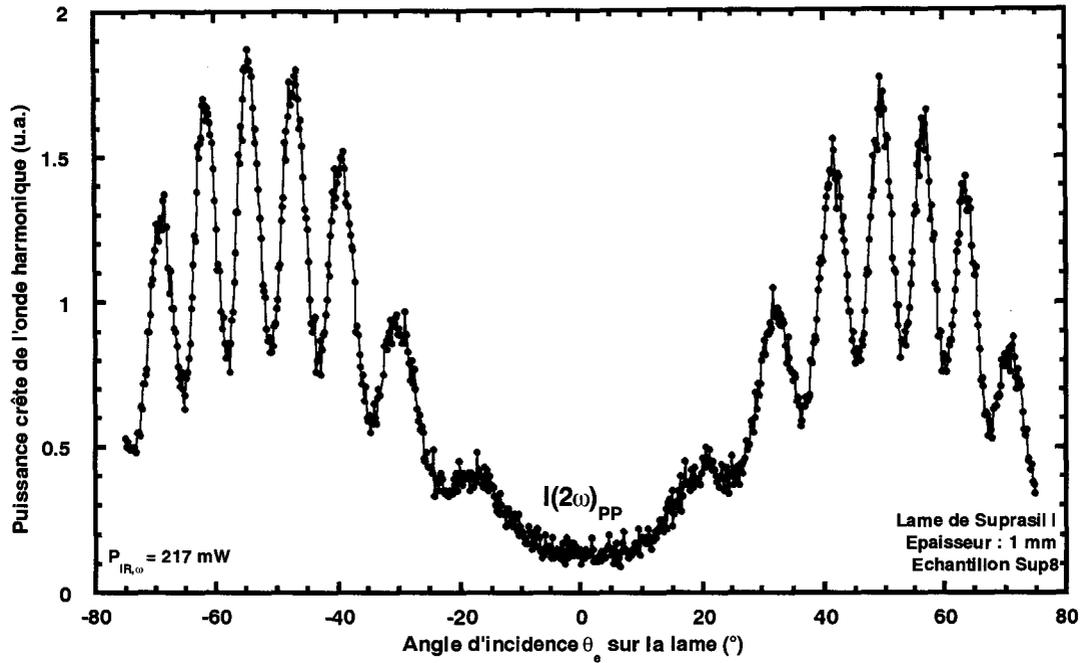


Figure 3.45 : Frange de Maker obtenue dans un verre de Suprasil<sup>TM</sup> I d'épaisseur égale à 1 mm. La lame a été polarisée avec une tension de 5 kV pendant 90 min à 290 °C.

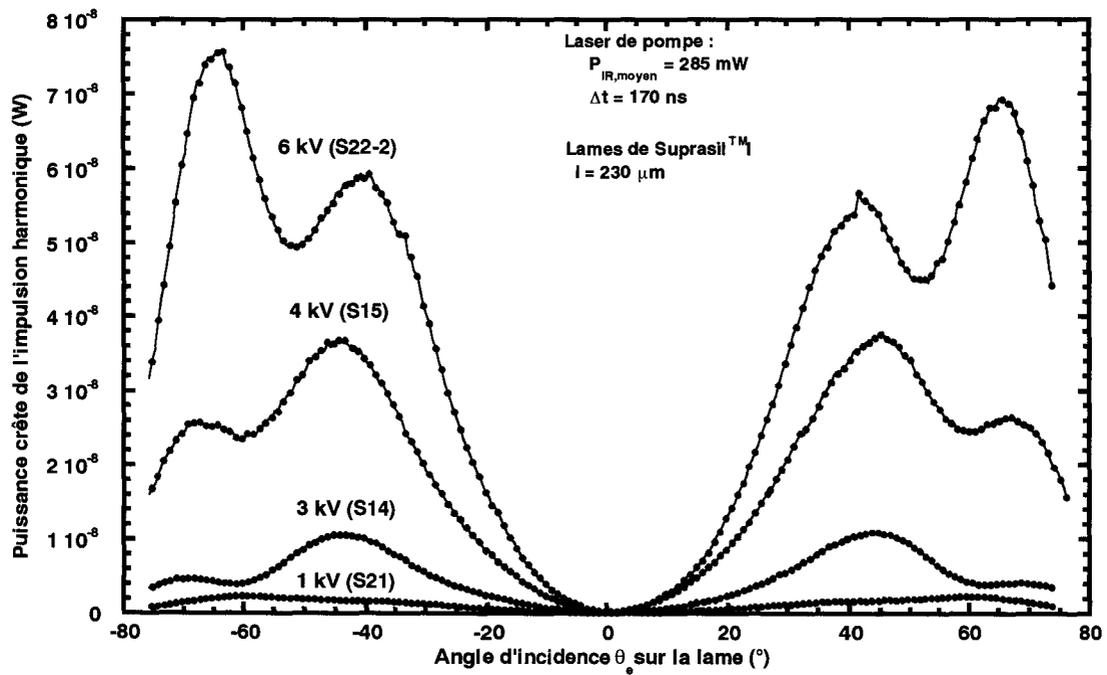


Figure 3.46 : Evolution de la puissance crête harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  sur les lames. Le paramètre de l'étude est la tension appliquée durant la polarisation du verre. Les épaisseurs des lames sont égales à  $235 \pm 10 \mu\text{m}$ .

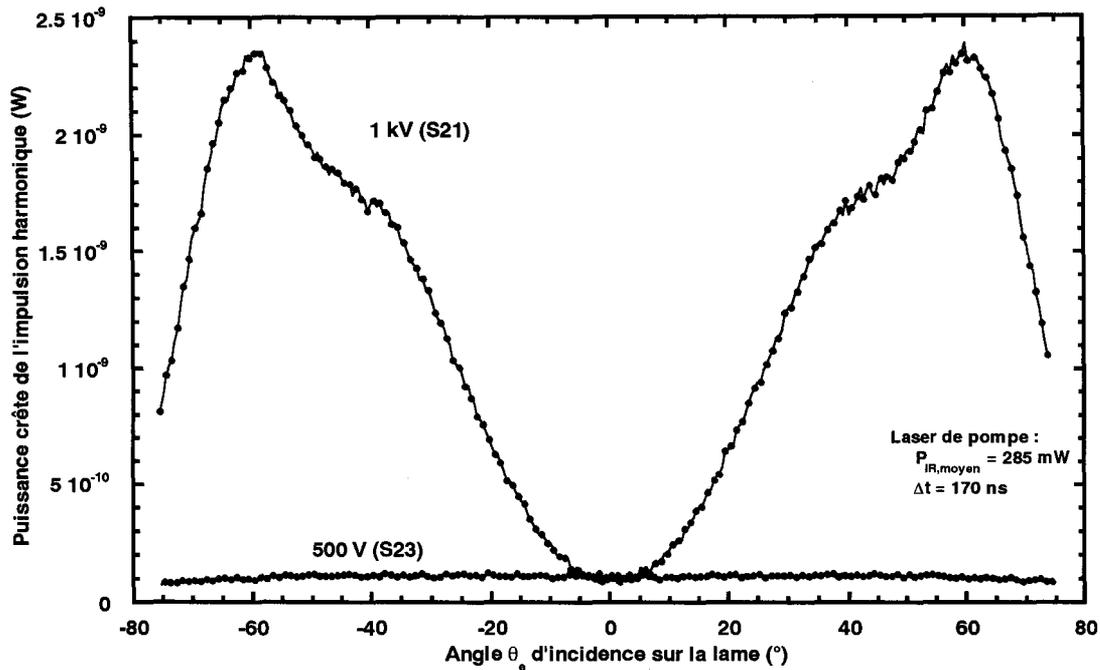


Figure 3.47 : Evolution de la puissance crête harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  sur la lame. Le paramètre de l'étude est la tension appliquée durant la polarisation du verre. L'épaisseur de la lame est égale à  $235 \pm 10 \mu\text{m}$ .

La figure (3.45) représente l'évolution de la puissance crête  $P^{2\omega}$  en fonction de  $\theta_e$  lorsque l'épaisseur de l'échantillon est égale à 1 mm. Les oscillations détectées dans le profil de la frange de Maker en provenance de lames d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 polarisées avec une tension inférieure à 1.5 kV (figure 3.31 du paragraphe C.III.2.1) sont également apparentes sur la figure (3.45). Le contraste de ces oscillations est nettement supérieur à celui observé sur la courbe de la figure (3.31). En outre, comme sur la figure (3.31), sept maxima sont visibles sur la courbe de la figure (3.45) lorsque l'angle d'incidence varie de 0 à 75°. Par ailleurs, le contraste des oscillations relevées sur la courbe de la figure (3.45) est significativement plus important que celui apparent sur la courbe de la figure (3.43). Ce résultat paraît curieux puisque les deux échantillons de Suprasil<sup>TM</sup> I ont été polarisés dans des conditions analogues. Il faut noter que les échantillons proviennent de lots différents. Nous procédons à l'heure actuelle à des études de spectroscopie IR afin d'établir les différences susceptibles d'exister dans leur composition.

Sur les figures (3.46) et (3.47) ont été regroupées des abaques représentant les évolutions de la puissance  $P^{2\omega}$  en fonction de l'angle d'incidence, le paramètre des

abaques est constitué par la tension de polarisation qui varie de 0.5 à 6 kV. Les échantillons utilisés sont dans ce cas des lames à faces parallèles d'épaisseur égale à  $235 \pm 10 \mu\text{m}$ . A l'examen de ces courbes, il apparaît que la puissance crête harmonique croît en fonction de la tension de polarisation. Ce résultat est valable quelle que soit la valeur de l'angle d'incidence sur l'échantillon. On peut remarquer également que l'évolution de ces courbes n'est pas monotone. En particulier, elles se distinguent de celles obtenues dans les échantillons d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 par la présence d'un minimum situé entre  $40^\circ$  et  $65^\circ$  lorsque la tension de polarisation est supérieure à 1 kV ou d'un changement de la pente vers  $40^\circ$  lorsque la tension  $V$  est égale à 1 kV. Lorsque  $V$  est égal à 500 V, aucun signal harmonique n'est décelable.

L'examen de ces courbes montre également que, à tension de polarisation égale, la puissance harmonique est d'un ordre de grandeur inférieure à celle relevée dans les échantillons d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 alors que la puissance de pompe est du même ordre.

### C.III.3.3 Interprétation des résultats expérimentaux.

Considérons tout d'abord la figure (3.45). L'évolution du profil de la puissance crête en fonction de l'angle  $\theta_e$  ne peut plus s'expliquer si l'on suppose que la polarisation du verre a créé une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  sur une zone dont l'épaisseur est limitée à quelques micromètres. D'autre part, le nombre d'oscillations de la puissance est le même lorsque l'échantillon est constitué par une lame d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 polarisée avec une tension inférieure à 1.5 kV, ou par une lame de Suprasil<sup>TM</sup> I de même épaisseur  $l$  (égale à 1 mm). Pour rendre compte de la position angulaire de ces maxima, il faut que l'une ou l'autre des trois hypothèses suivantes soient vérifiées :

- L'épaisseur  $L$  de la zone polarisée est de l'ordre de celle de la lame (figure 3.48a).
- La zone polarisée est constituée de deux couches minces dont l'une est située près de la surface anodique et l'autre près de la surface cathodique (figure 3.48b).

••• La zone polarisée est une combinaison linéaire de ces deux profils (figure (3.48c)).

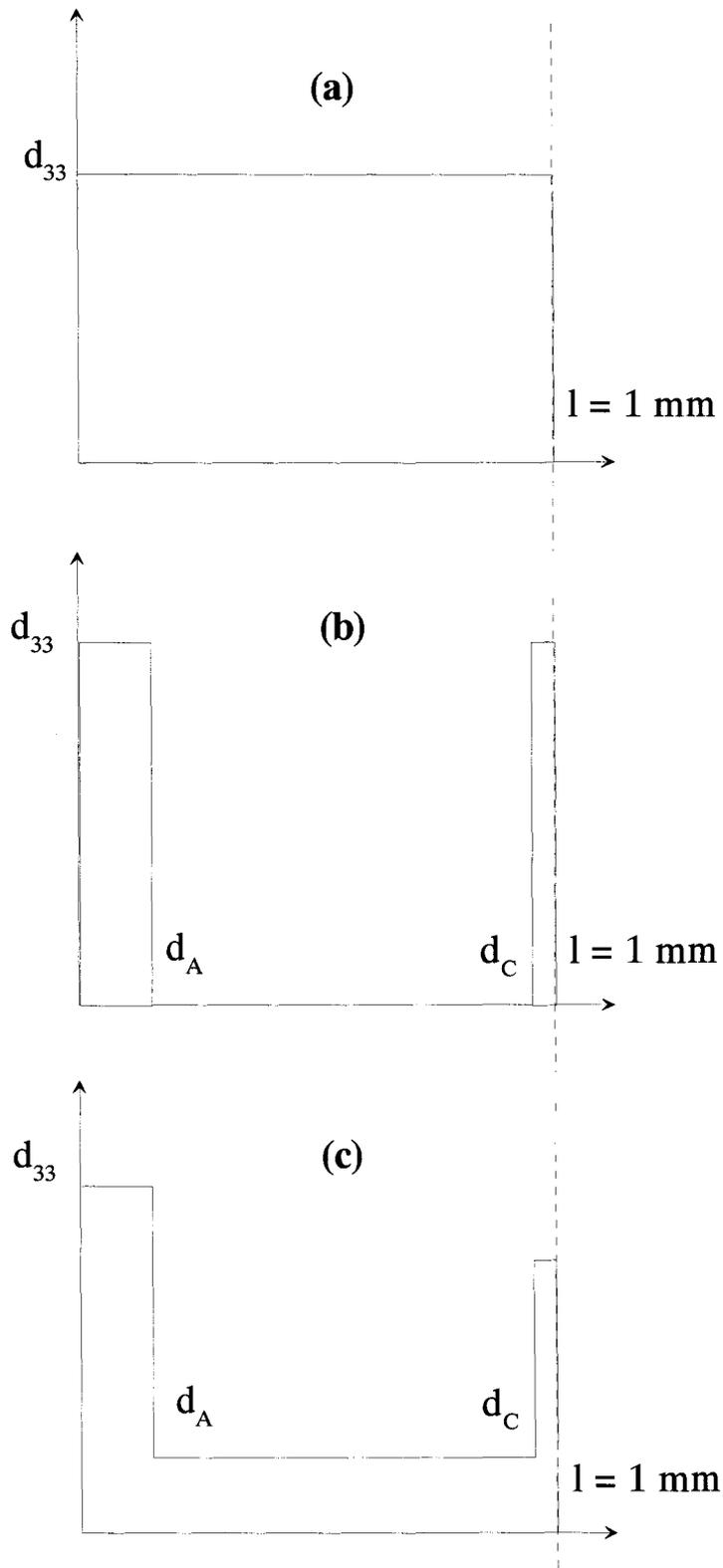


Figure 3.48 : Evolutions possibles de la valeur de  $d_{33}$  en fonction de la profondeur  $Z$  dans l'échantillon permettant de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus dans des échantillons de Suprasil<sup>TM</sup> 1.

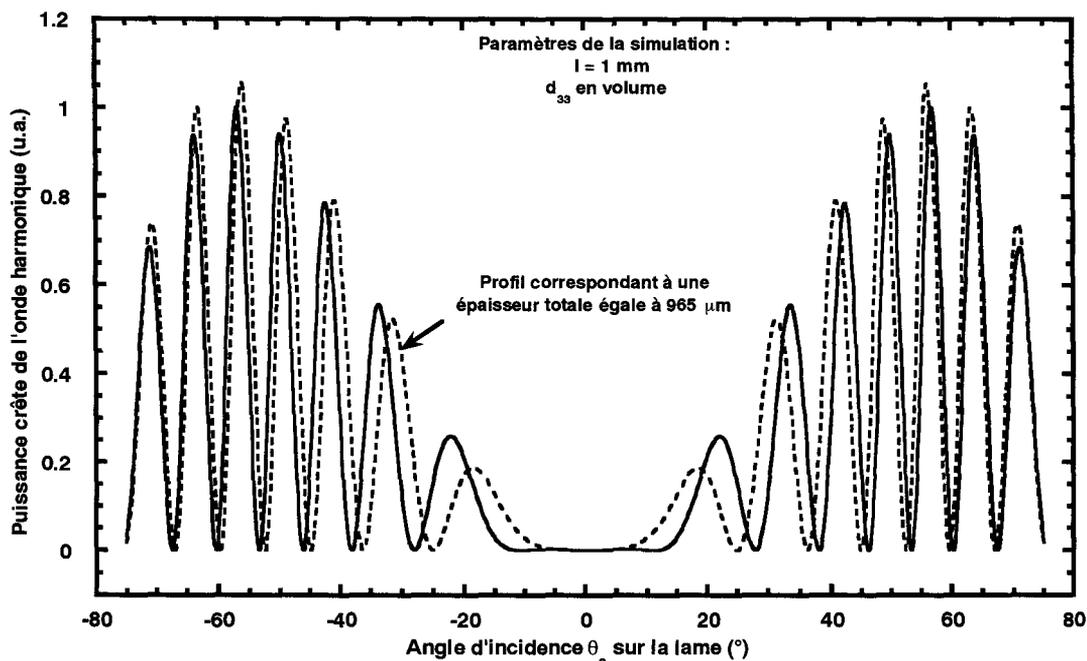


Figure 3.49 : Franges de Maker calculées en supposant que le verre est polarisé sur toute l'épaisseur  $l$  de l'échantillon ( $l=1\text{mm}$ ) (courbe en trait plein). Le profil de  $d_{33}$  correspondant est représenté en (a) sur la figure (3.48). La courbe en traits pointillés correspond à une épaisseur totale  $l$  égale à  $965\ \mu\text{m}$ .

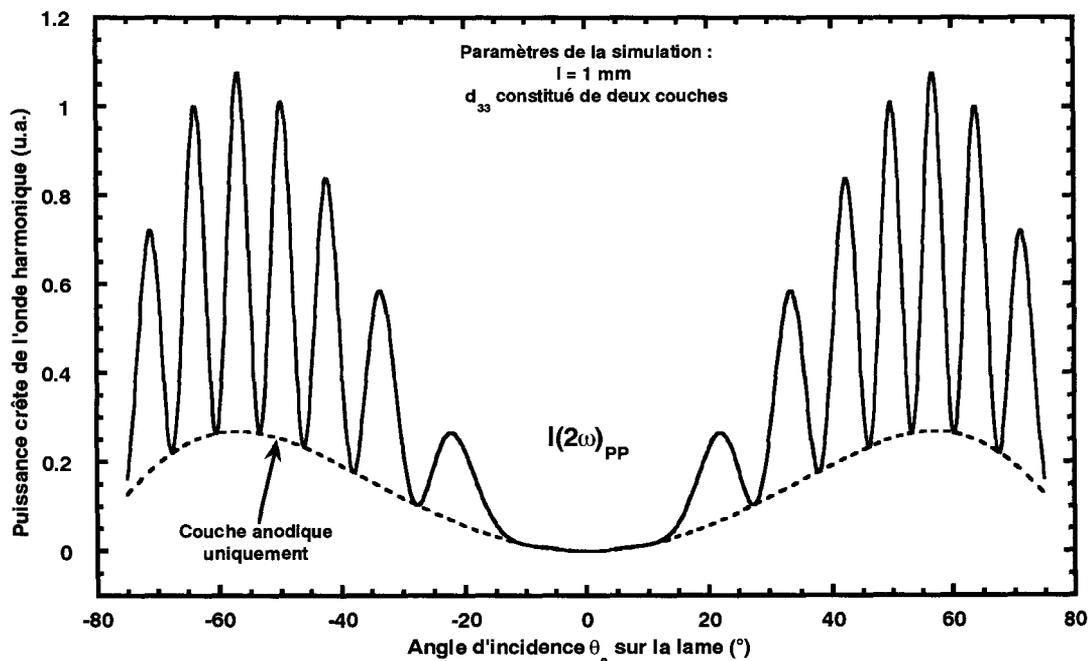


Figure 3.50 : Franges de Maker calculées en supposant qu'une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est créée sur deux couches. L'une est située près de la surface anodique et l'autre près de la surface cathodique. Le profil de  $d_{33}$  correspondant est représenté en (b) sur la figure 3.48. Les valeurs de  $d_A$  et  $d_C$  sont prises égales respectivement à  $20\ \mu\text{m}$  et à  $5\ \mu\text{m}$  pour la simulation. La courbe en traits pointillés correspond à la puissance harmonique lorsque seule la couche anodique existe.

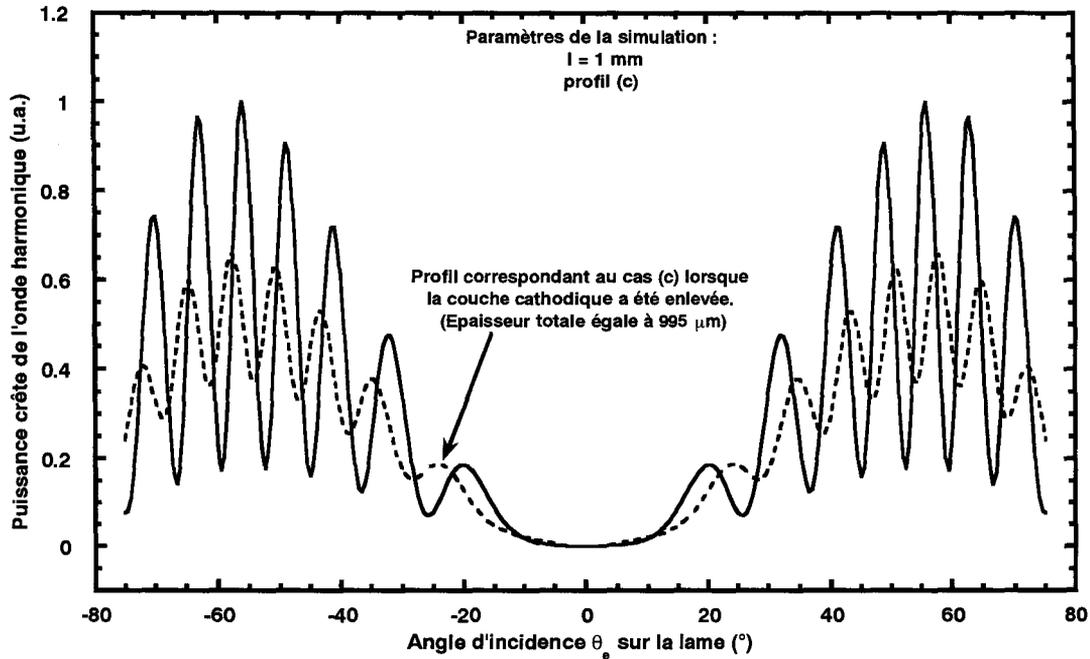


Figure 3.50bis : Franges de Maker calculées en supposant qu'une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est créée sur deux couches (l'une est située près de la surface anodique et l'autre près de la surface cathodique) et en volume (cas c). Le profil de  $d_{33}$  correspondant est représenté en (a+b) sur la figure 3.48. Les valeurs de  $d_A$  et  $d_C$  sont prises égales respectivement à  $20 \mu\text{m}$  et à  $5 \mu\text{m}$  pour la simulation. La courbe en traits pointillés correspond à la puissance harmonique lorsque la couche cathodique a été enlevée (épaisseur totale égale à  $995 \mu\text{m}$ ).

Cette affirmation est illustrée sur les figures (3.49), (3.50) et (3.50bis). Les figures (3.49), (3.50) et (3.50bis) représentent l'évolution de la puissance harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_0$  calculée en supposant que l'épaisseur  $l$  de l'échantillon est égale à  $1 \text{ mm}$ . La figure (3.49) correspond au cas d'une polarisation uniforme. La figure (3.50) correspond à celui de deux couches minces polarisées, la figure (3.50bis) à la combinaison des deux profils. Les épaisseurs  $d_A$  (couche anodique,  $20 \mu\text{m}$ ) et  $d_C$  (couche cathodique,  $5 \mu\text{m}$ ) ont été choisies empiriquement de façon à reproduire l'allure de nos résultats expérimentaux.

Nous constatons que les courbes représentées sur les figures (3.50) et (3.50bis) reproduisent assez bien l'allure de la courbe expérimentale tracée sur la figure (3.45).

Afin de distinguer le cas où la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans le volume du matériau (par exemple : cas c) de celui où elle est localisée dans deux couches localisées près des surfaces anodiques et cathodiques (cas b), nous

avons entrepris de réaliser des polissages successifs des faces anodiques et cathodiques de ces échantillons.

L'analyse du profil des franges de Maker obtenues après polissage permet d'obtenir des informations sur la localisation de la susceptibilité non-linéaire créée dans le matériau.

### C.III.3.4 Localisation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans un verre de Suprasil<sup>TM</sup> 1. Mise en œuvre d'une méthode de polissage des échantillons.

Nous avons choisi d'effectuer une première étude dans une lame de Suprasil<sup>TM</sup> I d'épaisseur 1 mm. Cette lame a été polarisée avec une tension égale à 5 kV. La figure (3.51) représente l'évolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur la lame avant mise en œuvre de l'opération de polissage.

Nous avons effectué trois polissages de la face cathodique de l'échantillon de telle sorte que l'épaisseur totale a diminué respectivement de 30, 65 et 105  $\mu\text{m}$ .

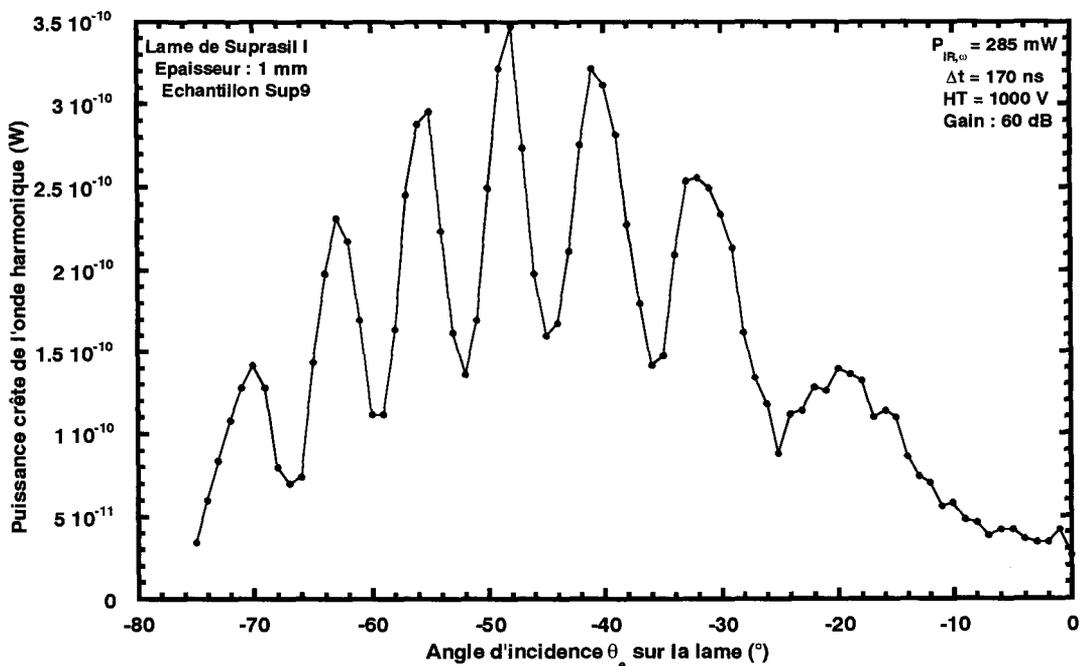


Figure 3.51 : Evolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur la lame. L'échantillon est une lame de Suprasil<sup>TM</sup> I polarisée avec une tension de 5 kV. La température a été fixée à 290 °C et la durée de polarisation à 90 minutes.

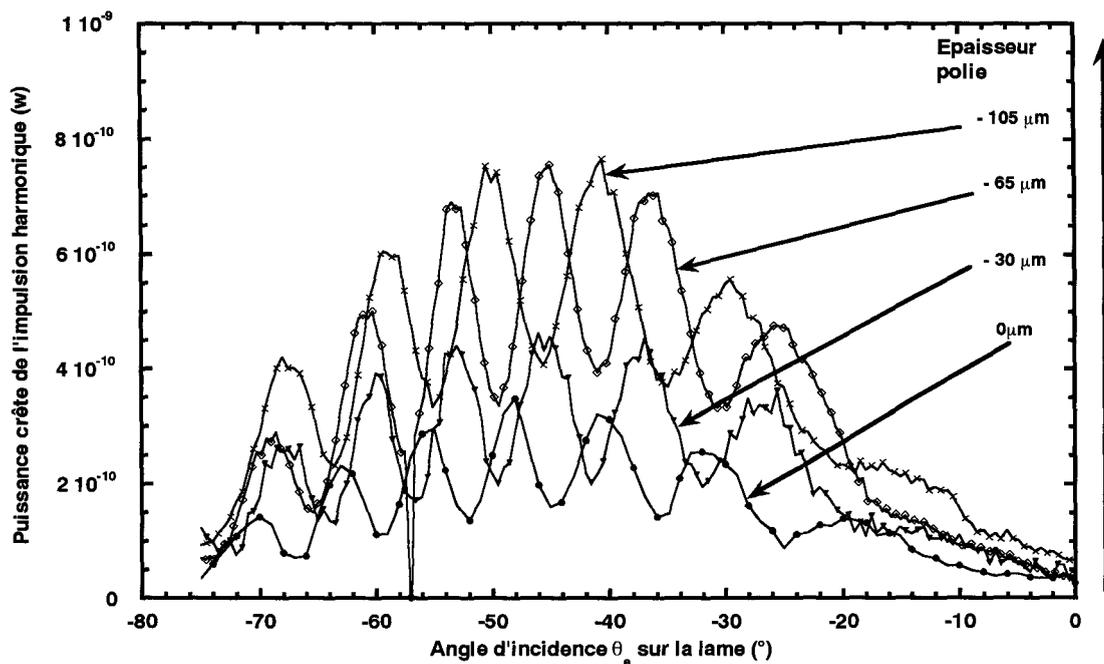


Figure 3.52 : Evolution de la puissance crête harmonique en fonction de  $\theta_e$  lorsque la face cathodique est polie. Les différentes épaisseurs enlevées sont notées sur le graphique. Elles sont estimées avec une précision de  $\pm 5 \mu\text{m}$ .

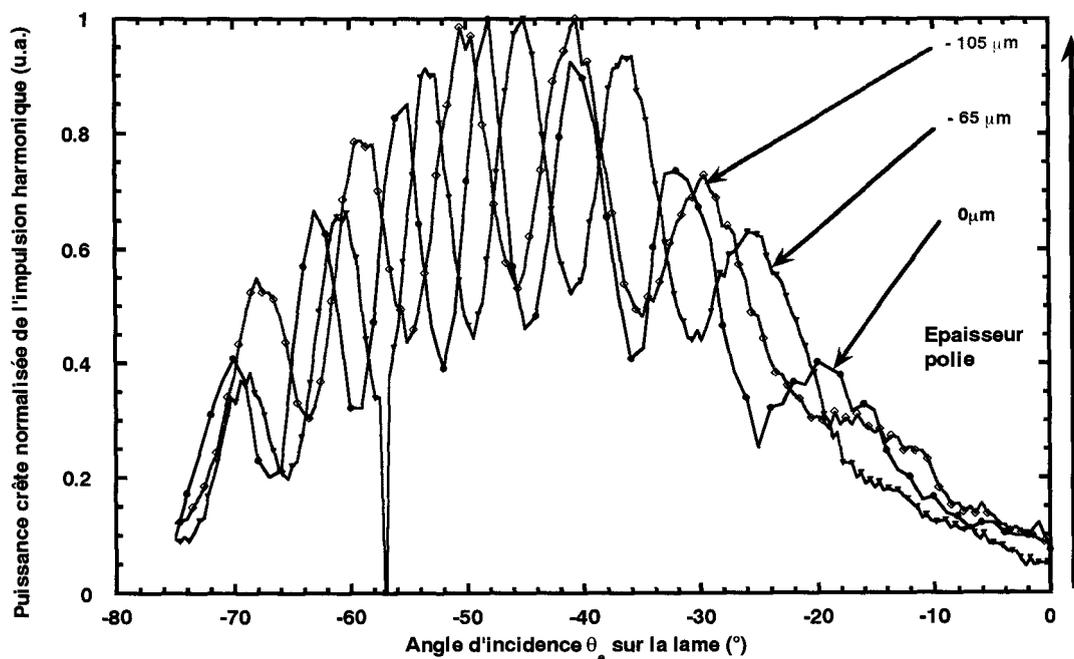


Figure 3.53 : Evolution de la puissance crête normalisée en fonction de l'angle  $\theta_e$ . L'épaisseur enlevée constitue le paramètre de l'étude.

Ces polissages ont été réalisés en utilisant la méthode décrite dans le paragraphe C.III.2.4. Les épaisseurs enlevées ont été estimées en mesurant l'épaisseur totale de l'échantillon avant et après polissage grâce à un palmer de précision 5  $\mu\text{m}$ . Les franges de Maker obtenues après ces polissages sont représentées sur les figures (3.52) et (3.53). La figure (3.53) représente l'évolution de la puissance crête normalisée de l'impulsion harmonique en fonction de  $\theta_e$ .

A l'examen de ces courbes, il s'avère que la modulation dans le profil des franges de Maker est toujours présente. Lorsque l'épaisseur de verre enlevée augmente, on peut remarquer que :

- Le contraste de la modulation ne semble pas évoluer de façon significative.
- Les positions des maxima de la puissance crête harmonique évoluent.
- La valeur moyenne de la puissance crête de l'impulsion harmonique augmente.

Nous n'avons pas d'explication pour le dernier point, si ce n'est une possibilité d'erreur de calibration de puissance qui serait survenue lors d'une remise en place de l'expérience. Cependant, les deux premières observations conduisent à supposer que la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée **dans tout le volume de l'échantillon**. En effet, si la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  était créée dans deux couches situées à proximités de la surface anodique et cathodique (cas b), l'ablation de la couche cathodique ferait disparaître la modulation visible dans la frange de Maker. Cette affirmation est illustrée sur la figure (3.50). Sur cette figure est représentée en traits pointillés l'évolution de la puissance crête harmonique normalisée en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  lorsque la couche cathodique est supposée enlevée. La puissance harmonique suit dans ce cas une loi d'évolution semblable à celle obtenue dans l'Infrasil<sup>TM</sup> 301. Expérimentalement, nous constatons d'une part que la modulation ne disparaît pas lorsque la face cathodique de l'échantillon est polie. **D'autre part, la figure (3.53) montre que le contraste des franges reste sensiblement identique malgré le polissage.**

La figure (3.49) correspond à une simulation du cas (a). A l'examen de cette figure, il apparaît que les minima de la puissance crête harmonique sont tous nuls.

Expérimentalement, on peut remarquer que les minima de la puissance  $P^{2\omega}$  ne sont jamais égaux à zéro. Le cas (a) ne correspond donc pas à nos expériences. Une simulation du cas (c) est représentée sur la figure (3.50bis) (courbe en trait plein). L'épaisseur de la couche anodique a été choisie égale à 20  $\mu\text{m}$ . Celle de la couche cathodique est égale à 5  $\mu\text{m}$ .

Sur la figure (3.50bis), nous avons également représenté le résultat d'une simulation (traits pointillés) dans laquelle la couche cathodique a été enlevée (épaisseur totale égale à 995  $\mu\text{m}$ ). On peut alors remarquer que le polissage de la face cathodique se traduit par une diminution du contraste des franges. L'examen des courbes expérimentales représentées sur la figure (3.53) montre que le polissage de la face cathodique ne s'est pas traduit par une variation significative du contraste. Le cas (c) ne correspond donc pas lui aussi à nos expériences. Il faut cependant noter que l'allure des deux courbes représentées sur cette figure est identique à celles représentées sur les figures (3.45) et (3.53).

Ainsi, nous supposons dans la suite de ce chapitre que la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans le volume du matériau et dans une couche située à proximité de la surface qui a été en contact avec l'anode durant la polarisation thermique du verre (cas (c) dans lequel  $d_C=0$ ).

La variation de la position angulaire consécutive aux différents polissages résulte de la variation de l'épaisseur totale  $l$  de l'échantillon. Un exemple est montré sur la figure (3.49) lorsque l'épaisseur passe de 1 mm à 0.965 mm (-35  $\mu\text{m}$ ).

### C.III.3.5 Détermination plus précise de la loi d'évolution en fonction de la profondeur $Z$ de la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ .

Dans ce paragraphe, nous cherchons à préciser la loi d'évolution de  $d_{33}(Z)$  en fonction de la profondeur  $Z$ . Cette détermination s'effectue de la manière suivante : nous effectuons une **hypothèse sur la forme de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux** créée dans le matériau. Ensuite, les paramètres du profil de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  sont déterminés en utilisant une méthode d'interpolation par moindres carrés non-linéaires. Ceci revient à **superposer au mieux la courbe théorique obtenue par simulation avec la courbe expérimentale**. Un test de

validité du profil est réalisé en effectuant un polissage de la face anodique et un polissage de la face cathodique. L'évolution en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  de la puissance crête harmonique, générée dans la lame qui a été polie, est ensuite relevée expérimentalement. Elle est comparée à une simulation numérique dans laquelle nous tenons compte de la valeur de l'épaisseur enlevée.

C.III.3.5.1 Recherche de profils compatibles avec les résultats expérimentaux obtenus dans des lames de Suprasil™ I.

Pour réaliser cette étude, nous avons polarisé une lame à faces parallèles d'épaisseur égale à  $235 \pm 5 \mu\text{m}$  (lame notée S14). La tension de polarisation a été fixée à 3 kV. La puissance crête harmonique a été relevée en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  du faisceau pompe sur la lame. Son évolution est présentée sur la figure (3.46). La figure (3.54) représente l'évolution de la puissance crête harmonique normalisée en fonction de l'angle  $\theta$  interne dans la lame lorsque celle-ci est placée entre les deux lentilles hémisphériques.

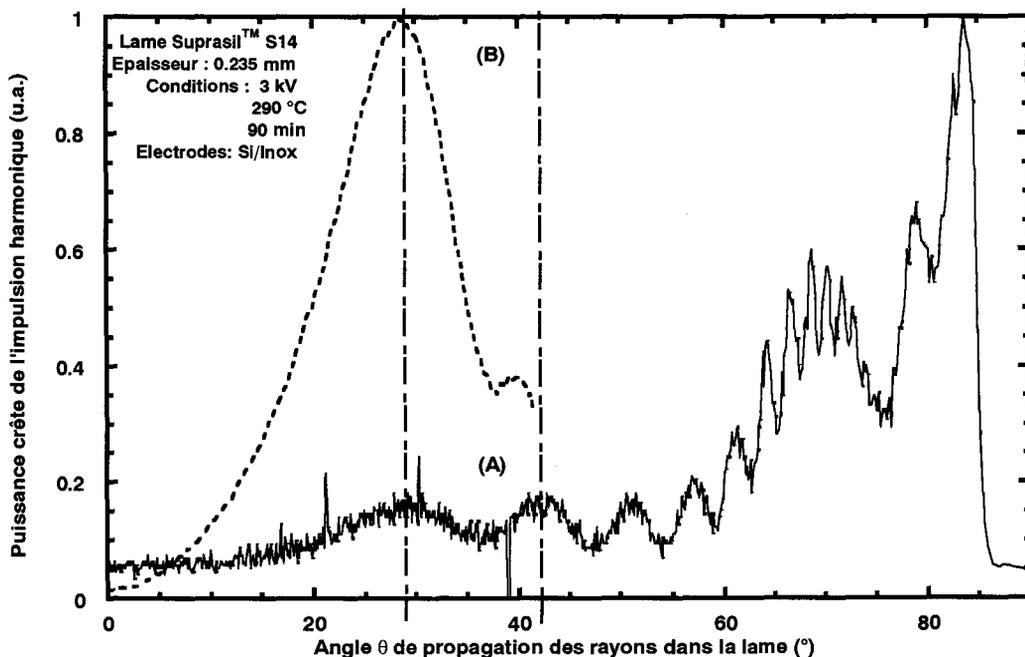


Figure 3.54 : Evolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle  $\theta$  de propagation des rayons dans la lame lorsque celle-ci est accolée contre deux lentilles hémisphériques. La courbe en traits pointillés représente l'évolution de  $P^{2\omega}$  en fonction de l'angle de propagation des rayons dans la silice lorsque la lame est dans l'air.

La courbe correspondant au relevé de la puissance lorsque la lame est dans l'air est également représentée en fonction de l'angle interne de propagation des rayons dans la silice.

L'examen de cette figure montre que la position du premier maximum de puissance est identique dans les deux montages optiques utilisés. On peut également remarquer que la position angulaire du second maximum de la courbe (B) apparaît à un angle légèrement inférieur à celui de la courbe (A). Cette différence résulte de la chute de la puissance optique transmise lorsque l'angle d'incidence devient supérieur à 60 °.

La puissance optique harmonique représentée sur la courbe (A) est constituée d'une modulation principale et d'une surmodulation de période plus petite.

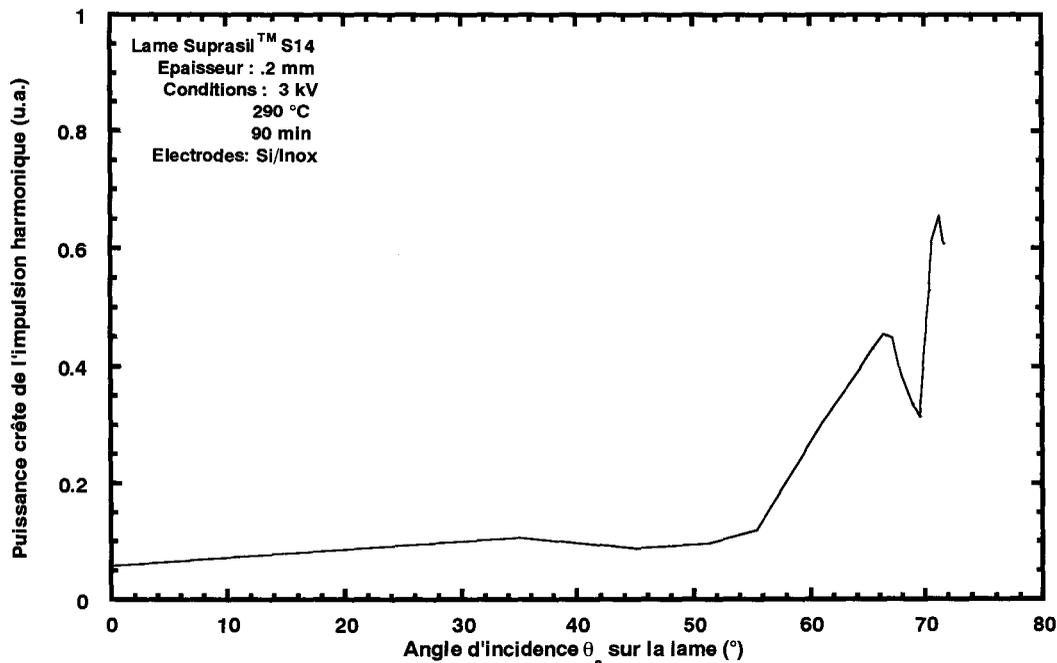


Figure 3.55 : Evolution de la puissance harmonique des minima de la courbe 3.54.

Cette surmodulation peut être interprétée comme la conséquence de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans tout le volume du matériau\*. Ainsi, ne pas prendre en compte la surmodulation revient à ne considérer que la seule contribution de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée près de la surface anodique. L'évolution de

\* Nous constatons en effet que le nombre de franges correspondant à une surmodulation est égal à 7 dans les lames d'épaisseur 1 mm et à 2 dans les lames d'épaisseur 235  $\mu\text{m}$  (l'angle d'incidence  $\theta_0$  est limité à 75 °).

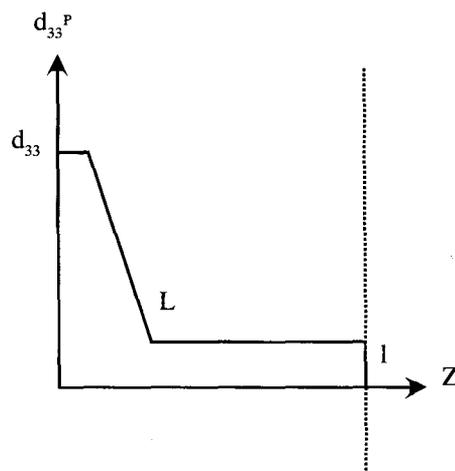
la puissance harmonique correspondant aux minima de la courbe (A) est représentée en fonction de  $\theta_e$  sur la figure (3.55).

On constate que la courbe présente plusieurs maxima et minima en fonction de l'angle  $\theta_e$ . En outre, la puissance harmonique correspondant aux minima n'est pas égale à zéro.

Différents profils de  $d_{33}$  sont représentés dans l'annexe D en fonction de la profondeur  $Z$ . Grâce à la relation (3.44) qui lie la valeur de  $P^{2\omega}$  à la valeur de l'angle d'incidence  $\theta_e$ , nous avons calculé pour différents profils de  $d_{33}$  l'évolution de  $P^{2\omega}$  en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  sur la lame lorsque celle-ci est placée entre deux lentilles hémisphériques.

Ces simulations montrent qu'un profil en forme de « triangle écranté » permet de rendre compte de la réalité expérimentale. Ce profil est en outre compatible avec le modèle de conduction ionique présenté dans le chapitre II.

Dans la suite de ce paragraphe, nous supposons donc que la loi d'évolution de la valeur de  $d_{33}$  en fonction de  $Z$  peut être représentée par une loi « triangle écranté » et un fond continu (figure 3.56).



**Figure 3.56 : Schéma représentant le profil de  $d_{33}(Z)$  en fonction de la profondeur  $Z$ . Ce profil est utilisé pour effectuer les simulations numériques des franges de Maker dans les verres de Suprasil<sup>TM</sup> I.**

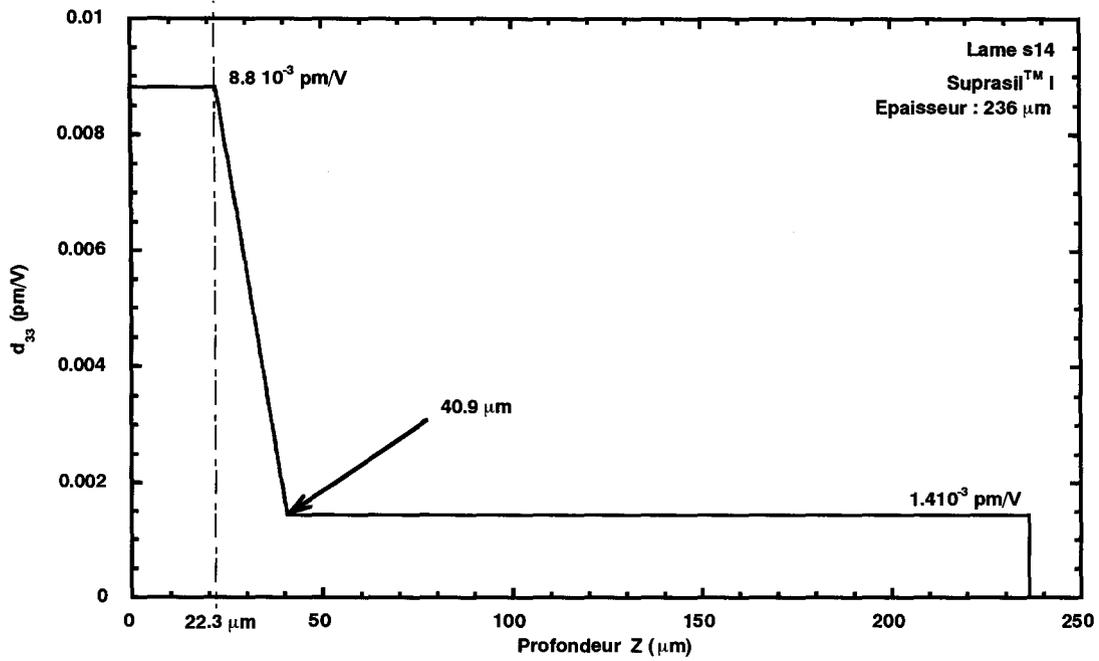


Figure 3.57 : Evolution de la valeur de  $d_{33}$  en fonction de la profondeur  $Z$  dans le matériau. Les paramètres de la simulation sont indiqués sur la figure.

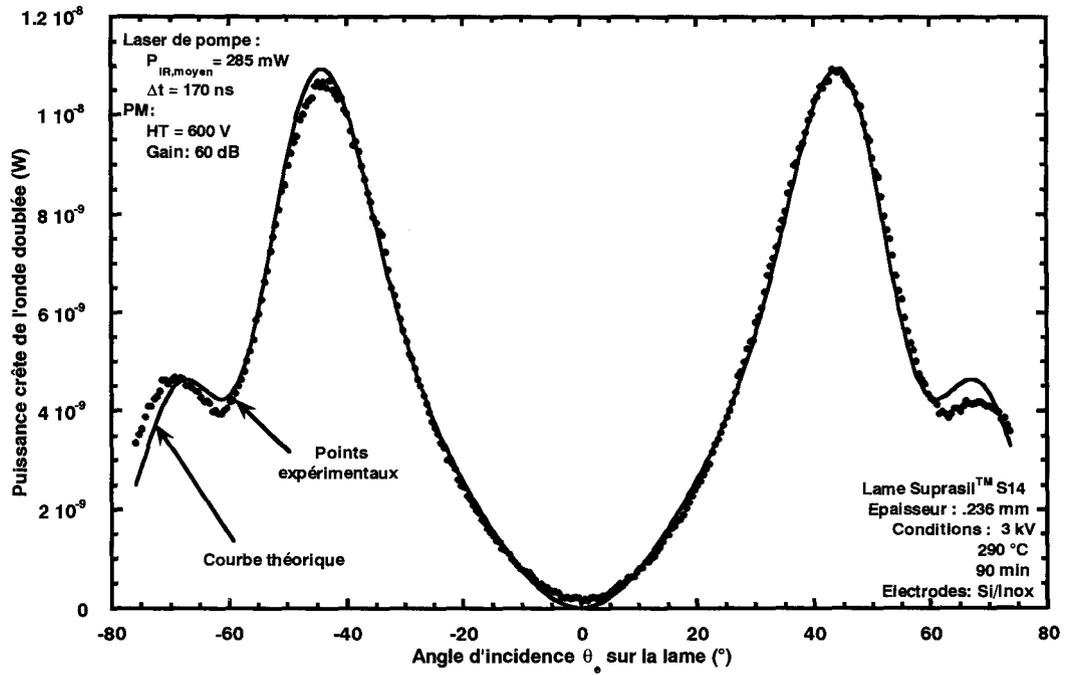


Figure 3.58 : Evolution de la puissance crête harmonique en fonction de  $\theta_e$ . La courbe en trait plein correspond à la simulation numériques à partir du profil de la figure (3.57).

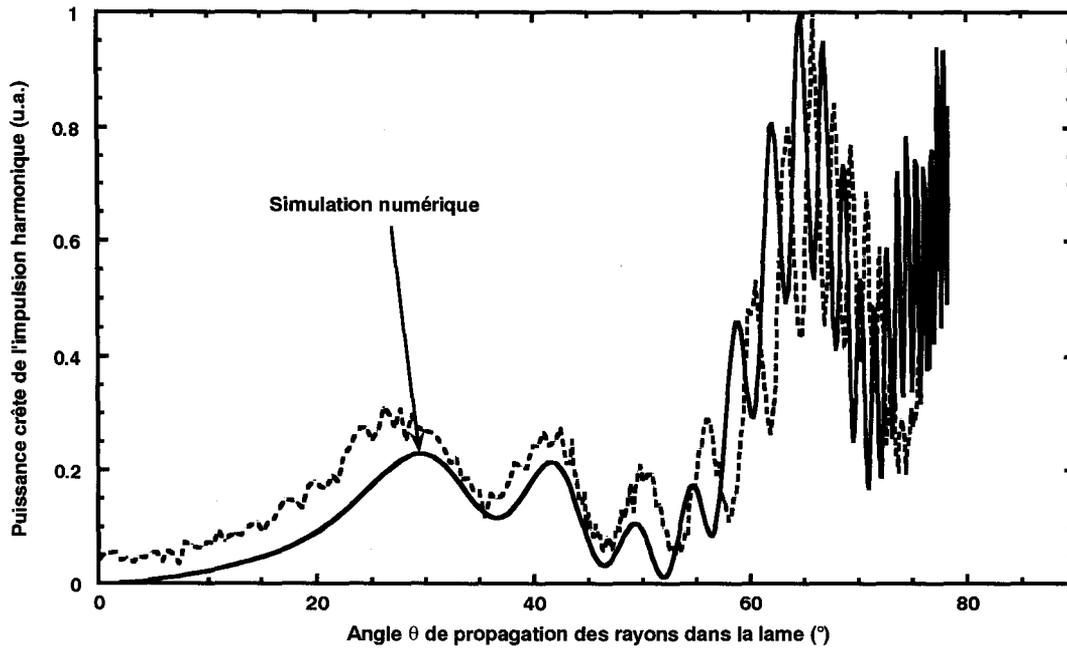


Figure 3.59 : Simulation numérique correspondant à l'évolution de  $P^{2\omega}$  en fonction de  $\theta_e$  lorsque la lame est accolée à deux lentilles hémisphériques.

Le résultat de l'ajustement par méthode des moindres carrés conduit au profil de  $d_{33}$  représenté sur la figure (3.57). La valeur maximale du coefficient  $d_{33}$  est estimée à  $8.8 \cdot 10^{-3}$  pm/V. L'épaisseur de l'échantillon a été estimée par la méthode d'interpolation à  $236 \mu\text{m}$ . L'épaisseur obtenue par la simulation numérique est donc en bon accord avec la mesure de l'épaisseur effectuée grâce au palmer.

La courbe expérimentale (enregistrée sans lentille hémisphérique) représentant l'évolution de la puissance crête harmonique en fonction de  $\theta_e$  et la courbe calculée en supposant que le profil de  $d_{33}(Z)$  est celui représenté sur la figure (3.57) sont tracées sur la figure (3.58).

L'examen de cette figure montre que la simulation numérique permet de bien rendre compte de l'évolution de la puissance crête harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  sur l'échantillon. Sur la figure (3.59), nous avons représenté l'évolution de  $P^{2\omega}$  calculée en fonction de  $\theta_e$  lorsque la lame est placée entre les lentilles hémisphériques. La comparaison de ce graphe avec la courbe expérimentale représentée sur la figure (3.54) montre que l'évolution de la puissance harmonique calculée est en bon accord avec la puissance harmonique expérimentale.

### C.III.3.5.2 Etude du résultat d'un polissage de la face anodique et de la face cathodique. Validation du profil de $d_{33}$ choisi.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de procéder à un test supplémentaire de l'adéquation du profil représenté sur la figure (3.57) à rendre compte de l'évolution de la puissance crête de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$ . Pour réaliser cette étude, nous enregistrons l'évolution de  $P^{2\omega}$  en fonction de  $\theta_e$  avant et après le polissage des faces anodique et cathodique de lames polarisées dans les mêmes conditions.  $P^{2\omega}(\theta_e)$  expérimental est ensuite comparé à  $P^{2\omega}(\theta_e)$  théorique.

#### C.III.3.5.2.a Présentation des résultats expérimentaux.

Nous avons polarisé deux lames de Suprasil<sup>TM</sup> I ( $l = 235 \mu\text{m}$ ) dans les mêmes conditions : la tension de polarisation a été fixée à 4 kV. La durée de chauffage ( $T = 290^\circ\text{C}$ ) avec application du champ électrique a été prise égale à 90 minutes.

La figure (3.60) représente l'évolution de la puissance crête harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons lumineux sur la lame pour les deux échantillons.

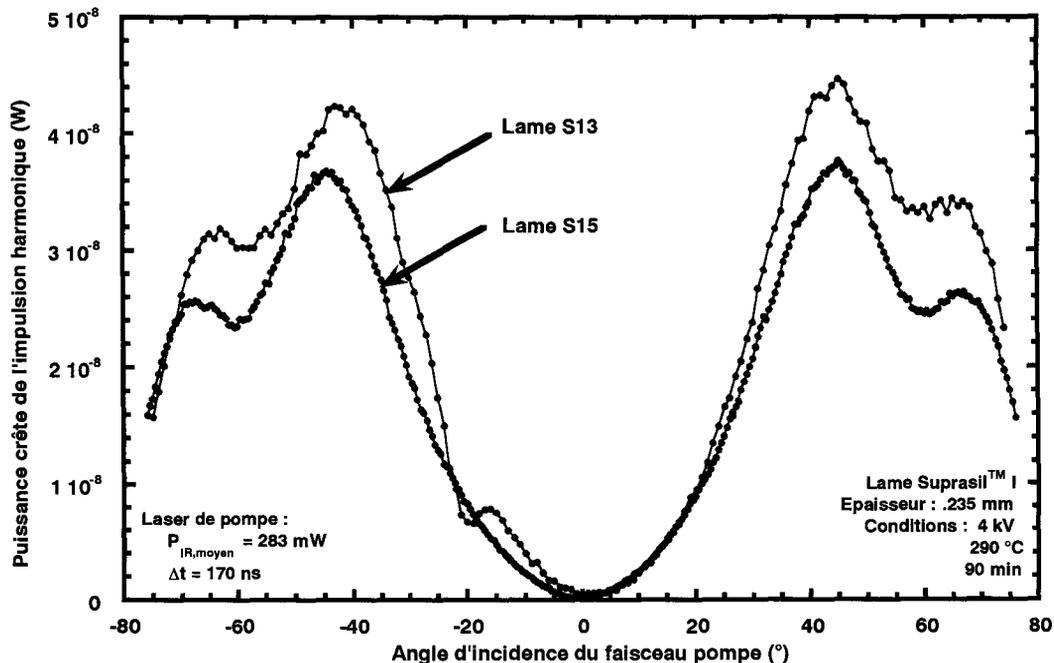


Figure 3.60 : Evolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique en fonction de  $\theta_e$  dans deux lames de Suprasil<sup>TM</sup> I polarisées dans les mêmes conditions.

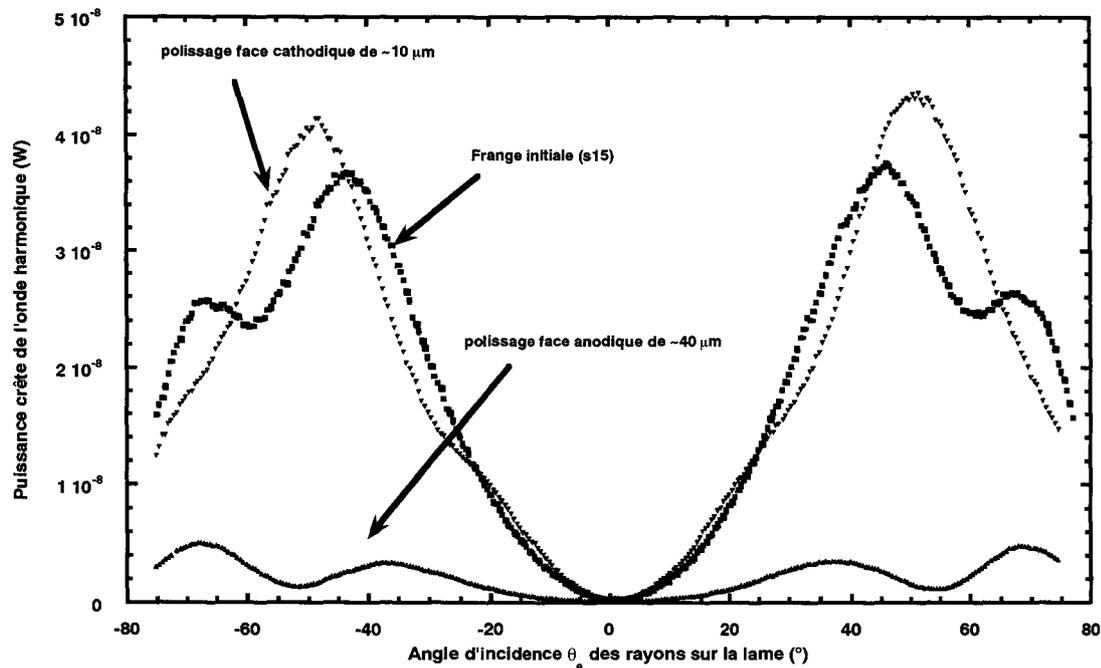


Figure 3.61: Evolution de la puissance crête harmonique en fonction de l'angle  $\theta_e$ .

Un des échantillons (noté lame FC) a été poli sur sa face cathodique. L'autre a subi un polissage de sa face anodique (noté lame FA). Dans le tableau suivant figurent les épaisseurs de verre enlevé.

Lame	Épaisseur enlevée
Lame FC	- 10 $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$
Lame FA	- 40 $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$

Tableau 3.4

La figure (3.61) présente l'évolution de la puissance crête expérimentale en fonction de  $\theta_e$  après les opérations de polissage. L'évolution de la puissance harmonique (relevée avant polissage) en provenance de l'échantillon S15 (correspondant à la lame FA) y est également représentée afin de faciliter la comparaison.

### C.III.3.5.2.b Interprétation des expériences de polissage.

La loi d'évolution de  $d_{33}$  en fonction de  $Z$  présentée sur la figure (3.62) a été déterminée en utilisant la méthode d'ajustement de la courbe expérimentale  $P^{2\omega}(\theta)$  (S15, figure (3.61)) à une courbe déduite de ce profil  $d_{33}(Z)$  (méthode des moindres carrés non-linéaires). Il correspond à l'échantillon non poli.

Nous avons ensuite déterminé numériquement la fonction  $P^{2\omega} = f(\theta_e)$  en supposant que le profil  $d_{33}(Z)$  a été modifié par troncature soit d'une couche d'épaisseur  $\Delta l_A$  (côté anodique), soit d'une couche d'épaisseur  $\Delta l_C$  (côté cathodique). Les valeurs numériques  $\Delta l_A$  et  $\Delta l_C$  ont été déterminées (dans la marge d'erreur expérimentale) de telle façon que les courbes théoriques représentant la puissance harmonique en fonction de  $\theta_e$  se superposent au mieux aux courbes expérimentales (même position angulaire des maxima et minima). Les quantités  $\Delta l_A$  et  $\Delta l_C$  déduites de ces ajustements sont indiquées sur la figure (3.63) où sont représentées les courbes calculées (en bleu) et expérimentales (points).

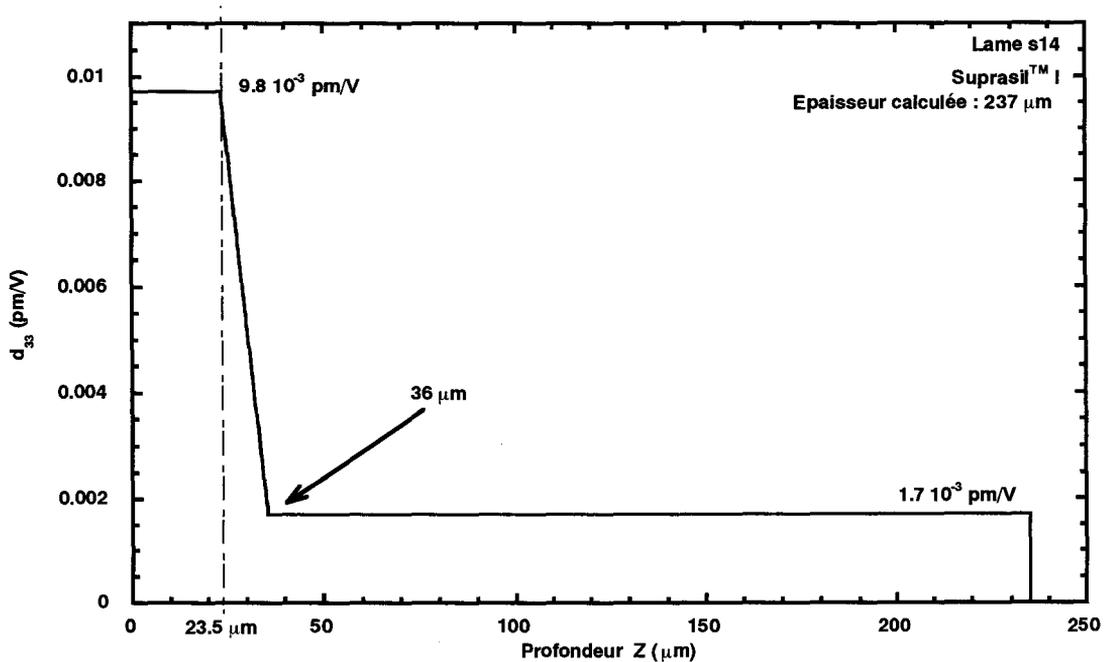


Figure 3.62: Evolution de la valeur de  $d_{33}$  en fonction de la cote  $Z$ .

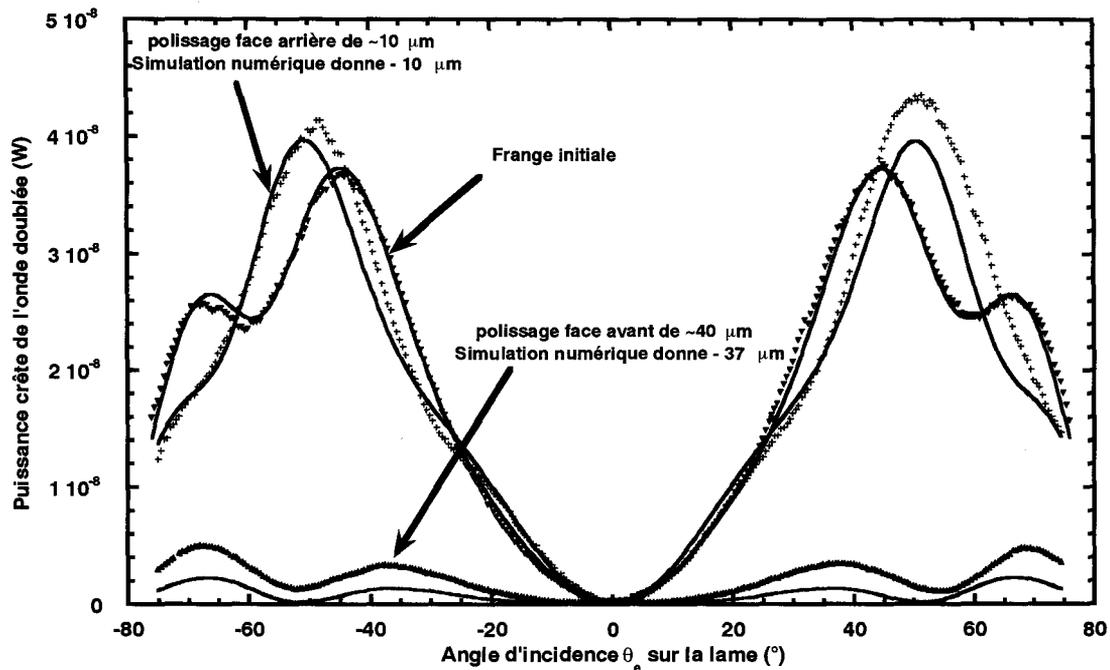


Figure 3.63: Evolution de  $P^{2\omega}(\theta_e)$ . Les courbes théoriques sont représentées en bleu. Les différents types de points correspondent aux données expérimentales.

Plusieurs remarques peuvent être déduites de ces simulations : d'une part, la prise en compte de la réduction d'épaisseur de l'échantillon conduit à des fonctions  $P^{2\omega}(\theta_e)$  en bon accord avec les observations expérimentales. D'autre part, les valeurs de  $\Delta l_A$  et  $\Delta l_C$  déterminées lors de la simulation sont cohérentes avec les épaisseurs mesurées lors du polissage.

Il faut cependant noter que la puissance expérimentale obtenue après polissage de la face anodique est environ 2.5 fois plus élevée que la puissance déduite de la simulation. Nous n'avons pas trouvé pour l'instant d'explication satisfaisante à cette différence.

### C.III.3.6 Détermination des profils de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des lames de Suprasil™ I pour différentes tensions appliquées. Application à la détermination de la concentration effective de charges impliquées dans la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

#### C.III.3.6.1 Présentation des résultats expérimentaux.

Dans ce paragraphe, nous étudions l'évolution de  $d_{33}(Z)$  en fonction de la tension appliquée durant la polarisation thermique de l'échantillon. Nous supposons que la forme de la fonction  $d_{33}(Z)$  est analogue à celle présentée sur les figures (3.56) et (3.62).

Les profils présentés sur la figure ci-dessous ont été obtenus par ajustement des courbes expérimentales  $P^{2\omega} = f(\theta_e)$  aux courbes calculées à partir de ces profils. Les courbes expérimentales ont été représentées sur les figures (3.46) et (3.47).

L'évolution de la puissance crête harmonique calculée a été représentée en fonction de  $\theta_e$  sur les figures (3.63) et (3.58) pour les échantillons polarisés respectivement à 4 kV et à 3 kV. Les figures (3.65) et (3.66) représentent  $P^{2\omega}(\theta)$  théorique pour les échantillons polarisés respectivement à 6 kV et à 1 kV.

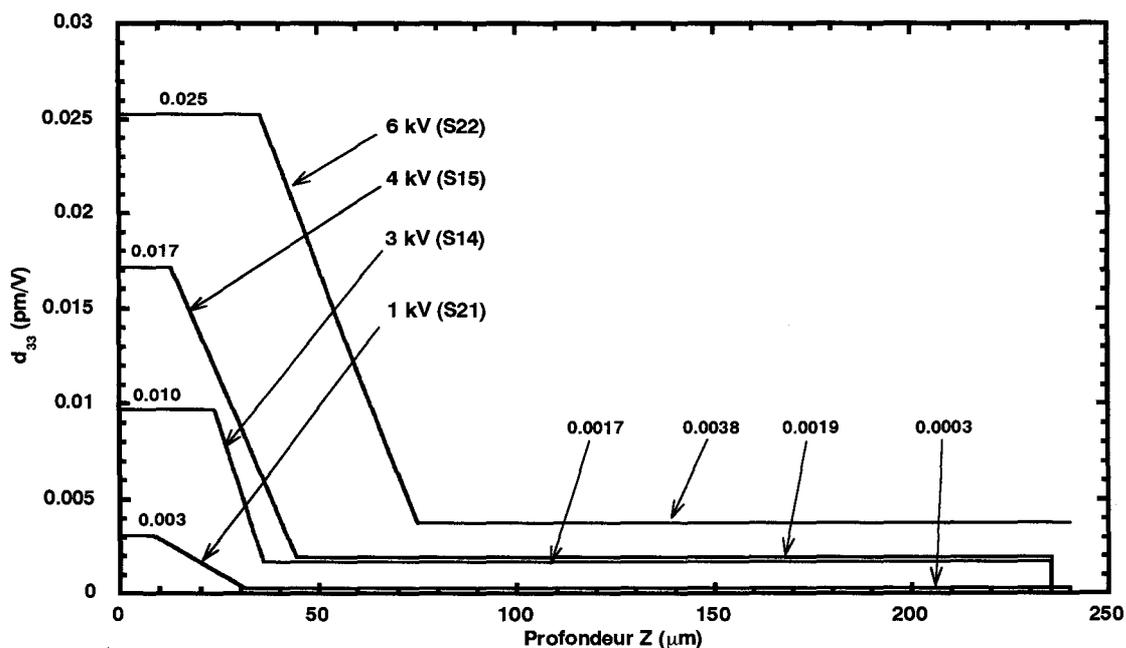


Figure 3.64 : Evolution de  $d_{33}(Z)$  en fonction de la tension appliquée durant la polarisation thermique.

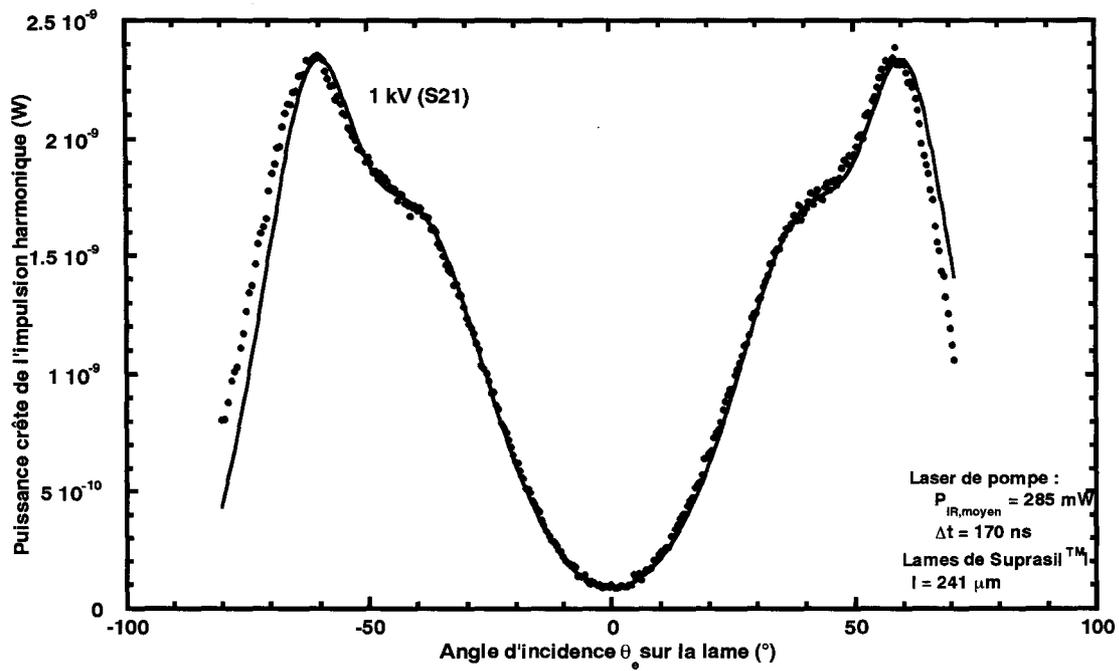


Figure 3.65 : Evolution de  $P^{2\omega}(\theta_e)$  pour la polarisée à 1 kV. La courbe en bleu correspond à la simulation numérique correspondant au profil de  $d_{33}$  schématisé sur la figure 3.64.

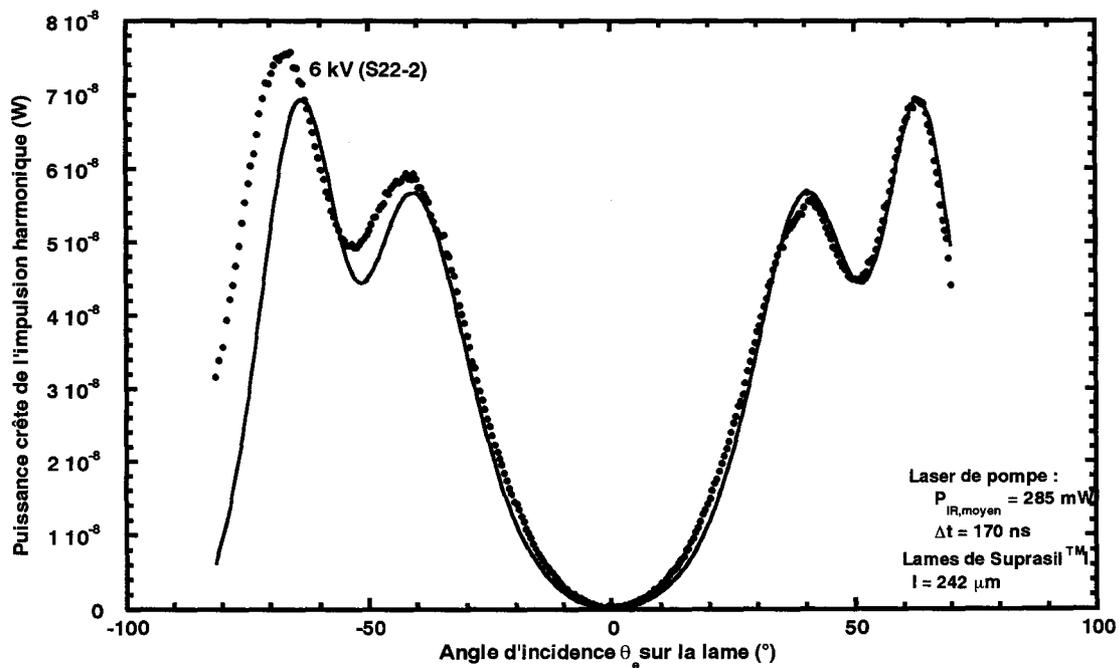


Figure 3.66 : Evolution de  $P^{2\omega}(\theta_e)$  pour la polarisée à 6 kV. La courbe en bleu correspond à la simulation numérique correspondant au profil de  $d_{33}$  schématisé sur la figure 3.64.

L'examen de la figure (3.64) montre que l'épaisseur de la couche située face anodique augmente lorsque la tension appliquée sur l'échantillon durant la polarisation thermique augmente. Il en est de même pour l'évolution de la valeur de  $d_{33}$  maximale ainsi que la valeur de  $d_{33}$  correspondant au fond continu.

D'autre part, on peut remarquer que les courbes théoriques sont en bon accord qualitatif avec les courbes expérimentales représentant l'évolution de la puissance crête de l'impulsion harmonique.

#### C.III.3.6.2 Essai d'interprétation de la forme de la fonction $d_{33}(Z)$ .

L'examen de la figure (3.64) montre qu'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans tout le volume du matériau. L'augmentation brutale de l'amplitude du  $\chi^{(2)}$  créé au voisinage de la surface anodique traduit le fait qu'une couche « non-linéaire » est également créée près de la surface anodique.

Nous avons montré dans le chapitre II deux modèles qui permettent de rendre compte de la forme de la fonction  $d_{33}(Z)$  (figure (3.62)).

Le premier modèle suppose qu'après polarisation de la lame, des ions attirés par les faces anodique et cathodique créent un écrantage partiel du champ électrique figé dans le matériau et induisent un champ statique intense au voisinage de ces faces. Le deuxième modèle suppose que l'écrantage du champ électrique appliqué au cours de la polarisation n'est que partiel en raison d'injection de charges par les électrodes. Il en résulte une orientation d'entités polaires hyperpolarisables. Cette orientation est figée après le refroidissement. Les expériences présentées dans ce paragraphe ne permettent pas de faire un choix entre ces deux explications. Cependant, nous pouvons remarquer que, à la différence des verres d'Infrasil<sup>TM</sup> 301, les verres de Suprasil<sup>TM</sup> I contiennent une quantité non négligeable d'ions  $\text{OH}^-$  liés à la matrice vitreuse (1000 ppm) (tableau 3.3). Ce groupement possède un moment dipolaire non nul. Cette entité semble donc être un bon candidat pour expliquer la présence d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux volumique. Des études complémentaires ont été réalisées par H. Nasu et al. dans différents verres de silice contenant un nombre non-négligeable d'ions  $\text{OH}^-$  (verres VAD, sol-gel, fondus) [Nasu 95]. Ces chercheurs ont effectué des polarisations thermiques de ces verres et ont enregistré l'évolution de la puissance harmonique générée dans le matériau en

fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe (laser Nd:YAG). Ils ont observé également une surmodulation dans le profil des franges de Maker. H. Nasu et al. ont également attribué cet effet à la présence des ions OH<sup>-</sup>. Cependant, ces chercheurs n'ont pas effectué d'expériences complémentaires afin de déterminer si la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans tout le volume du matériau ou bien est localisée à proximité des surfaces anodique et cathodique. D'autre part, on peut noter également que Brueck et al. ont récemment montré que des protons H<sup>+</sup> sont injectés côté anodique dans le matériau lors de la polarisation thermique [Brueck 98].

Ces différentes observations et remarques permettent donc d'étayer l'hypothèse de l'injection de charges par les électrodes dans le matériau lors de la polarisation thermique.

Le fait que l'évolution de  $d_{33}(Z)$  en fonction de la profondeur  $Z$  semble obéir à une loi du type « triangle écranté » est également en faveur d'un processus d'injections de charges dans la matrice vitreuse lors de la polarisation thermique

#### C.III.3.6.3 Application à la détermination de la concentration effective de charges impliquées dans le processus de polarisation thermique.

Dans ce paragraphe, nous supposons que le modèle de conduction ionique permet de bien rendre compte de la création de la couche anodique.

D'après le modèle de A. Von Hippel et al., l'épaisseur  $d_A$  de la couche anodique est fonction de la racine carrée de la tension appliquée durant le processus de polarisation thermique (relation 2.33)\*. L'évolution de l'épaisseur totale  $L$  de la couche anodique en fonction de la tension de polarisation  $V$  permet d'estimer la densité volumique moyenne de charges mises en jeu dans ce phénomène (relation 2.33).

---


$$* d_A = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \cdot \varepsilon^r \cdot V_0}{N_0 \cdot e}}$$

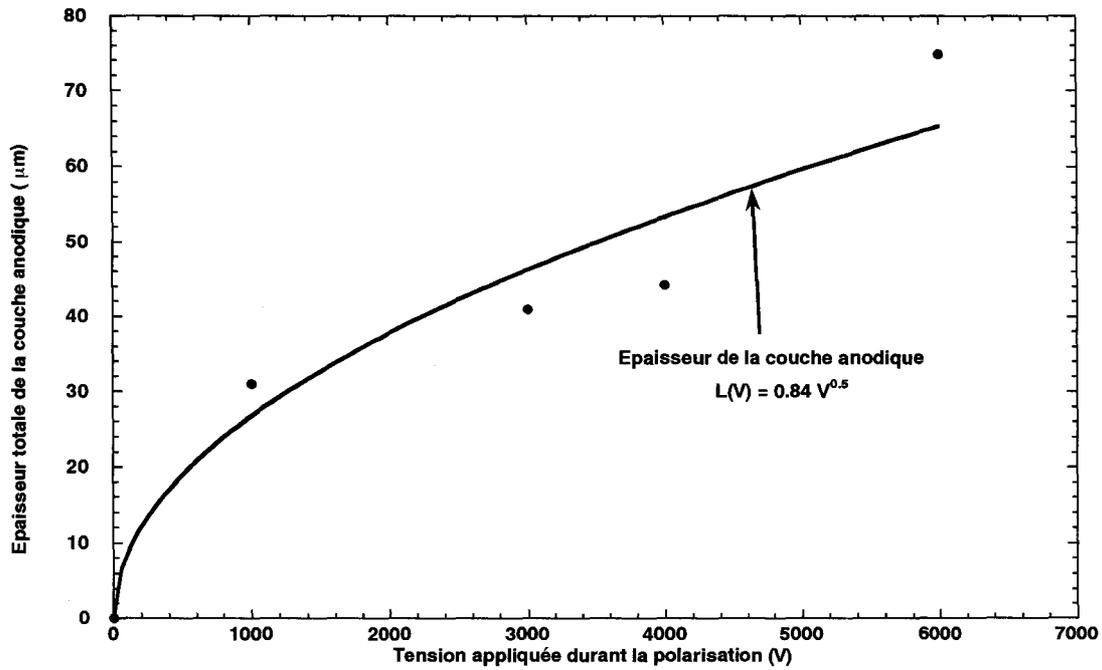


Figure 3.67 : Evolution de l'épaisseur totale  $L$  de la couche anodique en fonction de la tension de polarisation  $V$ . Les valeurs des points expérimentaux ont été déduites de la figure 3.64. La courbe en trait plein correspond à une interpolation des points expérimentaux avec une loi du type  $L = A \cdot \sqrt{V}$ .

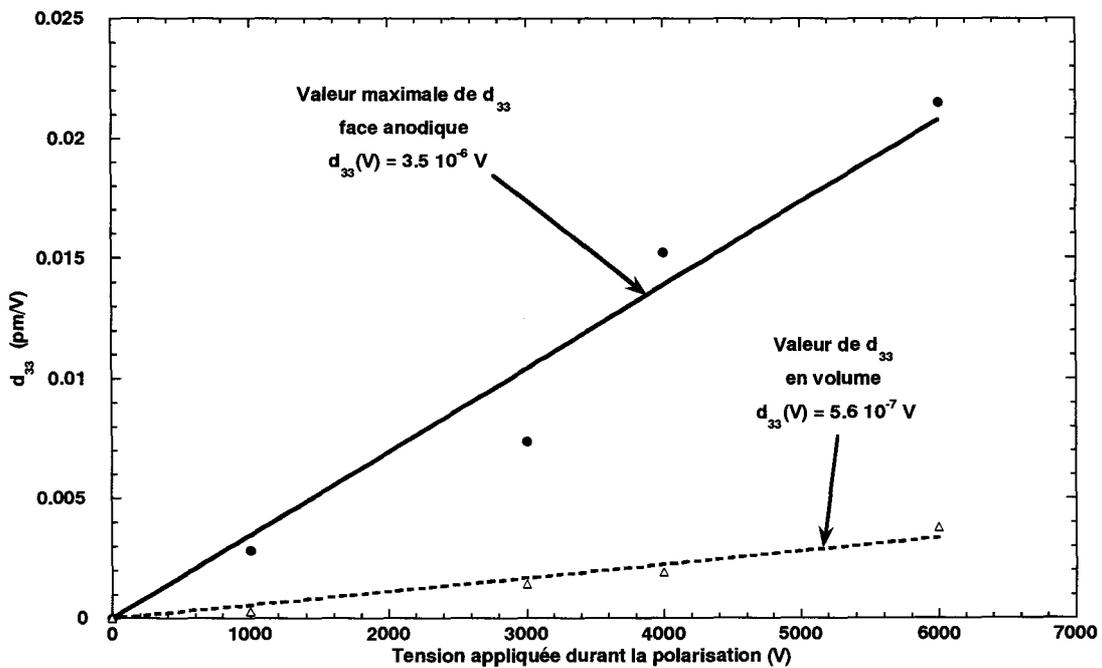


Figure 3.68 : Evolution de la valeur de  $d_{33}$  maximum (cercles pleins) et de  $d_{33}$  correspondant au volume (triangles). Les droites correspondent à une interpolation des points expérimentaux par une fonction du type  $d_{33} = B \cdot V$ . Les points expérimentaux ont été déduits de la figure (3.64).

Sur la figure (3.67) est représentée l'évolution de l'épaisseur  $L$  de la couche anodique en fonction de la tension de polarisation  $V$ . Ces valeurs ont été ajustées à une fonction de la tension de polarisation du type  $L = A \cdot \sqrt{V}$  (courbe en trait plein). Le coefficient  $A$  a été déterminé par une méthode de moindres carrés. Il est estimé à  $0.84 \mu\text{m}/V^{0.5}$ . Grâce à la relation (2.33), la densité volumique de charges est estimée à  $N_0 \cdot e = 95 \frac{C}{m^3}$ . La densité de porteurs de charges mis en jeu est donc égale à  $N_0 = 6 \cdot 10^{20} \frac{\text{ions}}{m^3}$ . Pour effectuer cette application numérique, nous avons supposé que la permittivité relative du verre est égale à 3.8 et que les ions ne possèdent qu'une seule charge élémentaire.

Dans le tableau 3.3 sont répertoriées les concentrations typiques des différentes impuretés ioniques présentes dans un verre de Suprasil<sup>TM</sup> I. On peut constater que la concentration typique en ions  $\text{Na}^+$  est égale à  $1.6 \cdot 10^{21} \frac{\text{ions}}{m^3}$ . La concentration de porteurs déterminée comme indiqué ci-dessus est du même ordre de grandeur que les concentrations d'impuretés cationiques (Li, Na, K). De ce fait, nos résultats expérimentaux sont compatibles avec la concentration en cations des verres de Suprasil<sup>TM</sup> I. Cependant, ils ne permettent pas d'identifier la nature chimique des ions responsables de la création de la couche non-linéaire.

La figure (3.68) présente l'évolution de la valeur maximale de  $d_{33}$  ( $d_{33}^{\text{max}}$ ) en fonction de la tension appliquée durant le processus de polarisation thermique. Sur cette figure est également représentée l'évolution de la valeur de  $d_{33}$  volumique.

Nous avons choisi d'interpoler les points expérimentaux ( $d_{33}^{\text{max}} = f(V)$ ,  $d_{33}^{\text{volume}} = f(V)$ ) par des lois du type  $d_{33} = B \cdot V$ . Il faut remarquer que le modèle de A. Von Hippel prévoit une évolution de  $d_{33}^{\text{max}}(V)$  selon une loi en  $\sqrt{V}$ .

#### C.III.4 Bilan des observations faites lors de l'étude des échantillons de Suprasil™ I.

Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée **dans tout le volume de l'échantillon**. On peut cependant noter que la valeur de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est plus importante près de la surface anodique. Cet effet volumique pourrait être attribué à la présence en quantité non-négligeable d'ions  $\text{OH}^-$  (1000 ppm typiquement).

- L'étude de la puissance crête de l'impulsion harmonique lorsque l'échantillon est placé entre deux lentilles hémisphériques a permis de choisir le profil probable de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux en fonction de la profondeur Z. Ce profil correspond à une loi du type **triangle « écranté »** complété par une valeur constante sur l'épaisseur. Le triangle est localisé sur la face anodique.

- L'étude de l'évolution de l'épaisseur de la couche anodique a permis d'estimer la densité moyenne de porteurs de charges responsables de la création de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. **L'ordre de grandeur des concentrations mises en jeu est compatible avec les concentrations typiques de défauts ioniques présents dans un verre de Suprasil™ I.**

- La valeur du rapport des composantes  $\frac{\chi_{33}}{\chi_{31}}$  est estimée à 3 dans ce type de verre.

Nous avons l'intention de clarifier le rôle joué par les ions  $\text{OH}^-$  dans la création de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux volumique. En particulier, nous envisageons d'étudier l'influence de la concentration de cet ion sur la localisation et l'amplitude de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée. La méthode retenue pour implanter des ions hydroxyles dans la matrice vitreuse consiste à insoler un verre préalablement hydrogéné par la radiation émise par un laser ultraviolet. La concentration d'ions créés peut ensuite être obtenue par spectroscopie infrarouge. D'autre part, nous envisageons de réaliser des expériences de vieillissement thermique afin de déterminer la loi de

décroissance en fonction de la température de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée dans le volume du matériau. Cette information peut nous renseigner sur la nature des entités chimiques qui participent à la création de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$ .

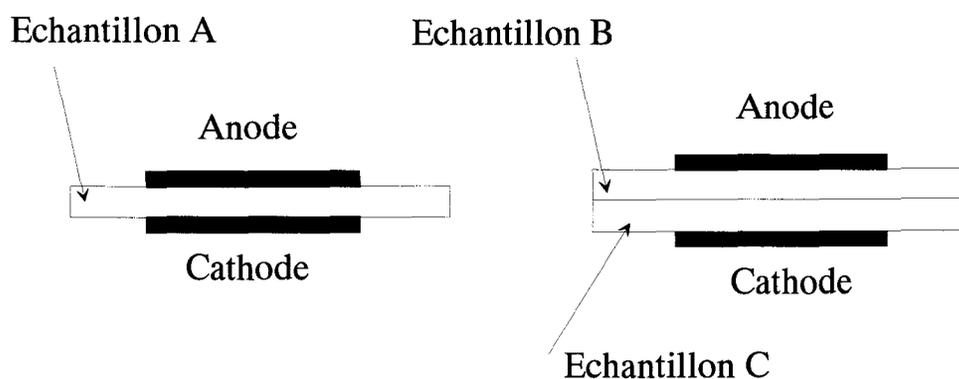
**C.III.5 Etude de l'influence de l'épaisseur des échantillons sur l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée.**

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié l'influence de la tension appliquée durant la polarisation thermique dans deux types de verres (Infrasil™ 301 et Suprasil™ I). Dans ce paragraphe, nous nous proposons de regarder l'influence de l'épaisseur du matériau sur l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée par la méthode de polarisation thermique. Les autres paramètres expérimentaux sont fixés.

Nous présentons les résultats expérimentaux obtenus dans des verres d'Infrasil™ 301.

Pour réaliser cette étude, nous disposons de trois lames identiques possédant chacune une épaisseur égale à 1 mm. Un premier échantillon (noté A) est polarisé avec une tension égale à 4 kV (290°C, 90 minutes). Afin de disposer d'un échantillon d'épaisseur double, nous avons choisi de superposer les deux autres échantillons (notés B et C) et de polariser l'ensemble selon le même protocole expérimental. L'échantillon qui est en contact avec l'anode est noté échantillon B.

Les deux configurations sont représentées sur la figure (3.69).



**Figure 3.69 : Représentation schématique des différentes configurations de polarisation.**

La figure (3.70) présente l'évolution de la puissance crête harmonique générée dans les échantillons A et B. Il est intéressant de noter qu'aucune onde harmonique deux ne peut être détectée lorsque la lame C est pompée par le laser Nd:YAG.

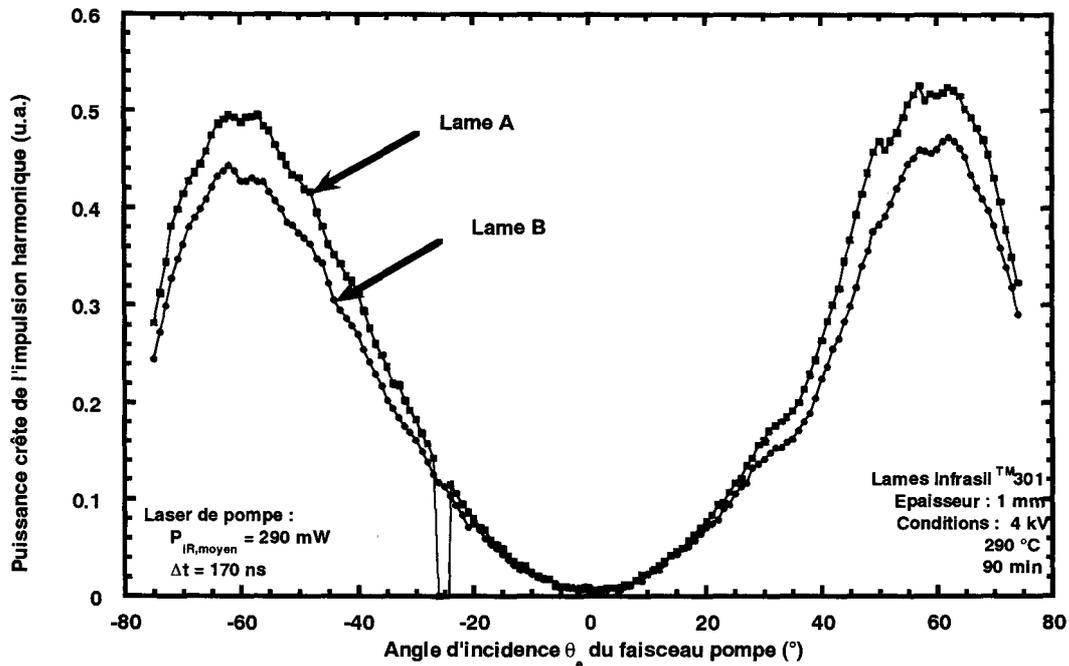


Figure 3.70 : Evolution de la puissance crête de l'onde harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_0$  du faisceau pompe sur les lames.

La figure (3.70) montre que les évolutions de la puissance harmonique suivent des lois sensiblement identiques pour les deux échantillons A et B. D'autre part, les puissances optiques générées dans les échantillons A et B sont égales à 10 % près. Ce résultat a aussi été obtenu dans des verres de Suprasil™ I.

Nous pouvons donc conclure (voir paragraphe C.III.1.2) que le fait de doubler l'épaisseur de l'échantillon A ne semble avoir aucune influence sur l'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le matériau. Notons que ce résultat est en accord avec le modèle supposant la migration de charges positives (modèle présenté dans le paragraphe II).

Cependant, si l'on suppose que le modèle de conduction ionique peut s'appliquer dans ce cas, une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux devrait alors être créée dans tout le volume de la lame C. En effet, le modèle de conduction suppose que deux couches chargées sont créées respectivement près des surfaces anodique et cathodique. Après avoir séparé les deux lames, la lame B devrait être chargée

négativement alors que la lame C devrait être chargée positivement. La figure (3.71) illustre ce résultat.

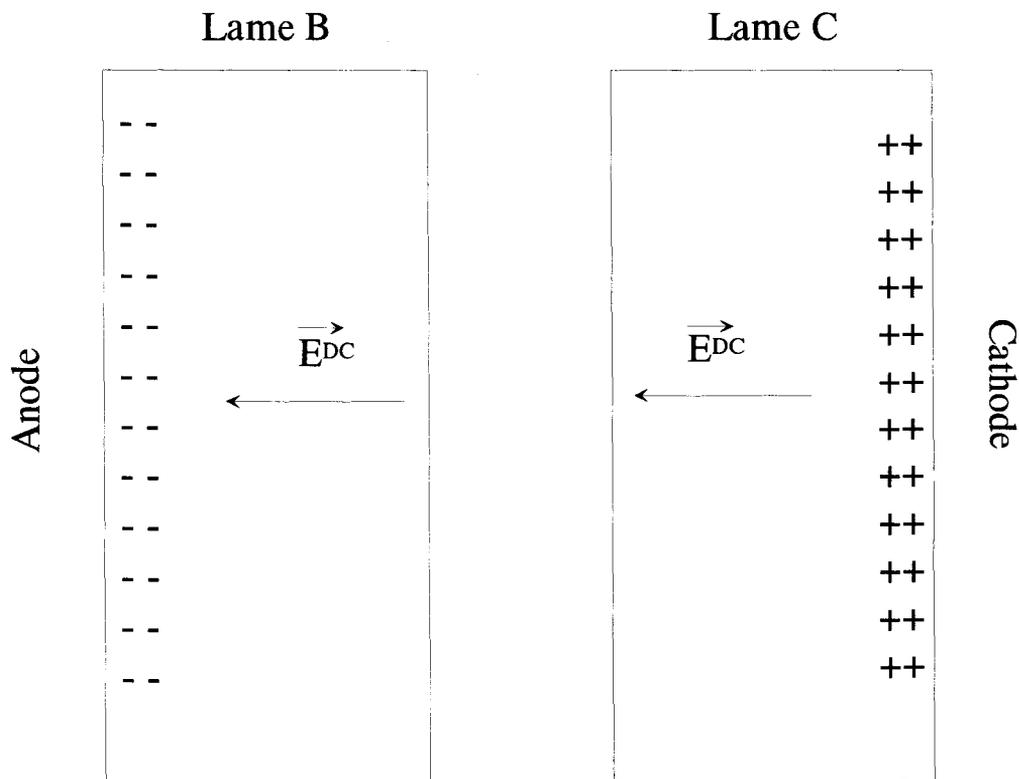


Figure 3.71 : Représentation schématique de la répartition des charges électriques déduite du modèle de conduction ionique.

Le fait qu'aucune onde harmonique n'est détectée dans la lame C laisse donc supposer que les charges positives se sont neutralisées durant la polarisation thermique du verre. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse selon laquelle des charges sont injectées par la cathode durant la polarisation thermique.

#### **C.IV. Polarisation induite par effet thermique dans un verre dopé à l'oxyde de germanium.**

L'examen de la littérature scientifique montre que la polarisation thermique a été principalement étudiée dans des verres massifs commerciaux en silice pure (Infrasil, Suprasil, Optosil, Hérasil ...) et dans des fibres optiques dont le cœur en silice est dopé par de l'oxyde de germanium. Nous présentons nos travaux effectués dans des fibres optiques dans le paragraphe IV. Tout naturellement, nous nous sommes donc intéressés à la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres massifs dopés à l'oxyde de germanium.

Afin de réaliser cette étude, les chercheurs du département DTD/PIH du CNET France Telecom ont réalisé deux dépôts de silice dopée à l'oxyde de germanium sur des verres de Suprasil<sup>TM</sup> I. L'épaisseur des dépôts est de l'ordre d'une dizaine de micromètres. Les substrats de Suprasil<sup>TM</sup> I ont des dimensions identiques (22x22x.2 mm) à ceux dans lesquels nous avons effectué les polarisations thermiques (d'épaisseur égale à environ 230  $\mu\text{m}$ ). Ces deux échantillons proviennent d'un même lot.

Nous avons choisi d'utiliser ce type de verre pour les raisons suivantes :

- la puissance de l'onde harmonique générée dans la lame est un ordre de grandeur inférieure à celle générée dans les verres en Infrasil<sup>TM</sup> 301.
- la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans tout le volume du matériau.

Ainsi, si une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans la couche de silice déposée, la perturbation créée par un signal harmonique en provenance du substrat sera plus faible que si un autre verre commercial avait été utilisé. D'autre part, nous avons montré que la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le volume du matériau est responsable de l'apparition d'une surmodulation dans les franges de Maker. L'étude du contraste de la modulation peut permettre également d'obtenir des informations sur l'influence de la présence du dépôt.

**C.IV.1 Présentation des différents résultats expérimentaux.**

Le tableau suivant regroupe les différentes informations concernant les dépôts de silice dopée à l'oxyde de germanium.

Référence du dépôt	Epaisseur (µm)	Rapport GeH <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> (% mol)
4	12.95	9.6
4R	12.95	9.6

Tableau 3.5

Un des échantillons (noté 4R) a subi un recuit supplémentaire à 800 °C par la méthode RTA (Rapid Thermal Annealing). L'opération de recuit permet non seulement de diminuer les contraintes dans le verre mais aussi favorise l'élimination des ions hydroxyles fabriqués durant le dépôt de la couche de silice (méthode PECVD).

Un schéma de la configuration de l'échantillon durant la polarisation thermique est représenté sur la figure (3.72).

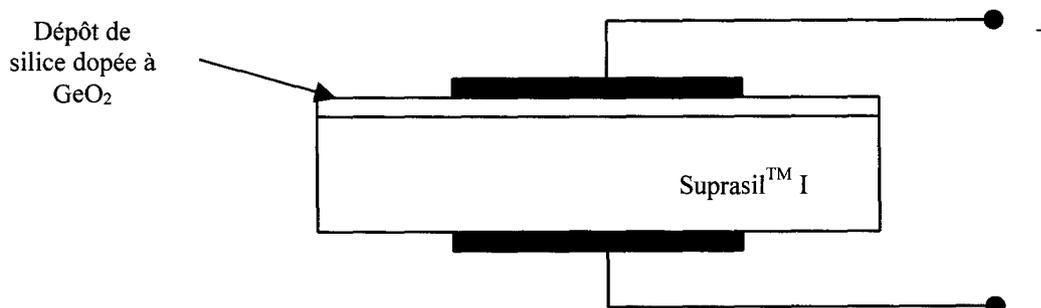


Figure 3.72

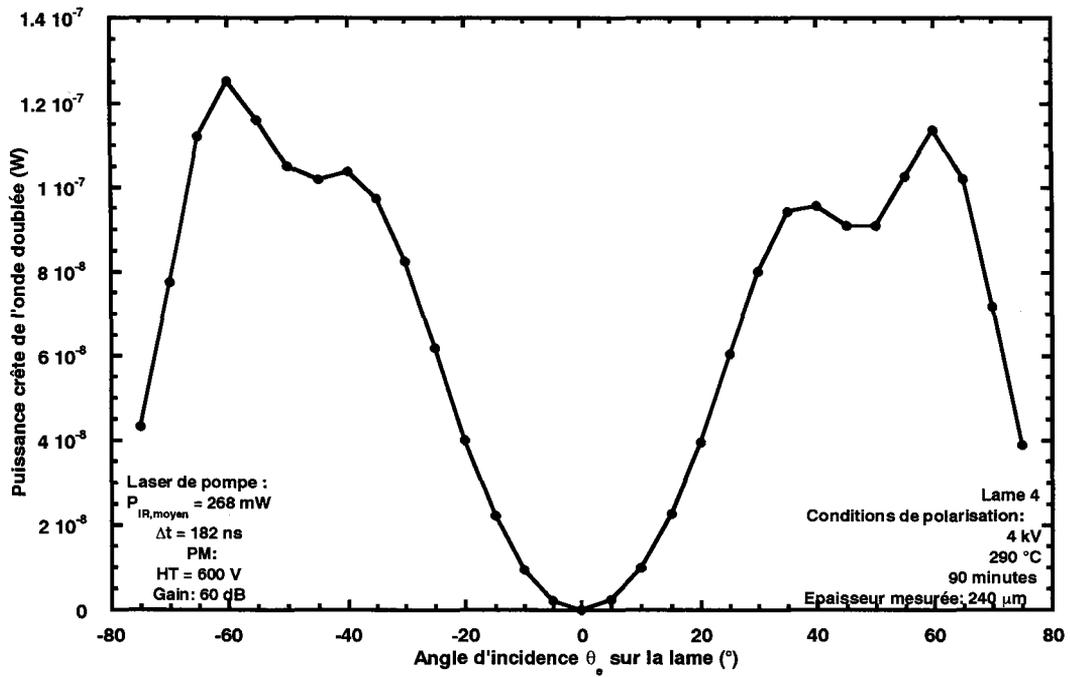


Figure 3.73 : Evolution de la puissance harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur la lame 4.

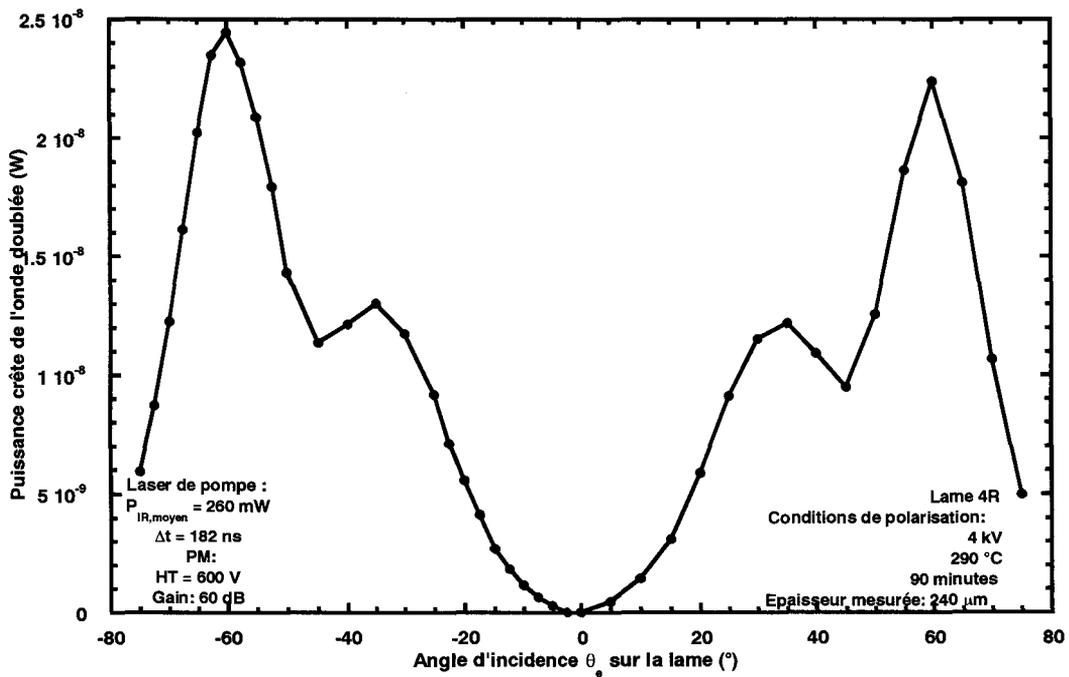


Figure 3.74 : Evolution de la puissance harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur la lame 4R.

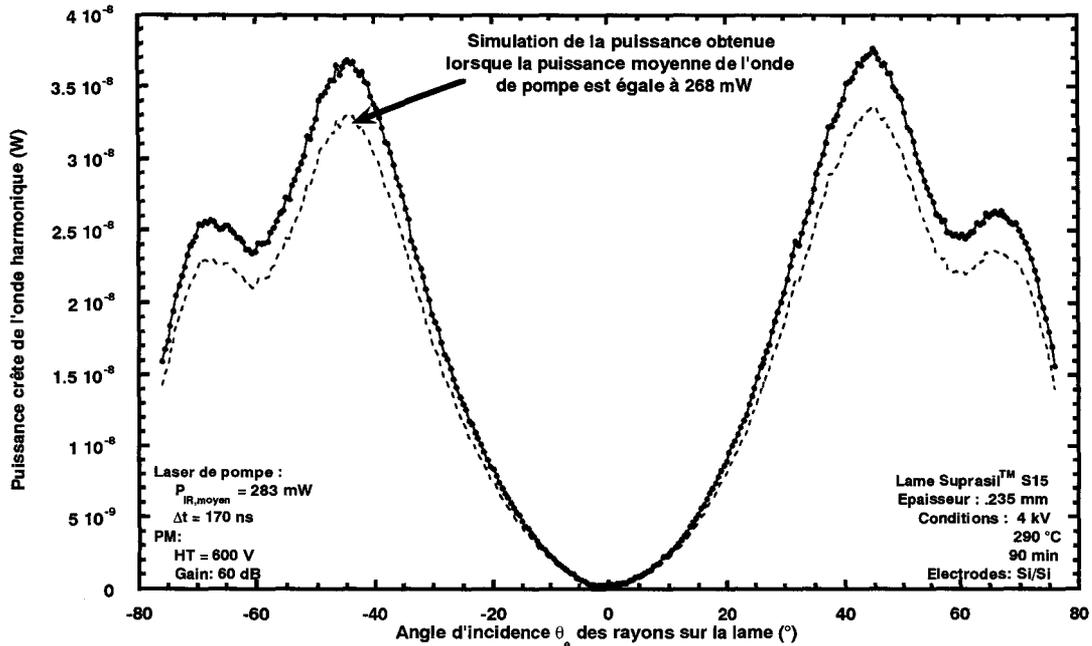


Figure 3.75 : Evolution de la puissance harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  des rayons sur une lame de Suprasil™ I (S15). Cette lame a été polarisée dans les mêmes conditions que les lames 4 et 4R

Comme indiqué sur la figure (3.72), nous avons pris soin de placer l'anode contre le dépôt de silice.

Le tableau (3.6) présente les différentes opérations effectuées sur les échantillons.

Nature de l'échantillon	Opérations de polarisation	Résultats
Suprasil™ I.	• 1 polarisation (4 kV, 290 °C, 90 min)	Voir figure (3.75)
Suprasil™ I + dépôt + recuit (lame 4R)	• 1 polarisation (4 kV, 290 °C, 90 min) • chauffage à 350 °C pendant 50 minutes • 2 polarisation (4 kV, 290 °C, 90 min)	• Le cycle (polarisation, chauffage) se traduit par $P^{2\omega} = 0$ . • la figure (3.74) présente $P^{2\omega} = f(\theta_e)$ après la 2 <sup>nde</sup> polarisation.
Suprasil™ I + dépôt sans recuit (lame 4)	• 1 polarisation (4 kV, 290 °C, 90 min) • 2 polarisation (4 kV, 290 °C, 90 min) • 3 polarisation (4 kV, 290 °C, 90 min)	• Augmentation progressive du signal $P^{2\omega}$ . Le contraste de la surmodulation est plus faible que sur la figure (3.74). • la figure (3.73) présente $P^{2\omega} = f(\theta_e)$ après la 3 <sup>ème</sup> polarisation.

Tableau 3.6

La courbe représentée sur la figure (3.75) correspond à l'évolution en fonction de  $\theta_e$  de la puissance harmonique générée dans un échantillon de Suprasil<sup>TM</sup> I sur lequel aucun dépôt n'a été effectué. Cette lame a été polarisée avec une tension égale à 4 kV. Les autres conditions de la polarisation sont notées dans le tableau (3.6). Sur cette figure, la courbe en traits pointillés correspond à la puissance crête harmonique calculée à partir de la courbe en trait plein en supposant que la puissance moyenne de l'onde de pompe a été réduite à 268 mW. Dans cette lame, nous pouvons estimer l'efficacité de doublage\* à environ  $7.9 \cdot 10^{-15} \text{ W}^{-1}$ .

**La lame 4R** a été polarisée une première fois selon le protocole habituel. Cette lame a ensuite été chauffée à 350 °C de façon à détruire la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le matériau. Après un chauffage de durée égale à 50 minutes, aucun signal harmonique n'a été détecté par le système d'analyse. L'échantillon a ensuite été polarisé une seconde fois selon le même protocole expérimental. Les franges de Maker obtenues après la première polarisation sont identiques à celles obtenues après la seconde polarisation (en puissance optique et en forme). Nous n'avons ainsi décelé aucun changement dans le contraste des franges de Maker. La courbe représentée sur la figure (3.74) correspond à l'évolution en fonction de l'angle  $\theta_e$  de la puissance harmonique obtenue après la seconde polarisation.

**La lame 4** a subi un traitement différent de la lame 4R. En effet, l'échantillon a subi 3 polarisations successives selon le même protocole (4 kV, 290 °C, 90 minutes). Nous avons constaté une augmentation progressive de la valeur moyenne de la puissance crête harmonique générée dans le matériau. En effet, la puissance moyenne harmonique est **double** après la troisième polarisation de celle relevée après la première. Cependant, nous n'avons constaté aucune modification dans l'allure des franges après chaque polarisation. La courbe correspondant à l'évolution en fonction de l'angle  $\theta_e$  de la puissance crête harmonique est représentée sur la figure (3.73). Cette courbe correspond à la troisième polarisation.

---

\* L'efficacité de doublage est définie par le rapport de la puissance crête de l'onde harmonique sur le carré de la puissance crête de l'onde pompe.

### **C.IV.2 Interprétation des résultats obtenus dans les lames dopée avec de l'oxyde de germanium.**

- **Comparaison des expériences de polarisations successives et des expériences de polarisation-chauffage-polarisation.**

Nous comparons les résultats obtenus dans les échantillons 4 et 4R.

Les résultats obtenus dans la lame 4R indiquent que le phénomène de **polarisation thermique est réversible**. En effet, les franges de Maker obtenues après la première polarisation sont identiques à celles obtenues après le cycle de « chauffage-polarisation ».

D'autre part, les résultats obtenus dans la lame 4 montrent que la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux n'avait pas encore atteint sa valeur maximum après 90 minutes de chauffage avec application du champ électrique. Il semble donc que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire est supérieur à 90 minutes dans ces échantillons.

- **Effet de la procédure de recuit sur la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.**

Les résultats obtenus dans les lames 4 et 4R après la première polarisation sont comparés à ceux obtenus dans l'échantillon constitué par la lame de Suprasil<sup>TM</sup> I.

L'efficacité de doublage obtenue dans la lame 4 après la première opération de polarisation est égale à environ  $1.7 \cdot 10^{-14} \text{ W}^{-1}$ . Dans la lame 4R, cette quantité est égale à environ  $5.4 \cdot 10^{-15} \text{ W}^{-1}$ . L'efficacité de doublage de la lame 4 est donc sensiblement supérieure à celle de la lame 4R. De plus, nous pouvons remarquer que le contraste de la surmodulation dans les franges de Maker est plus faible pour la lame 4 que pour la lame 4R (voir figures (3.73) et (3.74)). Ce résultat peut s'interpréter en supposant que la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans la couche anodique est **plus importante pour la lame 4 que pour la lame 4R**.

D'autre part, l'efficacité de doublage obtenue dans la lame de Suprasil<sup>TM</sup> I est comparable à celle obtenue dans la lame 4R. Ce qui semble indiquer que la lame 4R se comporte comme une lame de Suprasil<sup>TM</sup> I sur laquelle aucun dépôt n'a été

réalisé. La différence dans l'allure générale des franges de Maker peut s'expliquer par la différence d'épaisseur et par le fait que les échantillons de Suprasil<sup>TM</sup> I utilisés pour effectués les dépôts et ceux utilisés pour étudier l'influence de la tension de polarisation proviennent de deux lots de lames différents.

A l'examen de ces résultats, nous pouvons donc conclure que la présence d'oxyde de germanium à raison de 9.6 % en mole ne semble avoir **aucune influence** sur la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée par la méthode de **polarisation thermique**. Ce résultat n'est pas étonnant puisque l'oxyde de germanium participe à la cohésion du verre. Les atomes de germanium jouent en effet un rôle identique aux atomes de silicium. L'augmentation significative du signal harmonique dans la lame 4 non recuite en référence à celui qui provient de la lame recuite laisse supposer que ce sont les défauts ponctuels du verre fabriqué par méthode PECVD (comme par exemple les ions hydroxyles) qui participent à l'augmentation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

#### **C.IV.3 Bilan des résultats obtenus dans les lames dopées à l'oxyde de germanium.**

Les résultats obtenus dans les lames de Suprasil<sup>TM</sup> I sur lesquelles un dépôt de silice dopée à l'oxyde de germanium a été effectué conduisent aux conclusions suivantes :

- La présence d'oxyde de germanium à raison de 9.6 % en mole dans la silice ne semble **pas avoir d'influence significative** sur la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans le verre.

- La polarisation thermique constitue un **phénomène réversible**. La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée peut être détruite lorsque l'échantillon est chauffé à une température de l'ordre de 350 ° pendant 50 minutes.

Nous envisageons dans l'avenir de réaliser une étude plus approfondie de la réversibilité de la polarisation thermique. En particulier, nous envisageons de réaliser plusieurs cycles successifs de polarisation (un cycle étant composé par un chauffage

sans champ électrique suivi d'une polarisation thermique) et d'étudier l'évolution de la puissance harmonique en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_e$  (franges de Maker).

## D. Conclusion du chapitre.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux induite par polarisation thermique de lames minces de verre d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 et de Suprasil<sup>TM</sup> I. Nous nous sommes également intéressés à la polarisation de verres germanosilicates.

Nous présentons un dispositif original permettant d'augmenter considérablement la précision des mesures. Cette expérience consiste à placer l'échantillon à étudier entre deux lentilles hémisphériques. Cette configuration optique permet d'obtenir un angle de propagation des rayons dans la lame supérieur à 80°.

Cette configuration a permis de montrer que l'évolution de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux en fonction de la profondeur Z suit une loi du type « triangle écranté ». Cette loi est compatible avec un modèle supposant que des charges peuvent migrer sous l'action d'un champ électrique excitateur lorsque le matériau est chauffé à une température de l'ordre de 300°C.

Nous avons montré que les verres d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 et les verres de Suprasil<sup>TM</sup> I se comportent de manière différente lorsqu'ils sont polarisés thermiquement.

La couche polarisée dans les lames d'Infrasil<sup>TM</sup> 301 (verre comportant un nombre élevé d'impuretés, tableau 3.3) s'avère très mince puisqu'elle est inférieure à 4  $\mu\text{m}$ . Nous confirmons ainsi les résultats publiés dans la littérature scientifique relatifs à ce type de verre.

Dans les lames de Suprasil<sup>TM</sup> I, verre comportant environ 30 fois moins d'impuretés cationiques, nous avons établi que la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans tout le volume du verre. Ce phénomène peut être corrélé à la présence dans ce type de verre d'ions hydroxyles (OH<sup>-</sup>) en concentration élevée (1000 ppm).

L'étude des franges de Maker obtenues dans des verres germanosilicates a permis de montrer que le dopage par cet oxyde n'a aucune influence sur la valeur de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée. Cette information est importante lorsque l'on effectue des polarisations thermiques de fibres optiques dont le cœur est dopé à l'oxyde de germanium.



## Chapitre IV

Etude de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par polarisation thermique de fibres optiques dopées à l'oxyde de germanium.



<b>I. Description du procédé expérimental permettant de réaliser des composants fibrés destinés à une expérience de polarisation thermique.</b>	222
I.1 Fibres optiques utilisées	222
I.2 Réalisation d'un composant fibré : introduction d'électrodes métalliques dans les trous.	223
I.3 Réalisation d'une cavité Pérot-Fabry photoinscrite dans le cœur de la fibre optique.	227
<b>II. Polarisation thermique d'une portion de fibre à structure évidée. Présentation du dispositif de mesure des susceptibilités non-linéaires Pockels et Kerr.</b>	229
II.1 Présentation du dispositif expérimental	229
II.2 Principe de la mesure des susceptibilités non-linéaires Pockels et Kerr dans la fibre optique à structure évidée.	233
II.3. Evaluation de la susceptibilité Kerr dans la fibre FPG605H150 avant polarisation. Mise en évidence d'un effet supplémentaire.	236
II.3.a Principe de la mesure de la longueur d'onde d'un pic de résonance.	236
II.3.b. Mesure de la susceptibilité Kerr effective pour chaque direction de polarisation du laser infrarouge.	239
II.4 Polarisation thermique d'une fibre à structure évidée : mesure de la susceptibilité non-linéaire créée dans le cœur de la fibre. Application à la détermination du module et du sens du champ électrique créé.	241
II.4.a Présentation des résultats expérimentaux : la longueur de fibre chauffée constitue le paramètre de l'étude.	241
II.4.b Mesure de la susceptibilité non-linéaire Kerr avant polarisation thermique.	245

II.4.c Mesure de la susceptibilité Pockels créée dans le cœur de la fibre.	245
II.5 comparaison des valeurs des susceptibilités Pockels lorsque la direction de polarisation du laser de sonde est parallèle au segment qui joint le centre des deux trous ou perpendiculaire à ce segment.	247
III. Détermination du sens du champ électrique créé dans le matériau.	249
IV. Conclusion du chapitre.	252

## **Chapitre IV : Etude de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par polarisation thermique de fibres optiques dopées à l'oxyde de germanium**

A l'époque de nos premiers travaux sur la polarisation induite, l'équipe « photonique » du laboratoire avait établi une collaboration étroite avec le CNET Lannion. Cette collaboration portait sur les mécanismes de la photosensibilité des fibres. Tout naturellement, nos premières études ont été effectuées dans des fibres optiques à structure évidée mises au point par le CNET Lannion. Ainsi, on espérait simplement reproduire les résultats publiés par T. Fujiwara et al. (possibilité d'accord par effet Pockels de la longueur d'onde d'un réseau de Bragg photoinscrit dans une fibre) en utilisant une fibre optique présentant des caractéristiques apparemment voisines de celles mentionnées par ces auteurs [Fujiwara 95-3]. L'objectif final de l'étude consistait en effet à réaliser des composants actifs dans des fibres ou des guides planaires pilotables au moyen de tensions électriques de quelques centaines de volts.

Une partie non négligeable de mon travail expérimental a consisté à disposer des électrodes dans la fibre évidée selon une géométrie adaptée à l'application simultanée d'un champ électrique sur le cœur de la fibre et d'un chauffage de cette dernière au moyen d'une insolation par le faisceau issu d'un laser CO<sub>2</sub>. Le protocole expérimental suivi pour réaliser ces « composants » est exposé dans la première partie de ce chapitre.

L'ordre de grandeur du coefficient électro-optique linéaire induit lors du processus de polarisation thermique a été estimé à l'aide d'un système interférométrique faisant appel à une cavité Perot-Fabry photoinscrite dans le cœur de la fibre optique. La méthode interférométrique permet également de mesurer la susceptibilité Kerr de la fibre. Le principe, la mise en œuvre et le résultat de ces mesures sont présentés

dans la deuxième partie du chapitre. En supposant la validité du modèle de conduction ionique, nous comparons le sens du champ électrique créé lors du processus de polarisation thermique à celui qui se déduit de ce modèle. Les résultats de cette comparaison sont discutés dans la troisième partie du chapitre.

## **I. Description du procédé expérimental permettant de réaliser des composants fibrés destinés à une expérience de polarisation thermique.**

### **I.1 Fibres optiques utilisées**

Les fibres destinées aux études de la polarisation sont des fibres à structure évidée fabriquées par J.F. Bayon au laboratoire de fibres optiques du CNET Lannion (France Telecom). Une photographie d'une coupe transversale d'une de ces fibres est représentée sur la figure (4.1).

La fibre retenue dans la plupart des études, référencée FPG605H150, est **une fibre germanosilicate fabriquée par une méthode MCVD**. Le cœur est dopé par de l'oxyde de germanium à raison de 7 % en mole de  $\text{GeO}_2$ , la gaine contient des traces de fluor et de phosphore (inférieures à 0.5 % en mole). Une étude précise de la composition de cette fibre a été effectuée par P. Cordier [Cordier 99].

Les caractéristiques géométriques de la fibre sont les suivantes : le diamètre extérieur mesure environ 150  $\mu\text{m}$ , le diamètre moyen des trous est égal à environ 40  $\mu\text{m}$ . Les deux trous sont distants de 9.5  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0.5 \mu\text{m}$ ).

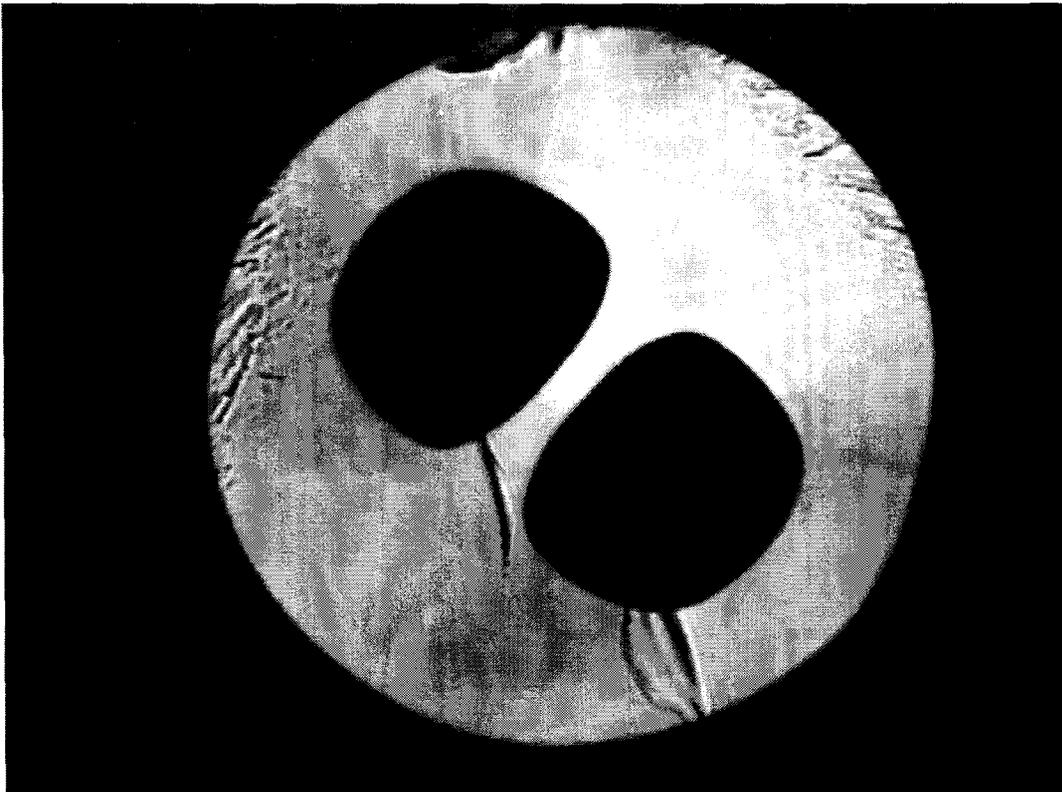
Cette géométrie particulière permet l'introduction d'électrodes métalliques au voisinage du cœur de la fibre (à quelques micromètres de ce cœur). Le cœur de la fibre se situe en effet entre les deux trous. Les longueurs des électrodes en regard d'une de l'autre peuvent atteindre plusieurs centimètres.

Contrairement à la fibre utilisée par l'équipe japonaise, les deux trous sont symétriques par rapport au cœur [Fujiwara 95.3].

Lors du tirage de cette fibre à partir des préformes, la présence des trous a rendu elliptique la forme du cœur de la fibre. Le petit axe de l'ellipse est dirigé suivant un

segment qui joint le centre des deux trous (figure effectuée dans un plan perpendiculaire à l'axe de la fibre). Le demi axe correspondant est égal à  $2 \mu\text{m}$ . Le demi axe correspondant au grand axe de l'ellipse est égal à  $5.5 \mu\text{m}$ .

La fibre présente donc une biréfringence de forme et **maintient l'état de polarisation rectiligne** (typiquement,  $\Delta n$  est égal à  $10^{-4}$ ). Les axes neutres de la fibre sont parallèles au petit et au grand axe de l'ellipse.



**Figure 4.1 : Photographie de la coupe transversale de la fibre FPG605H150 utilisée pour effectuer les polarisations induites thermiquement. L'atténuation mesurée à  $1.55 \mu\text{m}$  est de  $7 \text{ dB/km}$ . Le diamètre extérieur est de  $150 \mu\text{m}$ . Les trous ont un diamètre de  $40 \mu\text{m}$  environ.**

## **I.2 Réalisation d'un composant fibré : introduction d'électrodes métalliques dans les trous.**

La fibre est tout d'abord découpée en tronçons longs d'environ 1 m. Les électrodes sont introduites dans la partie centrale de chaque morceau de fibre. La configuration choisie, montrée figure 4.4, permet d'une part de séparer la partie

« injection » (de la radiation lumineuse du laser de sonde) de la partie « application de la haute tension ». D'autre part, il permet d'éviter des claquages qui se produiraient dans l'air en raison de la faible distance entre les électrodes ( $\approx 9 \mu\text{m}$ ) si celles-ci étaient introduites par la même extrémité de la fibre.

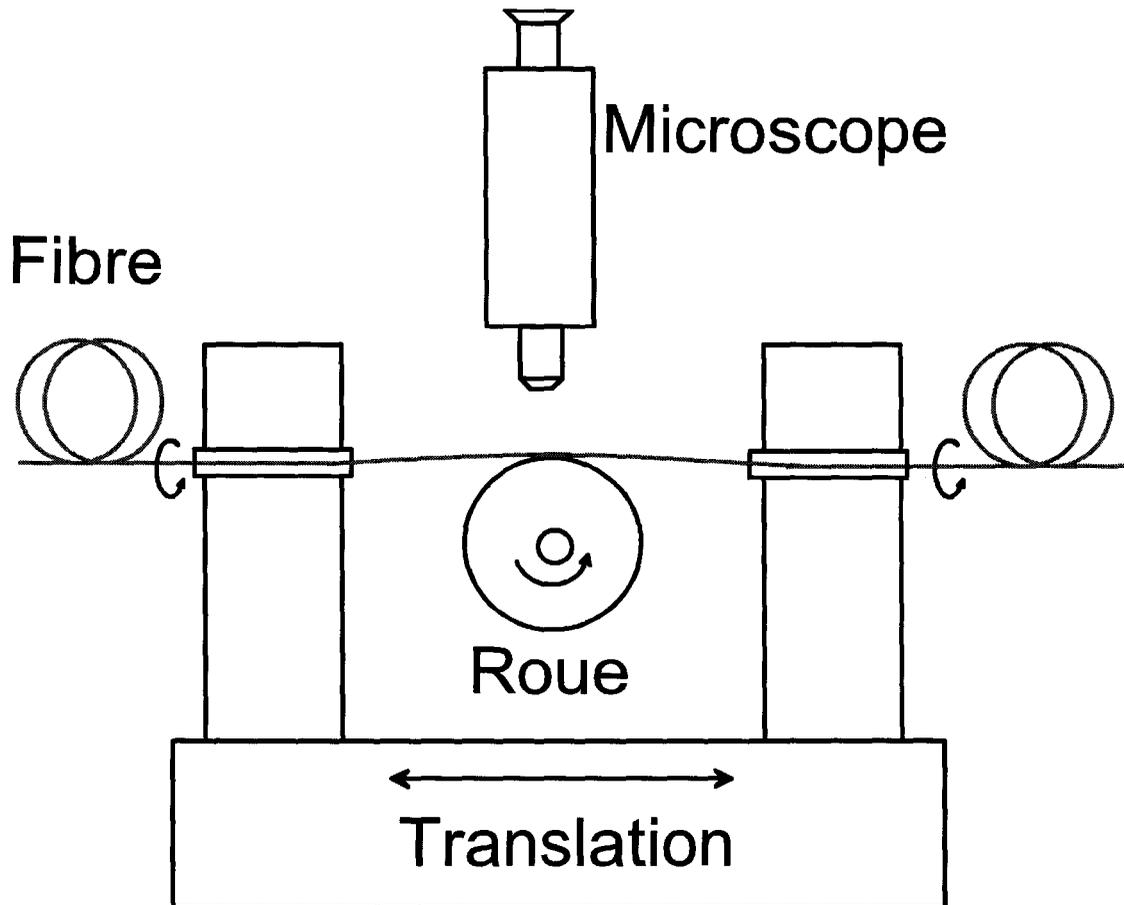


Figure 4.2 : Représentation schématique du polissage de la fibre optique à structure évidée.

Afin de réaliser le composant, il est nécessaire de polir la gaine en silice pour atteindre les trous et pouvoir introduire les électrodes. A cet effet, la fibre est tout d'abord introduite dans deux supports distants d'environ 20 cm. Les supports sont orientables autour de l'axe de la fibre (figure 4.2). Ils sont orientés de façon à ce que la droite joignant les centres des trous de la fibre soit verticale. Une roue diamantée (Société Diametal France, diamètre des grains  $25 \mu\text{m}$ ), dont l'axe de rotation est horizontal et perpendiculaire à la fibre, est approchée et mise en contact avec celle-ci. Le rayon de courbure de la fibre est ensuite choisi afin de ne polir que quelques millimètres (typiquement 3 à 4 mm).

Une première entaille est faite dans la fibre. Cette dernière est ensuite déplacée de quelques centimètres le long de son axe. On lui fait alors subir une rotation de  $180^\circ$  autour de son axe afin d'être en mesure de réaliser l'autre entaille. La figure (4.3) schématise la position d'une entaille réalisée sur la fibre optique par l'opération de polissage.

Il convient de noter que cette opération fragilise énormément le composant qui devient sensible à la torsion (quelques degrés suffisent pour casser la fibre). En effet, le polissage crée souvent des microfractures au niveau de l'entaille qui peuvent se propager dans la gaine en silice et qui favorisent le clivage de la fibre si celle-ci est soumise à des flexions trop importantes.

L'introduction des électrodes dans les trous de la fibre est effectuée grâce à des bras micromanipulateurs (Karl Suss, référence PH100). Le contrôle visuel de cette opération est réalisée à l'aide d'un microscope optique de grossissement  $\times 400$ .

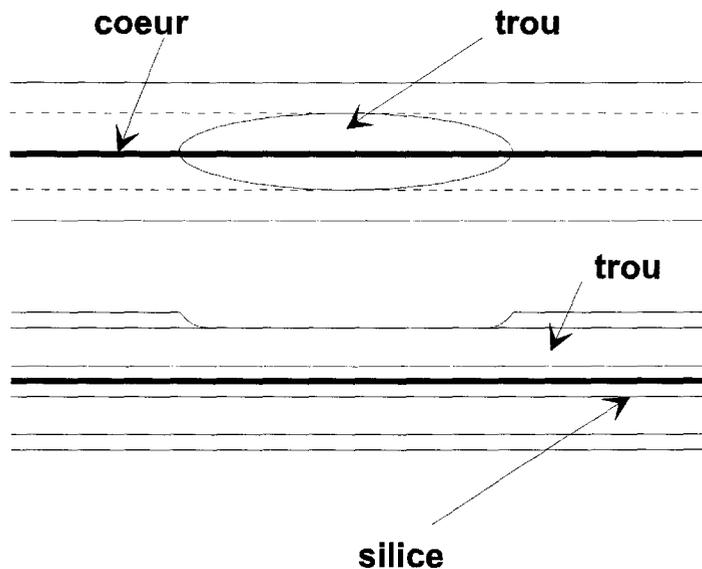


Figure 4.3 : Schéma d'une fibre optique polie transversalement grâce à la roue diamantée.

De façon plus précise, nous avons procédé de la façon suivante :

L'électrode est enfilée dans une aiguille (de diamètre  $100\ \mu\text{m}$ ) soudée à l'un des bras. Le bras est ensuite orienté pour que l'aiguille soit dans un plan défini par le centre du trou et l'axe de la fibre. L'aiguille fait un angle d'environ  $20^\circ$  avec l'axe de la fibre. L'électrode est enfoncée dans le trou sur une distance pouvant varier de 1 cm à quelques dizaines de centimètres par translations successives du bras (cela

dépend de la nature de l'électrode, de sa dureté). Cette opération est effectuée pour chaque trou.

Des électrodes de compositions différentes (en aluminium, en cuivre, en platine et en tungstène plaqué or) et de différents diamètres (25 ou 40  $\mu\text{m}$ ) ont été utilisées. La pratique a montré que l'utilisation des **électrodes en tungstène plaqué or** (de diamètre 25  $\mu\text{m}$ ) permet de réduire le temps de fabrication d'un composant. Ce matériau s'est en effet avéré rigide et par conséquent, les électrodes s'introduisent facilement dans les trous de la fibre optique. D'autre part, l'électrode reste également rectiligne et ne se coude pas lors de l'introduction dans les trous, si bien que, lorsqu'un champ électrique est appliqué aux bornes des électrodes, celles-ci restent plaquées contre les parois internes des trous de la fibre. La distance entre les électrodes correspond ainsi à la distance de séparation des trous.

Les électrodes sont ensuite collées sur la gaine mécanique de la fibre en appliquant un point de colle à quelques millimètres de chaque entaille.

La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans la zone où les électrodes se font face (figure 4.4).

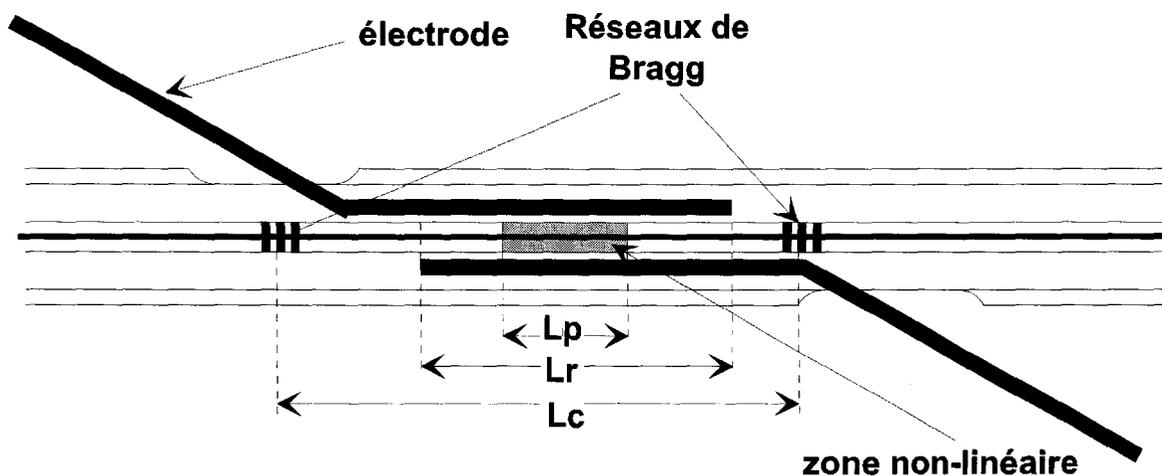


Figure 4.4 : Schéma représentant la position des électrodes dans la fibre optique. La zone grisée correspond à la région où une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée (zone de fibre chauffée).

### I.3 Réalisation d'une cavité Pérot-Fabry photoinscrite dans le cœur de la fibre optique.

La méthode choisie pour effectuer la mesure des coefficients électrooptiques linéaire (effet Pockels) et quadratique (effet Kerr) repose sur **l'utilisation d'un interféromètre de Perot-Fabry**. Le principe de la méthode consiste à éclairer le Perot-Fabry (noté PF dans la suite) par une source laser monochromatique dont on fait varier la longueur d'onde suivant une loi linéaire en fonction du temps. Le spectre de transmission du PF se compose de franges (spectre cannelé). L'application d'une tension entre les électrodes provoque un déplacement spectral des franges (effets Kerr et Pockels). La mesure de ce déplacement est effectuée en fonction de la tension appliquée. L'examen des courbes « déplacement des franges =  $f(V)$  » permet une détermination des coefficients électro-optiques recherchés.

Nous avons choisi de créer directement la cavité dans la fibre optique en photoinscrivant dans son cœur deux réseaux de Bragg de même longueur d'onde de résonance. Les réseaux de Bragg constituent des miroirs réflecteurs sur une plage spectrale de quelques dixièmes à quelques nanomètres suivant l'amplitude de la modulation d'indice et la longueur du réseau. L'association de deux réseaux de Bragg identiques distants de quelques centimètres constitue une cavité PF très stable par comparaison à un interféromètre de Mach-Zehnder [Digonnet 94]. L'interféromètre PF apporte de plus un gain sur la sensibilité de mesure. Ce gain est d'autant plus grand que la finesse de l'interféromètre est importante (les sensibilités sont équivalentes si la finesse est égale à 2. Il est possible de réaliser des finesses supérieures à 1000).

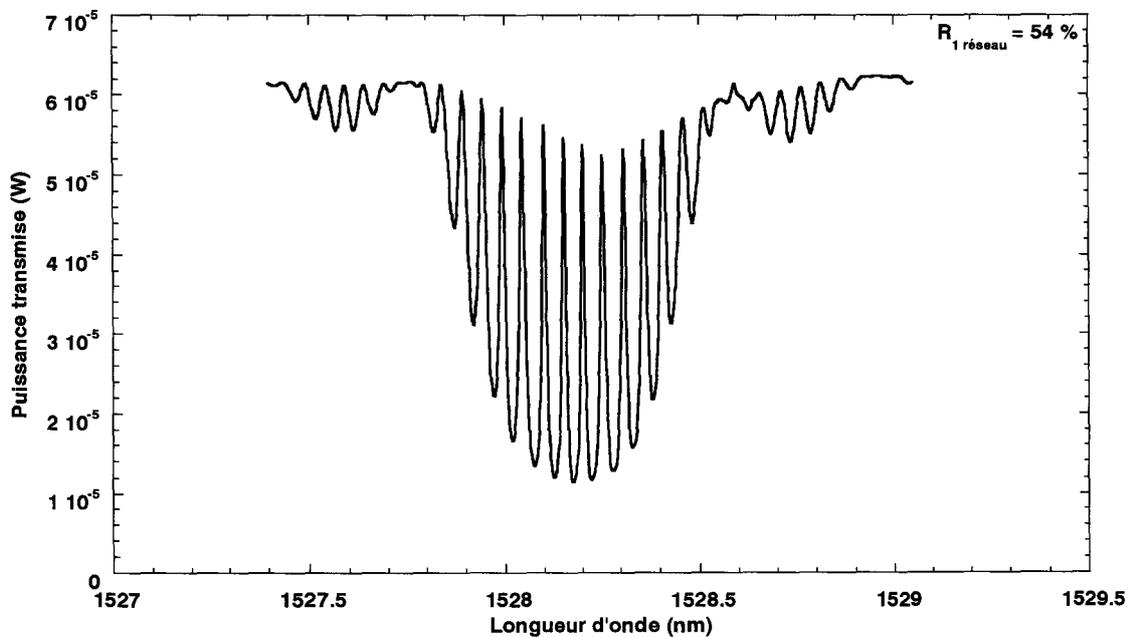
La figure (4.4) schématise la position des électrodes dans les trous de la fibre optique. Les distances caractéristiques qui interviennent dans le calcul des susceptibilités non-linéaires sont également présentées.

-  $L_c$  représente la valeur de la longueur géométrique totale de la cavité de l'interféromètre PF photoinscrit. En première approximation,  $L_c$  représente la distance entre les points situés au milieu de chaque réseau.

-  $L_r$  est la longueur de recouvrement des électrodes. C'est sur cette longueur que le champ électrique supposé homogène est appliqué.

-  $L_p$  représente la longueur de la zone où la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée, c'est à dire la longueur de fibre chauffée au moyen d'un faisceau issu d'un laser à  $\text{CO}_2$ .

Lors des mesures, la direction de polarisation rectiligne de l'onde de sonde est orientée selon un des axes neutres de la fibre. La figure (4.5) représente le spectre de transmission d'une cavité PF photoinscrite dans la fibre. Dans l'exemple présenté sur cette figure, la distance entre les deux réseaux est égale à 1.8 cm ; la longueur des réseaux a été fixée à 2 mm. Les réseaux ont été photoinscrits dans la fibre en l'insolant, à travers un masque de phase de pas  $1.057 \mu\text{m}$ , à l'aide d'une radiation issue d'un laser à ArF fonctionnant en régime d'impulsions ( $\lambda_p = 193 \text{ nm}$ ).



**Figure 4.5 : Spectre de transmission de la fibre dans laquelle a été photoinscrite la cavité PF. Le spectre a été obtenu grâce à un laser de longueur d'onde accordable (TUNICS). La direction de polarisation linéaire du laser est parallèle au plan formé par les axes des cylindres creux dans lesquels les électrodes sont introduites.**

## II. Polarisation thermique d'une portion de fibre à structure évidée. Mesure des susceptibilités non-linéaires Kerr et Pockels créées dans le cœur de la fibre optique.

### II.1 Présentation du dispositif de polarisation thermique et de mesure des susceptibilités non-linéaires Pockels et Kerr.

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour induire une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans la fibre et pour mesurer les susceptibilités non-linéaires Kerr et Pockels est présenté sur la figure (4.6).

Le montage expérimental est constitué de trois parties principales : **un dispositif de chauffage local de la fibre**, **un générateur de tension** permettant d'appliquer un champ électrique statique sur le composant et **un système d'analyse du spectre de transmission de la fibre**.

- **Dispositif de polarisation thermique.**

La portion de fibre optique sur laquelle le champ électrique statique est appliqué est chauffée au moyen d'un faisceau issu d'un laser à CO<sub>2</sub>. Le laser à CO<sub>2</sub> fonctionne en régime continu, sa puissance maximale est égale à 5 W, elle est stabilisée à 0.1 % (Société Synrad). Un télescope constitué de deux lentilles cylindriques en ZnSe permet de focaliser le faisceau laser sur la fibre selon un spot de hauteur ajustable. La variation de la surface du spot incident sur la fibre horizontale permet d'ajuster la température de la fibre à une valeur choisie entre la température ambiante et 800 °C. Une fente verticale de largeur égale à 2 mm est placée après le télescope sur l'axe du faisceau gaussien de largeur 1 cm. Ainsi, l'irradiance du faisceau peut être en première approximation considérée comme uniforme sur le cœur de la fibre. L'ensemble (télescope et fente) est solidaire d'une table de translation motorisée pilotable par un terminal série (Terminal Oyster Schneeberger). Ce dispositif permet de déplacer le spot du laser incident sur la fibre le long de l'axe de cette dernière. Le chauffage d'une longueur déterminée de fibre s'effectue en déplaçant le spot à vitesse constante.

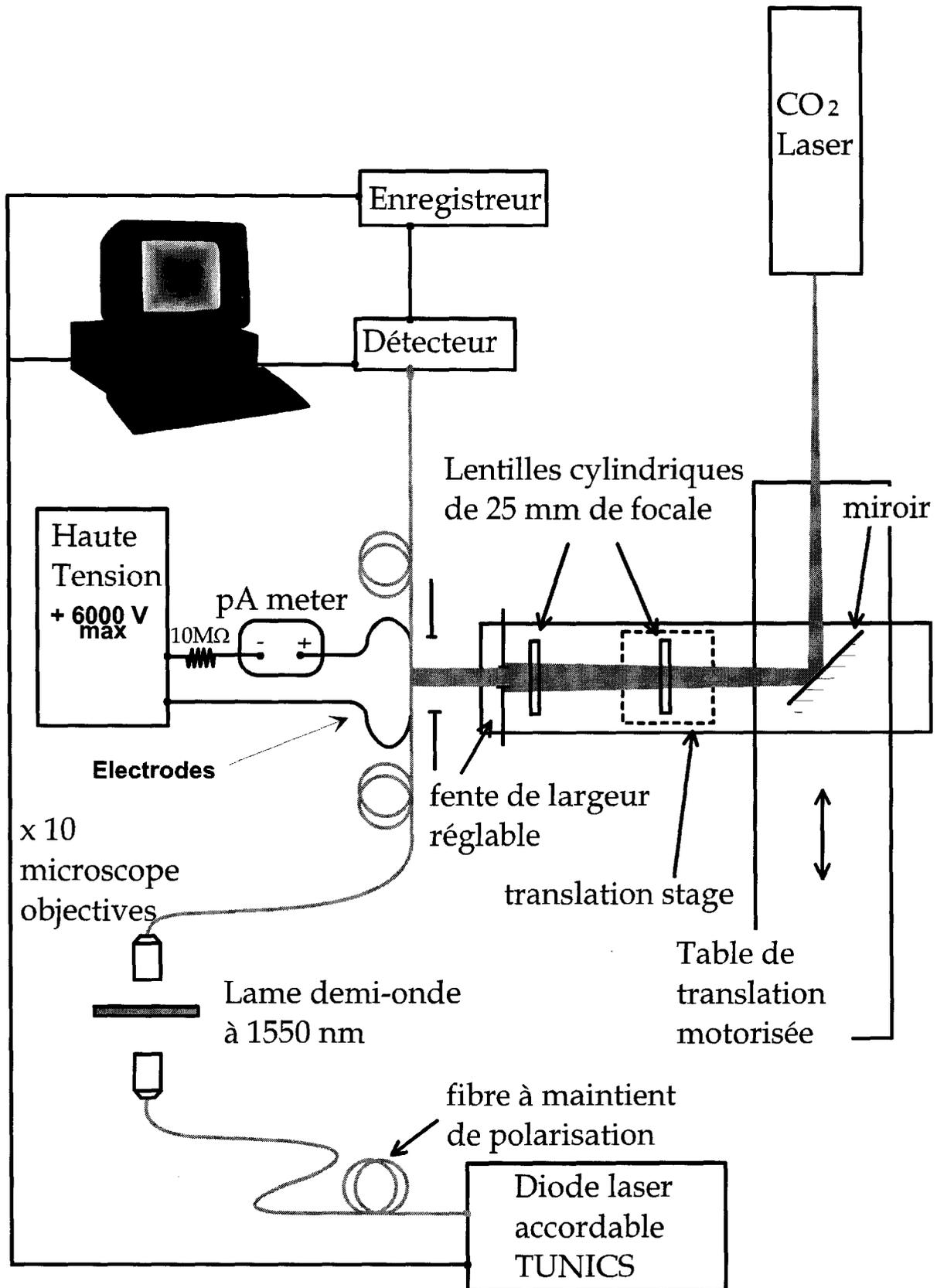


Figure 4.6 : Schéma de l'expérience de polarisation thermique dans une fibre à structure évidée.

Une fente « cache » verticale de largeur fixée entre 1 et 10 mm est placée à proximité de la fibre de manière à délimiter la longueur de fibre chauffée. L'excursion du « balayage » du spot du laser à CO<sub>2</sub> est plus grande que la largeur de la fente placée au voisinage de la fibre.

La température de la fibre chauffée est estimée en insolant l'un des deux réseaux de Bragg de la cavité PF par le faisceau issu du laser à CO<sub>2</sub> et en mesurant la variation de la longueur d'onde de Bragg du réseau résultant de cette insolation.

A cet effet, une série de mesures préalables a été effectuée pour déterminer la variation de la longueur d'onde de Bragg des réseaux provoquée par une élévation de la température de la fibre. Les mesures ont été effectuées en chauffant la fibre dans un four thermostaté dont la température est contrôlée au moyen d'un thermocouple étalonné. La figure (4.7) montre le résultat de ces mesures lorsque le faisceau du laser d'analyse est polarisé parallèlement au plan formé par les axes des deux cylindres creux tubulaires. Une courbe similaire est obtenue lorsque la direction de polarisation rectiligne du faisceau sonde est perpendiculaire au plan formé par les axes des deux trous tubulaires.

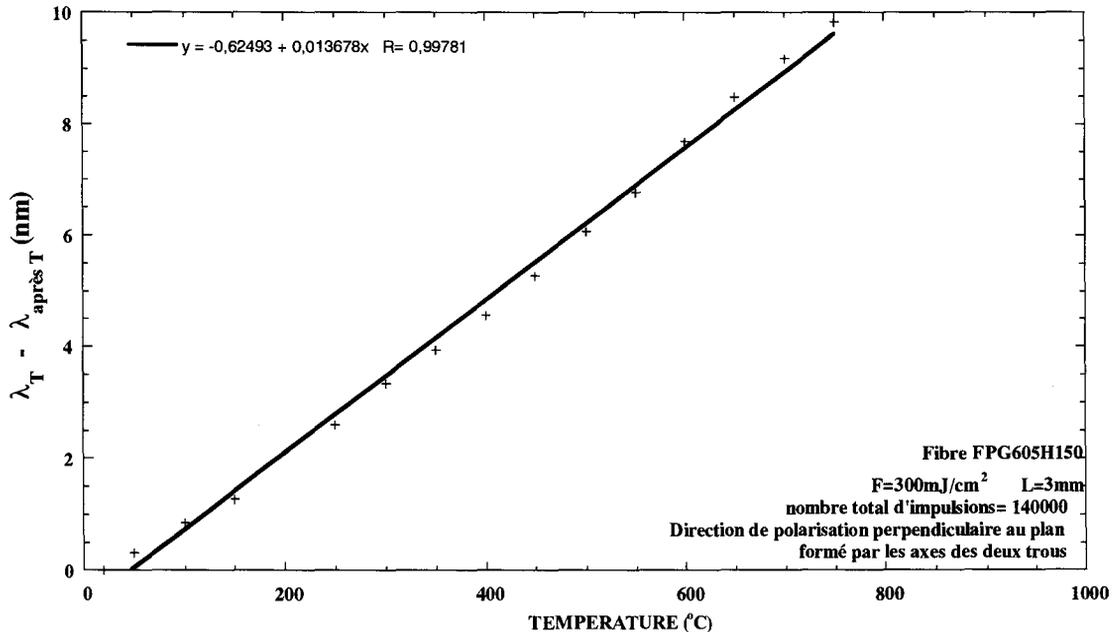


Figure 4.7 : Evolution de la longueur d'onde centrale d'un réseau de Bragg photoinscrit dans la fibre FPG605H150. L'axe des ordonnées représente l'écart en longueur d'onde par rapport à la température ambiante.

Dans l'hypothèse où le déplacement de la longueur d'onde de Bragg du réseau résulte uniquement d'une élévation thermique de la fibre, l'utilisation de la courbe représentée sur la figure (4.7) permet d'estimer la température de la fibre insolée.

La haute tension est appliquée entre les électrodes par l'intermédiaire d'un générateur de tension Spellman S60 délivrant une tension continue 0-6 kV. Une résistance de 10 M $\Omega$  permet de limiter le courant de charge aux bornes du composant.

- **Dispositif d'analyse du spectre de transmission.**

Le spectre de la cavité Perot-Fabry photoinscrite est relevé périodiquement grâce à un système d'analyse. Ce système est constitué d'un laser monofréquence infrarouge (Tunics, Société Photonetics) polarisé rectilignement. La longueur d'onde du laser est accordable par pas entre 1480 et 1580 nm. Un montage optique constitué de deux objectifs de microscope et d'une lame demi-onde permet d'injecter la radiation émise par ce laser dans le cœur de la fibre. La lame demi-onde permet d'orienter la direction de polarisation du faisceau laser sonde selon un des axes neutres de la fibre. La détection de la puissance optique transmise par la fibre est effectuée grâce à un détecteur de puissance Rifocs 575L. La tension électrique délivrée par le détecteur est numérisée puis transmise à un ordinateur par l'intermédiaire d'une liaison série. Un programme, réalisé sous le logiciel Labview, permet de synchroniser la lecture de la longueur d'onde émise par le laser avec celle de la puissance optique mesurée par le détecteur. Ce programme génère un fichier ASCII dans lequel sont regroupées les longueurs d'onde ainsi que les puissances transmises correspondantes.

Une enceinte parallélépipédique en plexiglas protège la fibre des fluctuations thermiques rapides, si bien que, lorsque celle-ci n'est pas chauffée ou n'est pas soumise à un champ électrique statique, aucune dérive de la longueur d'onde des pics de la cavité PF n'est mesurable sur une durée de quelques dizaines de minutes, c'est à dire pendant l'enregistrement (la sensibilité de la mesure est estimée à 1 pm).

## II.2 Principe de la mesure des susceptibilités non-linéaires Pockels et Kerr dans la fibre optique à structure évidée.

• Calcul de l'expression de la variation d'indice de réfraction qui résulte de l'application d'un champ électrique statique.

Le principe de la détermination des susceptibilités non-linéaires Pockels et Kerr est basé sur la mesure de la variation de la position spectrale des maxima de transmission de la cavité Perot-Fabry lorsque celle-ci est soumise à un champ électrostatique d'intensité croissante, c'est à dire sur la mesure de la variation d'indice qui résulte de l'application de ce champ. Il est nécessaire d'envisager deux cas selon que la fibre a été ou non polarisée.

• **Lorsque la fibre n'a subi aucune polarisation**, les effets non-linéaires d'ordre trois (non-linéarités de Kerr) sont dominants lorsque l'amplitude du champ électrique est faible. Dans ce cas, le chemin optique du mode fondamental qui se propage dans la fibre augmente d'une quantité  $\Delta n^{Kerr} \cdot L_r$  sous l'effet de l'application du champ électrique ( $L_r$  représente la longueur des électrodes en regard l'une de l'autre).  $\Delta n^{Kerr}$  se déduit de la relation (4.1) [Agullo-Lopez] :

$$\Delta n^{Kerr} \cong \frac{3}{2} \cdot \frac{\chi_{eff}^{(3)}}{n_0} \cdot \frac{V^2}{d^2} \quad (4.1)$$

où V et d représentent respectivement la valeur de la tension appliquée et la distance entre les électrodes ;  $n_0$  désigne l'indice effectif de propagation du mode fondamental dans la fibre, et  $\chi_{eff}^{(3)}$  la susceptibilité non-linéaire Kerr effective. La valeur de  $\chi_{eff}^{(3)}$  dépend des directions relatives de polarisation du laser sonde et du champ électrique statique. Le calcul précis de  $\chi_{eff}^{(3)}$  constitue un problème compliqué puisque pour être mener à bien, il nécessite la connaissance de la distribution spatiale de l'amplitude du mode dans la section transverse de la fibre, mais aussi la valeur du champ électrique en chaque point de cette section.

Si nous supposons que le diamètre des électrodes est très supérieur à la distance  $d_m$  caractérisant l'extension transverse maximale du mode dans la fibre, le champ électrique peut être considéré comme étant approximativement uniforme dans la région située entre les électrodes où l'amplitude du champ optique n'est pas nulle (modèle d'électrodes planes, rectangulaires parallèles, de hauteur grande devant  $d_m$ ). Sous réserve de validité de cette hypothèse,  $\chi_{eff}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$  lorsque les champs optique et électrique sont parallèles et  $\chi_{eff}^{(3)} = \chi_{1221}^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$  lorsqu'ils sont perpendiculaires.

• **Lorsqu'une longueur  $L_p$  de fibre a été polarisée**, nous pouvons supposer qu'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est uniformément créée sur cette longueur entre les électrodes. Les résultats présentés dans le chapitre III nous indiquent que la susceptibilité non-linéaire (Pockels) ainsi créée n'est probablement pas uniforme dans la direction transverse de la fibre et qu'elle est maximale au voisinage de l'anode. Il est dans ce cas nécessaire d'introduire une susceptibilité Pockels effective  $\chi_{eff}^{(2)}$ . Le calcul de  $\chi_{eff}^{(2)}$  s'avère complexe puisque la variation d'indice de réfraction induite par effet Pockels n'est pas uniforme sur la section transverse de la fibre en raison des non uniformités du champ électrique et du tenseur Pockels sur la section de la fibre. Dans la suite, nous n'explicitons donc pas plus ce calcul, mais nous supposons cependant que le champ électrique appliqué est uniforme dans la section transverse de la fibre et que son amplitude est égale à  $\frac{V}{d}$ .

Les effets non-linéaires d'ordre deux (effet Pockels) sont dominant lorsque le champ électrique appliqué est faible. La variation de chemin optique induite par effet Pockels sur la propagation du mode fondamental est égal à  $\Delta n^{Pockels} \cdot L_p$ .  $\Delta n^{Pockels}$  s'exprime à l'aide de la relation (4.2).

$$\Delta n^{Pockels} \cong \frac{\chi_{eff}^{(2)}}{n_0} \cdot \frac{V}{d} \quad (4.2)$$

Nous nous plaçons dans l'hypothèse où une susceptibilité Pockels est uniformément créée sur une longueur  $L_p$  de la fibre alors que la longueur totale de la cavité PF est

$L_c$ . Il est alors possible de calculer les valeurs effectives de la susceptibilité d'ordre 2 et d'ordre 3 ( $\chi_{eff}^{(2)}$ ,  $\chi_{eff}^{(3)}$ ) connaissant l'évolution de la longueur d'onde des maxima de la cavité PF lorsqu'une tension électrique croissante est appliquée entre les électrodes.

**•• Calcul de l'évolution de la longueur d'onde d'un pic particulier de la cavité PF en fonction de la tension appliquée.**

Supposons que l'on suive l'évolution de la longueur d'onde d'un pic particulier de la cavité PF en fonction de la tension appliquée. L'ordre d'interférence  $p$  caractéristique de ce pic est constant, si bien que l'évolution de la longueur d'onde de résonance s'obtient à l'aide de la relation (4.3).

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{L_c n_0} \cdot (L_r \Delta n^{Kerr} + L_p \Delta n^{Pockels}) \quad (4.3)$$

Dans la relation (4.3),  $\Delta\lambda$  représente la variation de longueur d'onde du pic induite par application de la tension électrique entre les électrodes.

Il apparaît à l'examen de la relation (4.3) que la translation de longueur d'onde provient d'une contribution Kerr et d'une contribution Pockels. La contribution Kerr se produit sur la longueur  $L_r$  alors que la contribution Pockels provient de la longueur  $L_p$ . En raison de la géométrie des électrodes, la longueur  $L_p$  est inférieure à  $L_r$ . On conçoit donc que pour augmenter la contribution Pockels relativement à la contribution Kerr, il est nécessaire d'augmenter le plus possible  $L_p$ .

**••• Principe de la mesure de la longueur d'onde d'un pic de résonance.**

Pour mesurer les variations de la longueur d'onde de résonance d'un pic en fonction de la tension appliquée, nous avons suivi le protocole suivant :

- La longueur d'onde associée à un pic (notée  $\lambda_{pic}$  par la suite) est mesurée lorsque aucune tension n'est appliquée aux bornes des électrodes. Cette mesure fait

appel à la lecture de la longueur d'onde délivrée par le boîtier de commande du laser Tunics en référence à son étalonnage interne.

- La tension est ensuite appliquée et une mesure du décalage en longueur d'onde est effectuée.
- La tension est remise à zéro,  $\lambda_{\text{pic}}$  est à nouveau mesurée.

L'application de ce protocole permet de minimiser les effets de dérives éventuelles entre le début et la fin de la mesure de la longueur d'onde de résonance.

En pratique, les mesures de la longueur d'onde du pic de résonance s'obtiennent comme moyenne arithmétique des longueurs d'onde des points du spectre qui correspondent à la mi-hauteur du pic.

### **II.3. Evaluation de la susceptibilité Kerr dans la fibre FPG605H150 avant polarisation. Mise en évidence d'un effet supplémentaire.**

La mesure de la valeur de la susceptibilité Kerr a été systématiquement effectuée avant toute opération de polarisation de la fibre. Cette mesure est importante puisqu'elle constitue une étape préliminaire lorsque l'on se propose d'évaluer l'ordre de grandeur du champ électrique créé dans le matériau (hypothèse d'un champ électrique figé dans la matrice vitreuse lors de la polarisation thermique).

#### **II.3.a Présentation des résultats expérimentaux.**

La fibre utilisée pour effectuer cette mesure est une fibre analogue à celle dont les caractéristiques sont présentées dans le paragraphe I. La fibre a été tirée à partir de la même préforme (donc sa composition est identique). Cependant, la distance entre les trous est égale à  $7 \mu\text{m} \pm 0.5 \mu\text{m}$ .

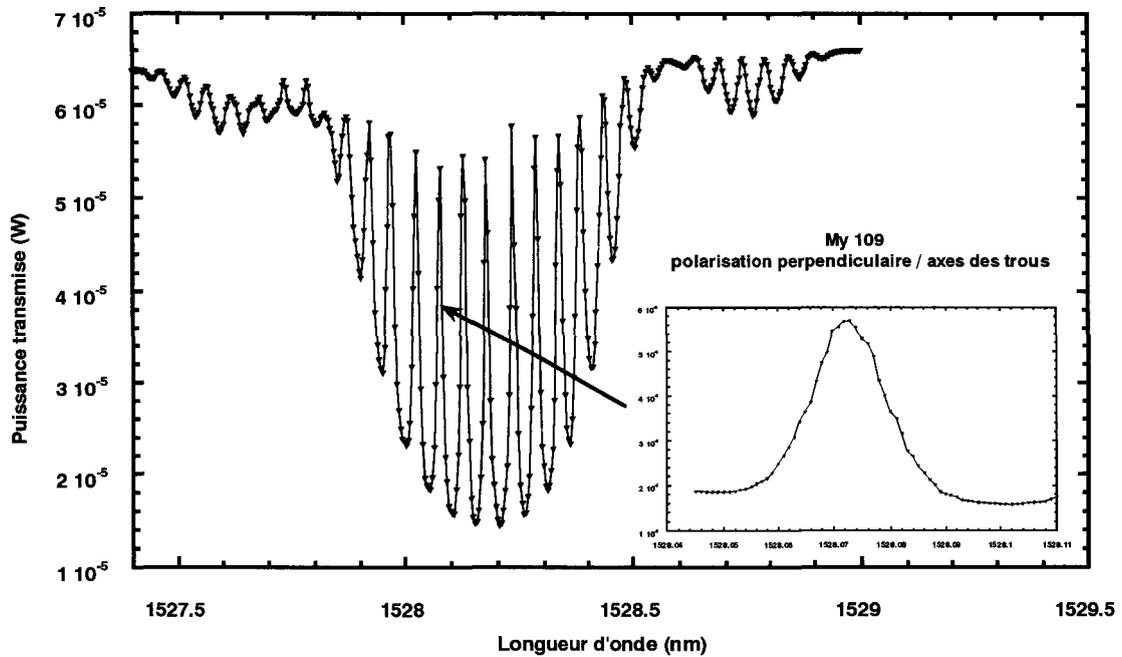


Figure 4.8 : transmission de la cavité photoinscrite dans la fibre. La direction de polarisation est perpendiculaire au plan formé par les axes des trous. La seconde figure montre le pic qui a été retenu pour étudier l'influence du champ électrique externe sur l'indice de réfraction.

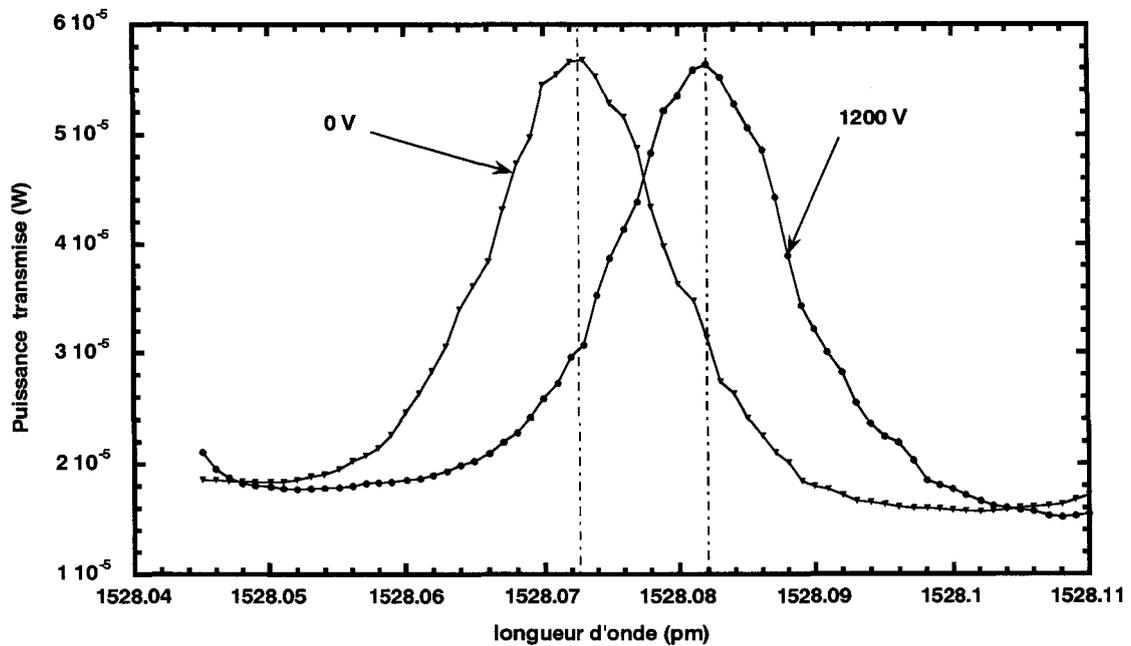


Figure 4.9 : Profils de transmission d'un pic de la cavité PF pour deux valeurs de la tension appliquée entre les électrodes.

Le spectre de transmission de la cavité Perot-Fabry photoinscrite dans le cœur de cette fibre est représenté en fonction de la longueur d'onde sur la figure (4.8). Elle est composée de deux réseaux de Bragg photoinscrits de longueur égale à 2 mm. La distance entre les réseaux est égale à environ 18 mm.

Un agrandissement du pic dont la longueur d'onde fait l'objet de la mesure est représenté dans le cartouche. Le spectre a été enregistré en fixant la direction de polarisation de l'onde de sonde selon la perpendiculaire au plan formé par les axes des cylindres creux de la fibre. Un profil similaire est obtenu lorsque la polarisation de l'onde sonde est contenue dans ce plan (figure (4.5)).

La figure (4.9) présente ce pic de transmission lorsqu'une tension électrique nulle ou égale à 1200 V est appliquée entre les bornes des électrodes.

Les courbes représentant la variation de  $\lambda_{pic}$  en fonction de la tension appliquée entre les électrodes sont rassemblées sur les figures (4.10) et (4.11). La figure (4.10) correspond au cas où la direction de polarisation de l'onde sonde est parallèle au champ électrique appliqué, et la figure (4.11) à celui où la direction de polarisation du laser infrarouge lui est perpendiculaire.

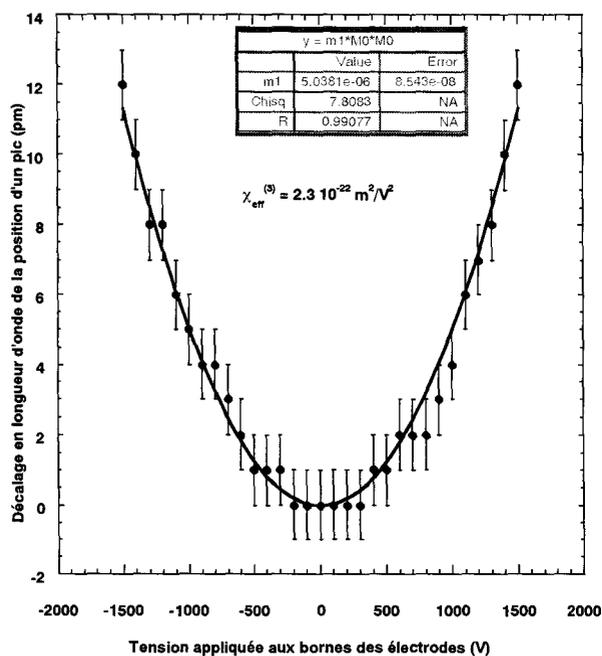


Figure 4.10 : Evolution de la longueur d'onde d'un pic PF en fonction de la tension appliquée. La direction de polarisation du laser infrarouge est parallèle au champ électrique appliqué.

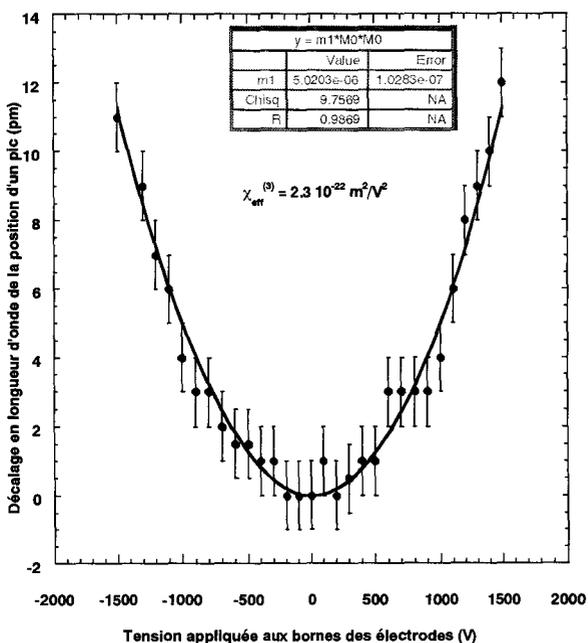


Figure 4.11 : Evolution de la longueur d'onde d'un pic PF en fonction de la tension appliquée. La direction de polarisation du laser infrarouge est perpendiculaire au champ électrique appliqué.

A l'examen des courbes représentées sur ces figures, il apparaît que la longueur d'onde  $\lambda_{\text{pic}}$  augmente lorsque la valeur absolue de la tension appliquée entre les électrodes augmente. Ce résultat est valable quelle que soit la direction de polarisation de l'onde de sonde.

Les courbes en trait plein représentent les ajustements des points expérimentaux obtenus par méthode de moindres carrés en supposant que l'évolution de la longueur d'onde est une fonction quadratique de la tension, c'est à dire, en posant  $\Delta\lambda = b \cdot V^2$ .

Par convention, le décalage en longueur d'onde est compté positivement si la longueur d'onde  $\lambda_{\text{pic}}$  du pic mesurée lorsque une tension  $V$  est appliquée entre les électrodes est supérieure à la longueur d'onde initiale. Il est négatif dans le cas contraire.

L'intervalle de variation de la haute tension a été fixé à [-1500V , 1500V].

### **II.3.b Interprétation des résultats expérimentaux.**

Dans l'hypothèse où  $L_p = 0$ , l'association des relations (4.1) et (4.3) permet de calculer la valeur de la susceptibilité Kerr effective.

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} \cong \frac{2 \cdot n_0^2 \cdot d^2 \cdot b}{3 \cdot \lambda} \cdot \frac{L_c}{L_r} \quad (4.4)$$

La valeur du paramètre ajustable  $b$  a été déterminée par la méthode de régression linéaire. Pour les deux directions de polarisation rectiligne de l'onde de sonde, la valeur de  $b$  a été évaluée à  $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ pm}/V^2$  avec un écart type égal à  $1 \cdot 10^{-7} \text{ pm}/V^2$ .

Les réseaux de Bragg ont été photoinscrits dans la zone de recouvrement des électrodes, si bien que le facteur  $L_c/L_r$  est égal à 1.

Les valeurs numériques de la susceptibilité Kerr  $\chi_{\text{eff}}^{(3),//}$  (direction de polarisation du laser parallèle au champ électrique appliqué) et  $\chi_{\text{eff}}^{(3),\perp}$  (direction de polarisation perpendiculaire au champ électrique) ont été calculées grâce à la relation (4.4) :

$$\chi_{eff}^{(3),\perp} = \chi_{eff}^{(3),\parallel} = 2.3 \cdot 10^{-22} \pm 0.4 \cdot 10^{-22} [m^2 / V^2] \quad (4.5)$$

D'autres expériences effectuées dans la fibre dont les caractéristiques sont présentées dans le paragraphe I.1 conduisent à un résultat similaire. Quel que soit la fibre, la **susceptibilité non-linéaire Kerr effective présente la même valeur pour les deux directions de polarisation de l'onde de sonde.**

Ce résultat est en contradiction avec celui qui peut se déduire de la discussion menée dans le paragraphe II.2 de ce chapitre. En effet, dans un matériau isotrope, le

rapport  $\frac{\chi_{3333}^{(3)}}{\chi_{1331}^{(3)}}$  est égal à 3. Cette divergence entre les résultats expérimentaux et

ceux déduits de la théorie peut s'expliquer partiellement par la prise en compte de l'existence d'effets **électrostrictifs** significatifs lorsque la fréquence du champ électrique appliqué est faible. En collaboration avec Nicolas Godbout et le groupe de Suzanne Lacroix de l'Ecole Polytechnique de Montréal (Canada), nous avons proposé une solution à ce problème. Un article commun sur le sujet est soumis pour publication à JOSA.

## **II.4 Polarisation thermique d'une fibre à structure évidée : mesure de la susceptibilité non-linéaire créée dans le cœur de la fibre.**

Afin de pouvoir séparer les contributions Kerr et Pockels, nous avons choisi comme **paramètre** de l'étude la **longueur de fibre polarisée  $L_p$**  (voir paragraphe II.2).

### **II.4.a Présentation des résultats expérimentaux : la longueur de fibre chauffée constitue le paramètre de l'étude.**

**$\alpha$ . Conditions expérimentales utilisées pour réaliser la polarisation de tronçons de fibre de longueur croissante.**

La longueur minimale de la fibre insolée par la radiation émise par le laser à  $\text{CO}_2$  est approximativement égale à la largeur minimale de la fente cache placée devant la fibre optique (voir paragraphe II.1) (donc à environ 1 mm).

La silice amorphe est un matériau peu conducteur de chaleur, si bien que la longueur de fibre portée à une température supérieure à la température ambiante est très peu différente de la largeur de la fente. Cette remarque est étayée par une observation effectuée lors des mesures de la variation de longueur d'onde des réseaux de Bragg utilisés comme sonde de température. La mesure de la température de la fibre insolée a été réalisée en fixant la largeur de la fente cache à 2 mm. Lorsque le spot laser est incident sur un réseau de Bragg de longueur égale à 3 mm, le spectre de transmission de la fibre révèle la présence de deux minima de transmission correspondant à deux résonances de Bragg différentes. La longueur d'onde correspondant à l'un des minima est identique à celle du réseau non chauffé, l'autre est plus élevée et correspond à la partie du réseau chauffé. Ce résultat montre donc qu'une partie du réseau est portée à haute température alors que l'autre ne l'est pas.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce paragraphe ont été obtenus en utilisant un composant possédant les caractéristiques suivantes :

- Les réseaux de Bragg ont été photoinscrits dans la zone de recouvrement des électrodes si bien que l'on pose  $L_c = L_r$ .
- La longueur des réseaux est égale à 3 mm
- Ils sont espacés de 20 mm.

Pour effectuer la polarisation thermique d'une portion de la fibre, nous avons adopté la technique de translation du faisceau laser à CO<sub>2</sub> le long de l'axe de la fibre. Il est ainsi possible de choisir la longueur de fibre portée à haute température. La précision sur la détermination de cette longueur est inférieure à 1 mm.

La vitesse de translation de la table motorisée a été fixée à 2 µm/s, si bien que chaque point du composant subit une élévation de température pendant une durée égale à environ 15 minutes.

Le protocole expérimental permettant de créer une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux permanente sur une longueur  $L_p$  de fibre est analogue à celui présenté dans le chapitre I.

- La tension est appliquée aux bornes des électrodes du composant.
- Le spot du laser CO<sub>2</sub> est ensuite focalisé sur la fibre et déplacé très lentement sur une zone de longueur fixée au préalable par une fente cache.
- Le faisceau laser est ensuite caché et la tension est remise à zéro.

La température de polarisation thermique a été fixée à 400 °C environ. La tension de polarisation a quant à elle été fixée à 2000 V. Le choix de la valeur de ces paramètres a été motivé par une étude préliminaire non présentée dans ce mémoire : les effets observés semblent être maximum lorsque l'on se place dans ces conditions.

Après chaque polarisation thermique, la fente cache est translatée de telle façon que chaque nouvelle polarisation soit réalisée sur une partie « vierge » de la fibre optique.

### $\beta$ . Mesure de la position spectrale d'un pic de résonance du Perot-Fabry en fonction de la tension appliquée entre les électrodes.

Après polarisation thermique de la fibre, la longueur d'onde  $\lambda_{pic}$  d'un pic de résonance du PF est mesurée en fonction de la tension appliquée entre les électrodes comme indiqué dans le paragraphe II.2. Par convention, la tension électrique est comptée positive quand elle est de même signe que la tension appliquée lors de la polarisation thermique. Elle est négative dans le cas contraire. Lors de ces mesures, la **direction de polarisation du laser infrarouge** était **parallèle à celle du champ électrique appliqué**.

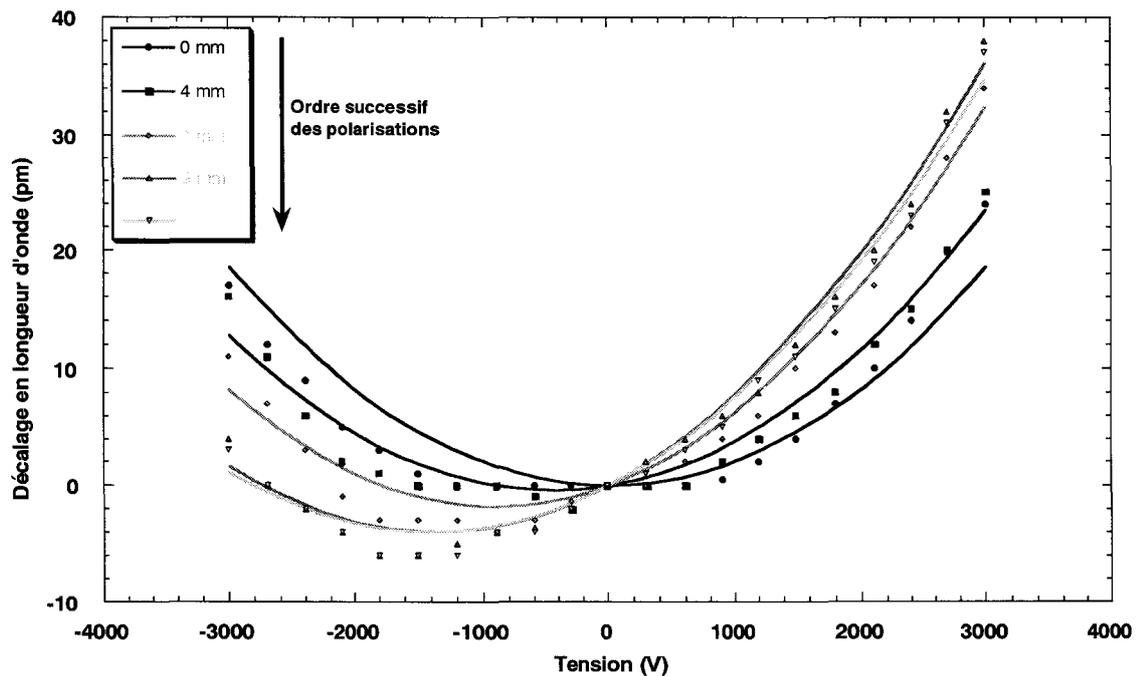


Figure 4.12 : Evolution de la variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de la tension appliquée pour différentes longueurs de fibre polarisée. Pour ce composant,  $L_c = 2$  cm,  $L_r > L_c$ ,  $L_{p,max} = 1$  cm. La direction de polarisation du laser infrarouge est parallèle au champ électrique appliqué.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures (4.12) et (4.13).

La figure (4.12) montre la variation de la longueur d'onde de résonance  $\lambda_{pic}$  d'un pic PF en fonction de la tension appliquée aux bornes des électrodes, pour différentes longueurs de fibre polarisée (0 mm, puis 4 mm, puis 7 mm, puis 9 mm et enfin 10 mm). Les courbes correspondant à  $L_p$  égal à 0 mm (courbe noire) et à  $L_p$  égal à 10 mm (courbe jaune) sont représentées sur la figure (4.13).

Nous avons tout d'abord choisi de mesurer  $\lambda_{pic}$  en faisant croître la tension depuis 0 V jusqu'à 3000 V. La première série de mesures est relative à un composant non polarisé.

L'examen de la courbe noire sur les figures (4.12) et (4.13) montre que lorsque la fibre n'a pas été polarisée, la longueur d'onde  $\lambda_{pic}$  du pic étudié croît lorsque la tension de « mesure » augmente. Nous avons ensuite fait varier la tension entre 0 V et -3000 V. Nous pouvons noter une légère dissymétrie de la courbe par rapport à l'axe des ordonnées. Cette observation n'est pas apparente sur les courbes reportées sur les figures (4.10) et (4.11) (la tension de « mesure » avait été limitée à l'intervalle [-1500V, 1500V]).

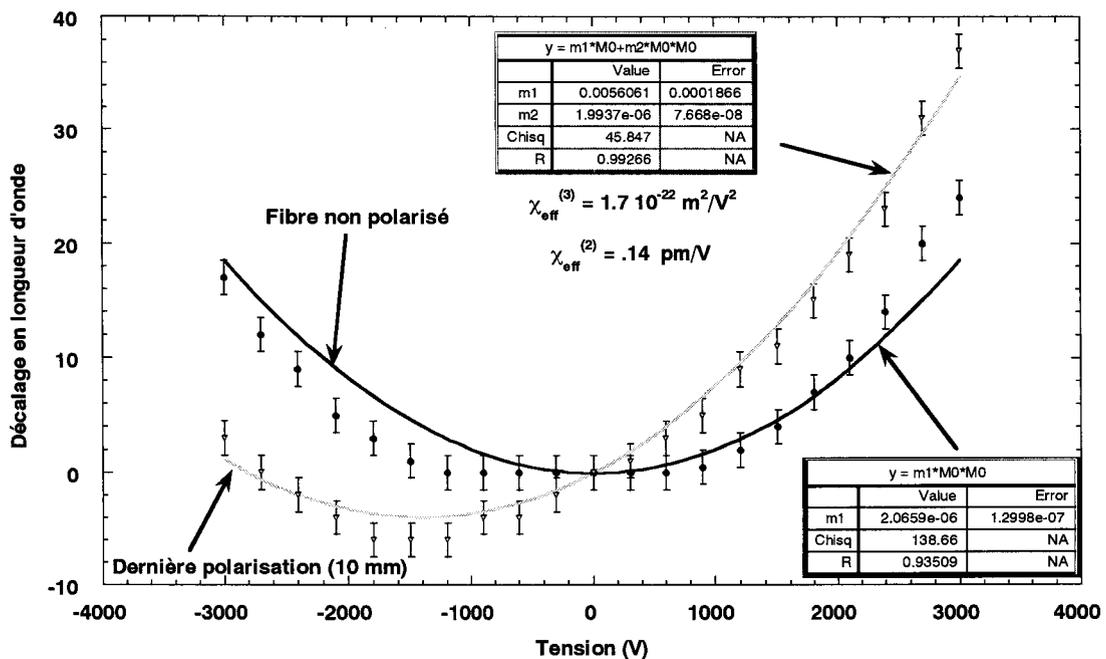


Figure 4.13 : Les courbes en trait plein représentent les interpolations effectuées en supposant que les fonctions sont de la forme  $\Delta\lambda = b \cdot V^2$  lorsque la fibre n'a pas encore été polarisée (courbe noire), et de la forme  $\Delta\lambda = a \cdot V + b \cdot V^2$  lorsque la longueur qui a été polarisée est  $L_p = 10 \text{ mm}$  (courbe jaune). La direction de polarisation du laser de sonde est parallèle au champ électrique appliqué.

A mesure que la longueur de fibre polarisée augmente, la courbe représentant la variation de la longueur d'onde du pic PF en fonction de la tension appliquée sur les électrodes devient de plus en plus asymétrique. En effet, à mesure que la tension appliquée négative augmente en valeur absolue, la variation de la longueur d'onde

du pic PF devient négative, passe par un minimum puis augmente à nouveau. Le maximum du décalage (négatif) de longueur d'onde est d'autant plus marqué que la longueur de fibre polarisée est grande (figure 4.12).

#### **II.4.b Mesure de la susceptibilité non-linéaire Kerr avant polarisation thermique.**

La susceptibilité non-linéaire Kerr a été mesurée avant la polarisation de la fibre en suivant la méthode présentée dans le paragraphe II.3. L'évolution de la variation de la longueur d'onde du pic de résonance en fonction de la tension appliquée est reportée sur les figures (4.12) et (4.13) (courbe noire). La susceptibilité  $\chi_{eff}^{(3)}$  a été estimée à  $(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-22} m^2/V^2$ .

Cette valeur est sensiblement inférieure à celle déterminée dans le paragraphe II.3.b. Ce résultat peut s'interpréter de la manière suivante : les courbes présentées figures (4.12) et (4.13) ont été obtenues en faisant successivement varier la tension depuis 0V jusqu'à +3000 V, puis 0V jusqu'à -3000V. Des expériences complémentaires, non présentées ici, ont montré qu'une faible polarisation de la fibre se produit à température ambiante si la tension dépasse 2000 V. Cette faible polarisation est parfaitement visible sur la courbe noire de la figure (4.13), puisque la variation de la longueur d'onde s'écarte de la loi en  $bV^2$ . Ainsi, la mesure des susceptibilités Pockels et Kerr produit à son tour une polarisation de la fibre lorsque la tension appliquée devient supérieure à 2000 V. La longueur de fibre polarisée est alors égale à la longueur  $L_r$ . Sur les figures (4.10) et (4.11), nous avons limité le domaine d'étude de la tension électrique « de mesure » de -1500V jusqu'à 1500 V.

#### **II.4.c Mesure de la susceptibilité Pockels créée dans le cœur de la fibre.**

L'examen des courbes représentant l'évolution de la variation de  $\lambda_{pic}$  en fonction de la tension appliquée présentées sur les figures (4.13) et (4.12) montre qu'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux est créée dans la fibre. En effet, le fait que les pentes à l'origine soient non nulles traduit la création d'une susceptibilité

non-linéaire d'ordre deux. Les valeurs des pentes à l'origine permettent d'estimer la susceptibilité Pockels effective induite dans le cœur de la fibre.

Nous avons supposé que la fonction d'interpolation se met sous la forme  $\Delta\lambda = a \cdot V + b \cdot V^2$ . L'estimation du paramètre ajustable  $a$  permet de déterminer la valeur de la susceptibilité non-linéaire effective d'ordre deux créée (susceptibilité Pockels). Celle-ci peut en effet s'exprimer à l'aide de la relation (4.6) :

$$\chi_{eff}^{(2)} = \frac{L_c}{L_p} \cdot \frac{n_0^2 \cdot d \cdot a}{\lambda} \quad (4.5)$$

Le tableau suivant regroupe, pour les différentes longueurs  $L_p$ , les valeurs des paramètres ajustables  $a$  et  $b$  estimées par une méthode de régression linéaire (méthode des moindres carrés), ainsi que les valeurs correspondantes des susceptibilités non-linéaires Pockels et Kerr. Ces résultats correspondent à des mesures effectuées en fixant la **direction de polarisation rectiligne de l'onde de sonde parallèle au champ électrique appliqué**.

$L_p [mm]$	$a [pm/V]$	$b [pm/V^2]$	$\chi_{eff}^{(3),//} [m^2/V^2]$	$\chi_{eff}^{(2),//} [pm/V]$
0	0	$(2.07 \pm 0.13) 10^{-6}$	$(1.7 \pm 0.3) 10^{-22}$	0
4	$(1.78 \pm 0.19) 10^{-3}$	$(2.02 \pm 0.08) 10^{-6}$	$(1.7 \pm 0.2) 10^{-22}$	$0.12 \pm 0.05$
7	$(4.02 \pm 0.21) 10^{-3}$	$(2.26 \pm 0.09) 10^{-6}$	$(1.9 \pm 0.3) 10^{-22}$	$0.15 \pm 0.04$
9	$(5.75 \pm 0.17) 10^{-3}$	$(2.10 \pm 0.07) 10^{-6}$	$(1.8 \pm 0.2) 10^{-22}$	$0.16 \pm 0.03$
10	$(5.61 \pm 0.19) 10^{-3}$	$(1.99 \pm 0.08) 10^{-6}$	$(1.7 \pm 0.2) 10^{-22}$	$0.15 \pm 0.03$

Tableau 4.1

En conclusion, ces mesures montrent que la valeur de la susceptibilité Pockels créée par la polarisation thermique est sensiblement constante et égale en moyenne à  $(0.15 \pm 0.04)$  pm/V lorsque la longueur de la zone polarisée augmente.

Le tableau 4.1 regroupe les valeurs de la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois (susceptibilité Kerr statique) déduite de l'ajustement par la méthode des moindres carrés. Quelle que soit la longueur  $L_p$ , la valeur de  $\chi_{eff}^{(3)}$  est de l'ordre de  $(1.8 \pm 0.3) 10^{-22} m^2/V^2$ .

On peut donc remarquer que le fait d'avoir polarisé thermiquement la fibre ne modifie pas de façon significative la valeur de  $\chi_{eff}^{(3)}$ .

## **II.5 Comparaison des valeurs des susceptibilité Pockels lorsque la direction de polarisation du laser de sonde est parallèle au segment qui joint le centre des deux trous ou perpendiculaire à ce segment.**

Dans le paragraphe II.3, nous avons déterminé la valeur des composantes parallèles et orthogonales de la susceptibilité non-linéaire de Kerr. En particulier, nous avons montré que  $\chi_{eff}^{(3),\perp} = \chi_{eff}^{(3),\parallel}$ . Ce phénomène a été interprété par la prise en compte de l'existence d'effets électrostrictifs [Godbout 98]. Nous présentons ici une étude similaire concernant la mesure des composantes parallèles et orthogonales de la susceptibilité Pockels.

Le composant utilisé pour effectuer la mesure est celui du paragraphe II.3.a (mesure de l'effet Kerr). La fibre a été polarisée pendant une durée égale à 60 minutes sur une longueur égale approximativement à 10 mm. (La longueur géométrique totale de la cavité PF est égale à 18 mm). La tension de polarisation a été choisie égale à 1000 V. La technique utilisée pour chauffer le composant diffère de celle présentée précédemment. Nous avons utilisé un four de dimension réduite (dont la largeur est égale à 10mm) pour réaliser la polarisation thermique.

Les figures (4.14) et (4.15) présentent les courbes représentant la variation de la longueur d'onde d'un pic particulier de la cavité PF en fonction de la tension appliqué lors de la mesure.

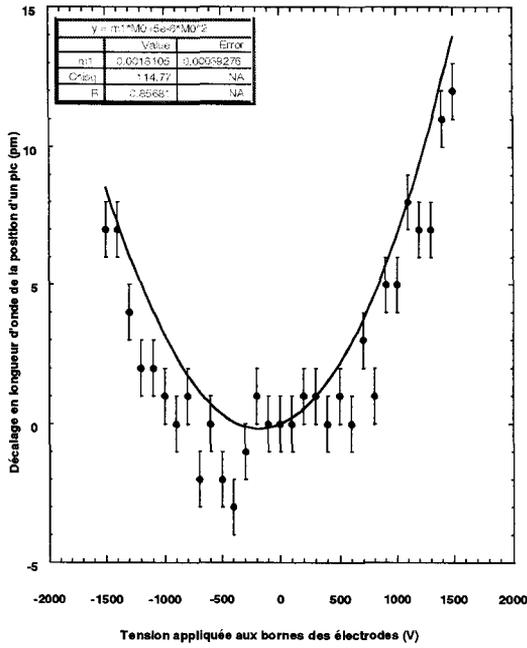


Figure 4.14 : Evolution de la variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de la tension appliquée. Pour ce composant,  $L_c = 18$  mm,  $L_p = 10$  mm. La direction de polarisation du laser infrarouge est parallèle au champ électrique appliqué.

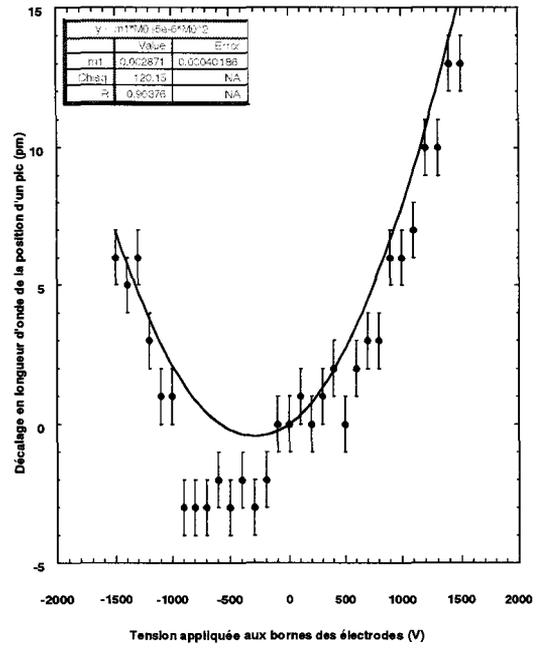


Figure 4.15 : Evolution de la variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de la tension appliquée. Pour ce composant,  $L_c = 18$  mm,  $L_p = 10$  mm. La direction de polarisation du laser infrarouge est perpendiculaire au champ électrique appliqué.

Ces courbes représentant la variation de la longueur d'onde de résonance du pic étudié en fonction de la tension de « mesure » sont similaires à celles obtenues dans le paragraphe II.4.

Les points expérimentaux ont été interpolés par une fonction du type  $a \cdot V + b \cdot V^2$ . Nous avons choisi de fixer le paramètre  $b$  à la valeur trouvée dans le paragraphe II.3 (effet Kerr) ( $b = 5 \cdot 10^{-6}$  pm/V<sup>2</sup>). En effet, nous avons montré dans le paragraphe précédent que la valeur de la susceptibilité Kerr ne varie pas de façon significative lorsque la fibre est polarisée thermiquement.

Les valeurs de  $a$  ont été déterminées par la méthode de régression linéaire (moindres carrés). Les différentes valeurs de la susceptibilité Pockels lorsque la direction de polarisation rectiligne du champ optique est parallèle ou perpendiculaire au champ électrique appliqué sont calculées à l'aide de la relation (4.6) :

$$\chi_{eff}^{(2),//} = (0.03 \pm 0.01) pm / V$$

$$\chi_{eff}^{(2),\perp} = (0.05 \pm 0.02) pm / V$$

Nous pouvons déduire de ces mesures que le rapport  $\frac{\chi_{eff}^{(2),\parallel}}{\chi_{eff}^{(2),\perp}}$  est voisin de l'unité, et donc inférieur à trois. Cependant, l'incertitude de la mesure ne permet pas d'estimer de façon précise la valeur de ce rapport.

Les phénomènes électrostrictifs intervenant comme le carré de la tension appliquée, on aurait pu s'attendre à ce que le rapport  $\frac{\chi_{eff}^{(2),\parallel}}{\chi_{eff}^{(2),\perp}}$  soit supérieur ou égal à 3 (voir la discussion menée dans le chapitre II). Il faut donc supposer que des phénomènes supplémentaires viennent également perturber la mesure des susceptibilités Pockels.

Dans l'avenir, nous envisageons de refaire cette expérience afin d'obtenir une meilleure précision dans l'évaluation de ce rapport. Nous envisageons également de regarder si la prise en compte de phénomènes piezo-électriques peut expliquer ce fait expérimental.

### III. Détermination du sens du champ électrique créé dans le matériau.

Nous nous plaçons dans l'hypothèse où un champ électrique statique  $\vec{E}^{DC}$  est figé dans le verre en raison de l'accumulation de charges négatives sur la surface anodique de l'échantillon (hypothèse de conduction ionique sans orientation d'entités polaires polarisables et d'une création d'une susceptibilité  $\chi^{(2)}$ ). Ce champ statique est responsable d'une modification de l'indice du matériau. On rend compte de cette modification d'indice par l'intermédiaire d'un terme de polarisation non-linéaire (effet Kerr statique). L'amplitude de la polarisation non-linéaire se déduit de la relation (2.17) définie dans le chapitre II.

$$\tilde{P}_i^{\omega_1}(M) = 3\varepsilon_0 \cdot \chi_{ij33}^{(3)}(-\omega_1) \cdot \tilde{E}_j^{\omega_1}(M) \cdot \tilde{E}^{DC^2}(M) \quad (2.17)$$

Dans le cas où un champ électrique statique de « mesure »  $\tilde{E}^A$  est appliqué dans le matériau, la relation (2.17) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\tilde{P}_i^{\omega_1}(M) = 3\varepsilon_0 \cdot \chi_{ij33}^{(3)}(-\omega_1) \cdot \tilde{E}_j^{\omega_1}(M) \cdot (\tilde{E}^{DC} + \tilde{E}^A)^2(M) \quad (4.7)$$

Cette convention d'écriture suppose que le champ électrique  $\tilde{E}^A$  est parallèle au champ électrique  $\tilde{E}^{DC}$ . De plus, les champs électriques sont comptés positifs lorsqu'ils sont dirigés de l'anode vers la cathode.

La variation d'indice de réfraction provoquée par l'application du champ électrique  $\tilde{E}^A$  se déduit de la relation (4.8).

$$n_{//}(E^A) \equiv n_0 + \frac{3}{2n_0} \chi_{3333}^{(3)} \cdot (\tilde{E}^{DC} + \tilde{E}^A)^2 \quad (4.9)$$

Cette relation correspond au cas où la direction de polarisation rectiligne du champ optique est parallèle au champ électrique statique  $\tilde{E}^A$  (et à  $\tilde{E}^{DC}$ ). Dans cette relation,  $n_0$  désigne l'indice effectif du cœur de la fibre avant polarisation.

La variation d'indice de réfraction qui résulte spécifiquement de l'application du champ électrique de « mesure » peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$\Delta n_{//} = \frac{3}{2n_0} \chi_{3333} (2\tilde{E}^{DC} \tilde{E}^A + \tilde{E}^{A^2}) \quad (4.9)$$

Le terme  $2\tilde{E}^{DC} \tilde{E}^A$  intervenant dans cette équation correspond à l'effet électrooptique linéaire (effet Pockels) (défini dans le paragraphe II.2 par  $\Delta n^{Pockels}$ ). Le second terme (en  $\tilde{E}^{A^2}$ ) fait référence à l'effet Kerr (défini dans II.2 par  $\Delta n^{Kerr}$ ).

De la relation (4.10), on peut déduire la propriété suivante: la pente à l'origine de la courbe représentant la variation de longueur d'onde moyenne d'un pic PF en fonction

de la tension  $V = \vec{E}^A \cdot d$  est positive si le champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  est dirigé dans le même sens que le champ de mesure  $\vec{E}^A$ .

La méthode utilisée dans le paragraphe précédent permet donc non-seulement d'estimer les susceptibilités non-linéaires effective Kerr et Pockels créées dans la fibre mais aussi de déterminer le sens du champ électrique implanté dans la matrice vitreuse.

Le signe de la pente à l'origine des courbes représentées sur les figures (4.12) et (4.13) est positif. Il apparaît donc que la polarisation thermique de cette fibre conduit à un champ électrique  $\vec{E}^{DC}$ , figé dans le cœur de la fibre, de même sens que celui qui a servi à polariser le verre.

Ce résultat ne peut s'expliquer par un modèle basé uniquement sur des phénomènes de conduction ionique. En effet, il a été montré dans le chapitre II que le modèle de conduction ionique rend compte d'un champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  dans tout le volume du matériau. De plus, le champ électrique créé est dirigé de la cathode vers l'anode. L'injection de charges par les électrodes constitue peut être l'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer le fait que le champ électrique figé dans le verre est dirigé de l'anode vers la cathode (chapitre II).

Ce résultat peut être comparé avec celui obtenu par Fujiwara et al. [Fujiwara 95.3]. Ces auteurs ont insolé une fibre optique, de structure similaire à la notre (fibre optique à trous), par un champ de franges ultraviolettes de longueur d'onde égale à 193 nm afin de réaliser un réseau de Bragg photoinscrit. Pendant l'insolation, la fibre a été soumise à un champ électrique d'amplitude égale à 80 V/ $\mu\text{m}$  (correspondant à une tension de 800 V). La fibre a donc subi une polarisation UV localisée principalement à l'endroit des franges brillantes.

L'insolation de la fibre a été réalisée avec un laser ArF émettant une radiation de longueur d'onde 193 nm. La fluence par impulsion a été fixée à 36 mJ/cm<sup>2</sup> et le taux de répétition à 10 Hz. L'insolation a duré 20 minutes. Les dimensions de cette fibre sont analogues à celles utilisées pour réaliser nos études. Le système interférométrique utilisé pour photoinscrire le réseau de Bragg est un masque de phase.

Après inscription du réseau de Bragg, ces auteurs ont soumis la fibre à un champ électrique de sens opposé à celui appliqué durant la polarisation ultraviolette (-15 et -30 V/ $\mu\text{m}$ ). L'application de ce champ s'est traduite par une augmentation de la longueur d'onde de résonance du réseau de Bragg (0.01 nm pour 1 V/ $\mu\text{m}$ ). Un calcul similaire à celui présenté précédemment montre que la longueur d'onde centrale d'un réseau de Bragg suit une loi d'évolution en fonction de la tension appliquée semblable à celle de la longueur d'onde de résonance d'un pic PF. Le résultat de l'équipe japonaise montre donc que le sens du champ électrique implanté dans le cœur de la fibre optique est opposé à celui qui a été appliqué durant la polarisation ultraviolette.

Il apparaît donc que les mécanismes microscopiques de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux par polarisation thermique sont différents de ceux responsables de l'apparition d'un  $\chi^{(2)}$  par insolation ultraviolette.

## IV. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes que nous avons mises en œuvre pour induire une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans une fibre optique à structure évidée et pour mesurer les susceptibilités non-linéaires Pockels et Kerr.

La méthode permettant d'induire une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  dans la fibre consiste à insoler cette dernière par la radiation issue d'un laser à  $\text{CO}_2$  tout en appliquant un champ électrique statique. Ce procédé présente l'avantage de choisir avec précision la longueur de fibre à chauffer (la précision est estimée à environ 1 mm).

La méthode utilisée pour **mesurer les susceptibilités Pockels et Kerr** repose sur la réalisation d'un interféromètre de Perot-Fabry. Cet interféromètre est constitué par deux réseaux de Bragg photoinscrits dans le cœur de la fibre. Les réseaux sont typiquement séparés par une distance égale à 2 cm. La valeur des susceptibilités Kerr et Pockels est déduite de l'évolution de la variation de la longueur d'onde d'un pic de la cavité PF photoinscrite en fonction de la tension appliquée aux bornes des électrodes.

Grâce à cette méthode, nous avons montré que les susceptibilités non-linéaires de Kerr mesurées respectivement lorsque la polarisation du laser de sonde est parallèle et perpendiculaire au champ électrique de « mesure » sont égales aux erreurs expérimentales près. Ce résultat a été partiellement interprété par l'apparition d'effets électrostrictifs qui viennent perturber la mesure de la susceptibilité non-linéaire Kerr.

D'autre part, si nous nous plaçons dans l'hypothèse où la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux peut être interprétée par la présence d'un champ électrique figé dans le verre (modèle de conduction ionique (mécanisme  $\chi^{(3)}E^{DC}$ )), nous avons également montré qu'il est possible de **déterminer le sens de ce champ électrique**. De nos expériences, nous avons déduit que le champ électrique figé est **dirigé de l'anode vers la cathode** dans le cas d'une polarisation thermique. Ce résultat ne peut être interprétés que si l'on suppose que des ions sont attirés par la surface qui a été en contact avec l'anode et s'y accumulent (modèle d'injection d'ions par les électrodes).



## Chapitre V

Polarisation induite par insolation ultraviolette.



<b>I. Photoinscription de réseaux de Bragg dans des fibres germanosilicates soumises à un champ électrostatique</b>	<b>260</b>
I.1 Description des expériences d'inscription de réseaux de Bragg dans la fibre à structure évidée soumise à un champ électrostatique.	261
I.2 Résultats expérimentaux obtenus dans la fibre à structure évidée.	264
<b>II. Interprétation des résultats expérimentaux.</b>	<b>269</b>
<b>III. Etude de la stabilité thermique des réseaux photoinscrits en présence d'un champ électrique.</b>	<b>270</b>
III.1 Description du dispositif expérimental de destruction thermique ainsi que de la méthode utilisée.	271
III.2 Résultats	272
III.3 Discussion	272

## Chapitre V : Polarisation induite par insolation ultraviolette

L'équipe japonaise a montré la faisabilité d'obtenir une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  importante (13 pm/V) dans des verres germanosilicates lorsque ceux-ci sont polarisés par insolation ultraviolette [Fujiwara 95.2] [Fujiwara 95.3] [Takahashi 97]. La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux obtenue est en effet un ordre de grandeur supérieure à celle créée lors d'une polarisation thermique.

Les mécanismes microscopiques de création de ces non-linéarités d'ordre deux semblent être, dans le cas d'une polarisation par insolation UV, différents de ceux responsables de la polarisation thermique. D'autre part, jusqu'à présent, la création d'effets non-linéaires d'ordre deux par insolation UV n'a été montrée que dans des verres germanosilicates.

Dans le but d'obtenir des informations sur les mécanismes microscopiques, nous avons décidé de comparer les cinétiques d'inscription de réseaux de Bragg dans des fibres germanosilicates soumises à un champ électrique statique à celles relevées en l'absence de champ.

Les différents résultats obtenus ainsi qu'une discussion sur les centres de défaut photoinduits par polarisation UV et impliqués dans la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux sont présentés.

## I. Photoinscription de réseaux de Bragg dans des fibres germanosilicates soumises à un champ électrostatique.

L'insolation de fibres germanosilicates par des impulsions lumineuses ultraviolettes ( $\lambda < 350$  nm) provoque une variation  $\Delta n$  de l'indice de réfraction du cœur de la fibre [Hill 78]. Elle provoque également une modification des concentrations absolues des différents centres de défauts ponctuels caractéristiques du verre germanosilicate tels que par exemple les centres Ge(1), Ge(2), NOV et GeE' [Digonnet 96] [Hosono 92]. Ces variations ne sont en fait pas indépendantes. Ainsi, récemment, grâce à des analyses effectuées par spectroscopie de résonance paramagnétique, T. Tsai et al. ont établi l'existence d'une corrélation forte entre  $\Delta n$  et l'augmentation photoinduite de la concentration du défaut paramagnétique GeE' [Tsai 97]. En effet, ces auteurs ont montré que [GeE'] et  $\Delta n$  évoluent selon des lois similaires en fonction du nombre d'impulsions lumineuses ( $\lambda = 248$  nm) incidentes sur une fibre germanosilicate. De plus, la décroissance de la réflectivité des réseaux de Bragg qui peut être observée après une élévation thermique de la fibre peut être modélisée à partir de la loi d'évolution de [GeE'] en fonction de la température en supposant que  $\Delta n$  est proportionnel à [GeE'] [Tsai 93].

Par ailleurs, M. Takahashi et al. ont récemment mesuré l'évolution de la concentration des défauts Ge(1), Ge(2) et Ge(E') qui résulte d'insolations de verres germanosilicates par une radiation issue d'un laser à ArF ( $\lambda = 193$  nm) [Takahashi 97]. A l'aide d'analyses réalisées par spectroscopie d'absorption, ces auteurs ont en particulier étudié l'effet d'un champ électrique statique appliqué sur le matériau lors de l'insolation lumineuse. Ils ont ainsi montré que l'application d'un champ électrique se traduit par une augmentation des concentrations en défauts Ge(E') (d'un facteur 1.5), Ge(1) et Ge(2). Cette augmentation se sature pour un champ appliqué de l'ordre de 15 V/ $\mu$ m.

A l'examen de ces résultats, nous nous sommes proposés de comparer les dynamiques d'inscription de réseaux de Bragg dans des fibres germanosilicates soumises à un champ électrique à celles relevées en absence de champ. La longueur d'onde des lasers employés pour procéder aux inscriptions ( $\lambda_p = 193$  nm ou

244 nm) et l'amplitude du champ électrique appliqué sur le cœur de la fibre constituent les paramètres de nos mesures.

### **I.1 Description des expériences d'inscription de réseaux de Bragg dans la fibre à structure évidée soumise à un champ électrostatique.**

La fibre utilisée est celle à structure évidée décrite dans le chapitre IV (paragraphe I.1). Afin de réaliser des inscriptions de réseaux de Bragg en présence d'un champ électrique, des électrodes de tungstène plaqué or ont été introduites dans les trous de la fibre de telle manière que la longueur de recouvrement des électrodes soit de l'ordre de quelques centimètres (environ 4 cm). Cette longueur est en effet nécessaire afin de photoincrire deux réseaux de Bragg dans la zone de superposition des électrodes pour comparer leur cinétique d'inscription (i.e. pour avoir les mêmes conditions de guidance).

Deux types de sources ultraviolettes ont été utilisées pour photoincrire les réseaux de Bragg. La longueur d'onde 193 nm est délivrée par un laser excimère impulsionnel à ArF. Le taux de répétition est variable de 1 à 30 Hz. La fluence par impulsion a été fixée à 100 mJ/cm<sup>2</sup>. Un laser à colorant, pompé par la radiation issue d'un laser excimère à XeCl impulsionnel, fournit quant à lui une radiation de longueur d'onde égale à 488 nm. Cette radiation traverse ensuite un cristal non-linéaire. L'onde harmonique générée dans le cristal permet d'obtenir une radiation de longueur d'onde égale à 244 nm. La fluence par impulsion de la radiation à  $\lambda = 244$  nm a été fixée à 100 mJ/cm<sup>2</sup>.

La comparaison des dynamiques d'inscription de réseaux de Bragg dans la fibre germanosilicate soumise à un champ électrique statique à celles obtenues en absence de champ ont été réalisées de la façon suivante : deux réseaux ont été photoinscrits sous la zone de recouvrement des électrodes à un centimètre d'intervalle dans le même tronçon de fibre. L'un d'entre eux a été photoinscrit en présence d'un champ électrique. L'amplitude de ce champ peut varier de 0 à 200 V/ $\mu$ m. Afin d'éviter tout effet interférentiel de type Pérot-Fabry pouvant limiter la précision des mesures, les deux réseaux ont été inscrits à des longueurs d'ondes légèrement différentes (typiquement cet écart en longueur d'onde est compris entre 5 et 10 nm).

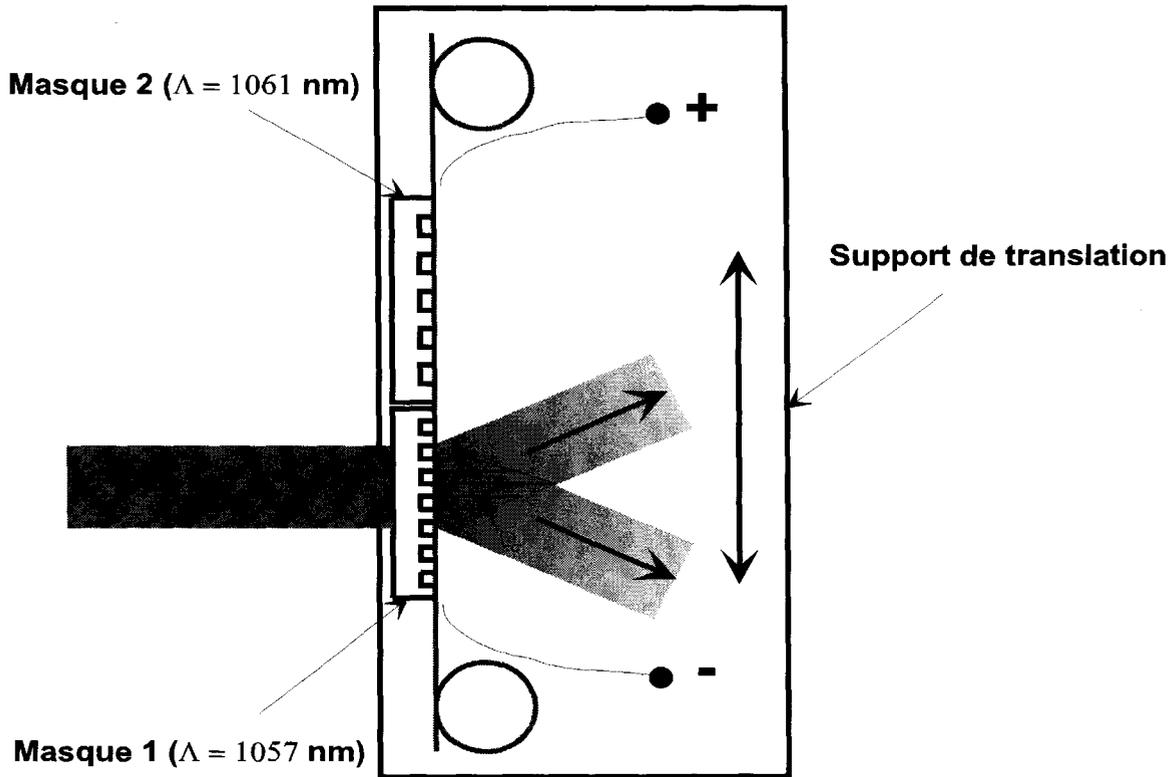


Figure 5.1 : Schéma du système permettant la photoinscription de réseaux de Bragg à la longueur d'onde 193 nm. Les deux masques de phase ont été représentés tels qu'ils sont placés sur le montage expérimental.

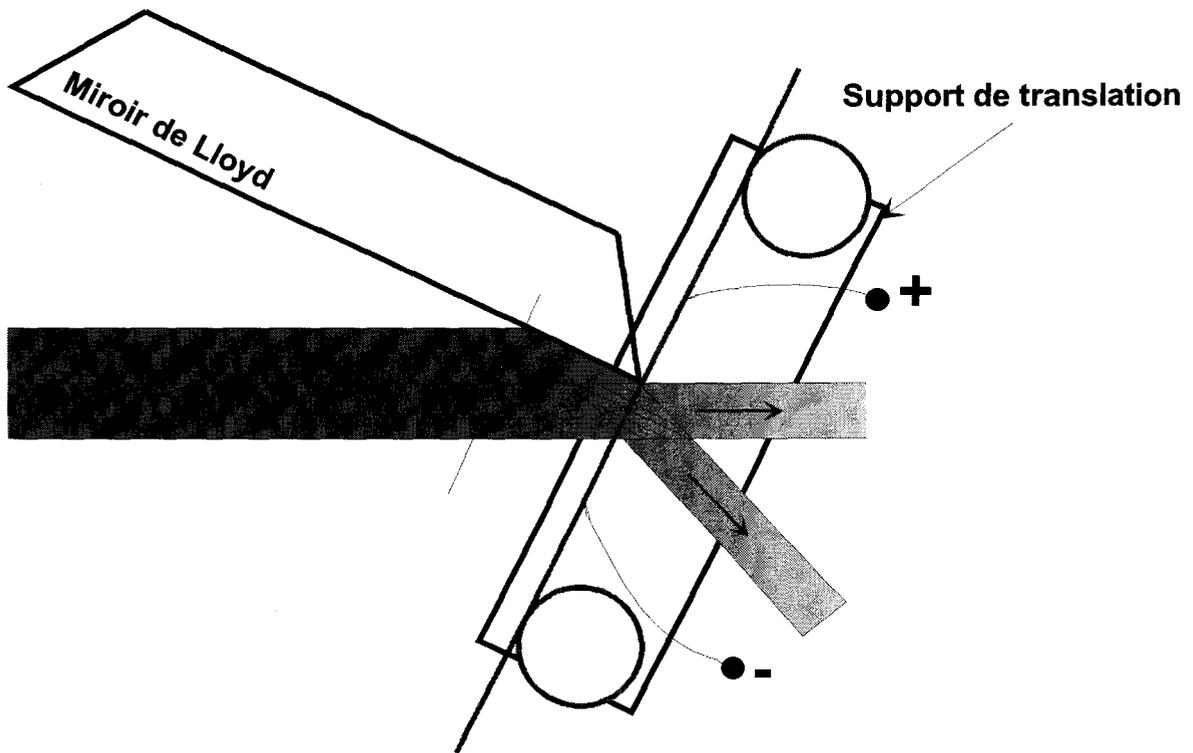
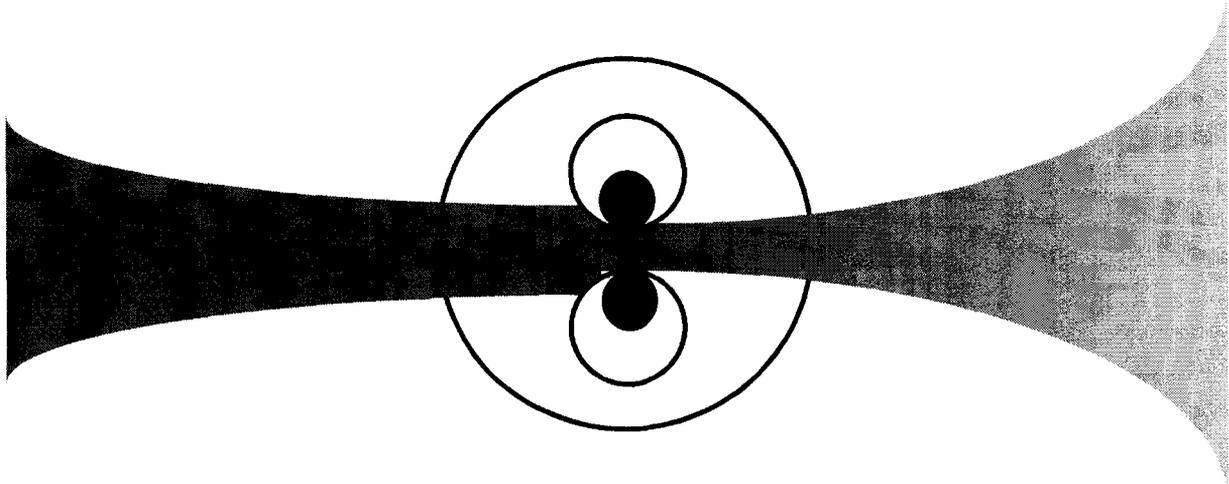


Figure 5.2 : Schéma du montage d'inscription de réseaux de Bragg à 244 nm.

De même, nous avons pris soin de réaliser le réseau de plus basse longueur d'onde en premier, ceci afin de s'affranchir des éventuels modes de gaine dus au réseau de Bragg (les modes de gaine apparaissent à des longueurs d'ondes plus petites).

La méthode choisie pour photoincrire les réseaux dans le cœur de la fibre est la méthode holographique transverse. Le schéma du dispositif interférométrique utilisé à la **longueur d'onde 193 nm** est présenté sur la figure (5.1). **Deux masques de phase de pas légèrement différent** (1057 et 1061 nm) ont été fixés sur le même support, solidaire de celui de la fibre optique. L'ensemble peut être translaté perpendiculairement au faisceau laser, si bien que les deux réseaux de Bragg peuvent être photoinscrits sans changer la position de la fibre par rapport aux masques et au support de fibre.

La fibre est préalablement orientée sous microscope de façon à placer le plan formé par les axes des cylindres creux tubulaires verticalement. Ce réglage est nécessaire afin de pouvoir insoler le cœur de la fibre (voir figure 5.3).



**Figure 5.3 : Représentation schématique de la position des trous de la fibre par rapport au faisceau laser UV incident. La distance entre les trous varie de 7 à 12  $\mu\text{m}$  suivant la fibre utilisée.**

Le dispositif retenu pour photoincrire les réseaux de Bragg à **244 nm** est constitué **d'un miroir de Lloyd** (figure 5.2). La valeur de l'angle du miroir par rapport au faisceau incident détermine le pas des franges d'interférence ultraviolettes. La fibre optique est fixée sur un support pouvant être translaté perpendiculairement à la surface du miroir de Lloyd. Ce montage permet donc également de translater la fibre

de quelques centimètres parallèlement à son axe de symétrie sans modifier son orientation.

Le système d'acquisition décrit dans le chapitre précédent permet de relever la puissance transmise dans la fibre optique, durant l'insolation de celle-ci par la radiation ultraviolette, en fonction de la longueur d'onde du laser de sonde. Ce système est constitué d'un laser accordable en longueur d'onde (Tunics, Photonetics) et d'un mesureur de puissance (575 L, Rifocs). L'ensemble est pilotable par un ordinateur.

Les modifications de l'indice de réfraction moyen ( $n_{avg}$ ) et de l'amplitude de modulation de l'indice ( $\Delta n$ ) sont ensuite déduites du spectre de la puissance transmise dans la fibre optique. En effet, la longueur d'onde de résonance du réseau de Bragg photoinscrit permet de calculer l'indice effectif moyen alors que le coefficient de réflexion permet quant à lui de calculer la variation de l'amplitude de modulation de l'indice.

## **I.2 Résultats expérimentaux obtenus dans la fibre à structure évidée.**

La figure (5.4) représente l'évolution de l'amplitude de la modulation de l'indice de réfraction en fonction du nombre d'impulsions lumineuses ultraviolettes, de longueur d'onde égale à 244 nm, incidentes sur la fibre optique. La longueur des réseaux de Bragg photoinscrits a été fixée à 4 mm. La tension appliquée aux bornes des électrodes a été choisie égale à 1000 V.

L'examen de la figure (5.4) montre que les courbes représentant l'évolution de l'amplitude de la modulation de l'indice  $\Delta n$  en fonction du nombre d'impulsions lumineuses incidentes sur la fibre ont des formes identiques. Cependant, la valeur relevée lorsque la fibre est insolée en présence du champ électrique est supérieure à celle mesurée en l'absence de champ. Le gain peut se chiffrer à 1.2 lorsque le nombre d'impulsions lumineuses atteint 50000. Des résultats similaires ont été obtenus quelquesoit la séquence d'inscription des réseaux de Bragg (un premier réseau fait sous champ suivi d'un second fait sans champ électrique, et inversement).

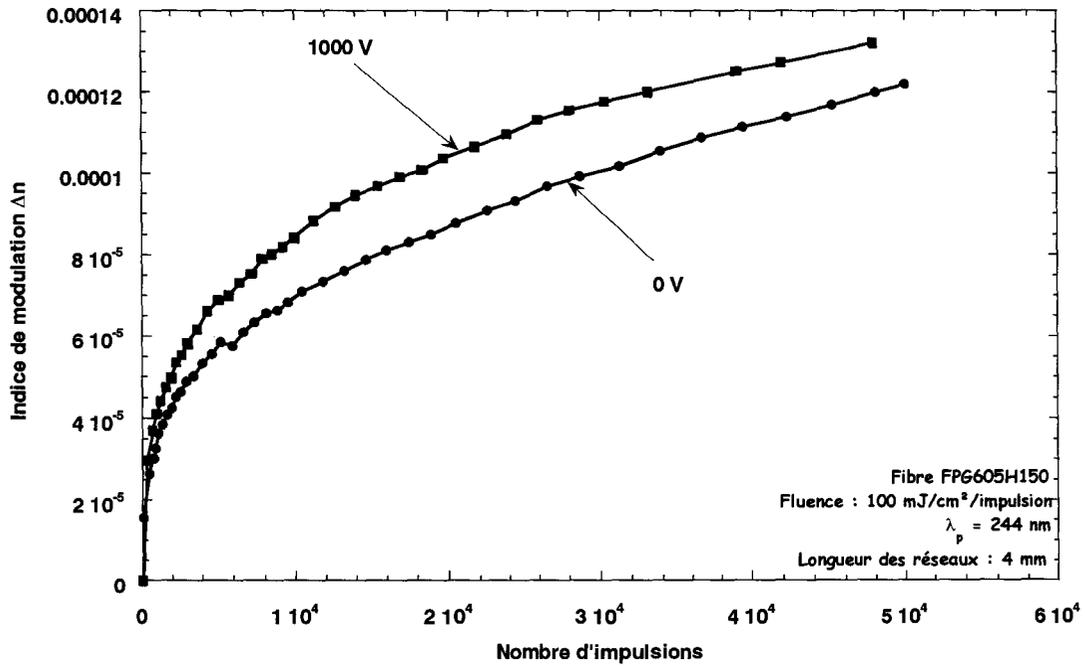


Figure 5.4 : Evolution de l'amplitude de la modulation de l'indice en fonction du nombre d'impulsions ultraviolettes ( $\lambda = 244$  nm).

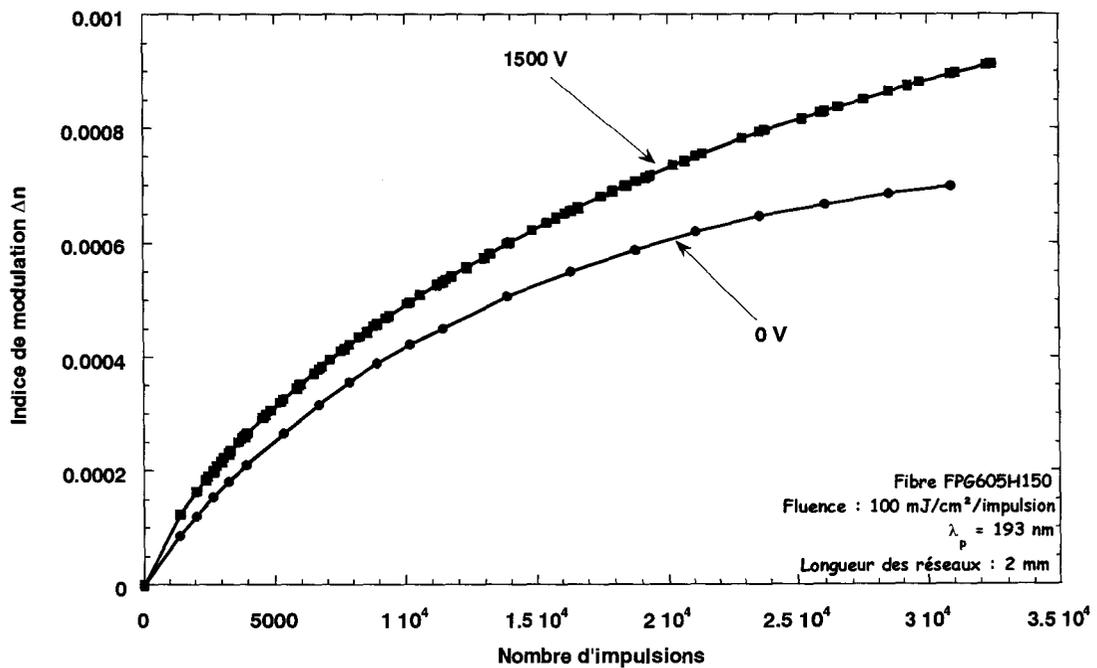


Figure 5.5 : Evolution de l'indice de modulation en fonction du nombre d'impulsions ( $\lambda = 193$  nm). Les carrés représentent la variation de l'amplitude de la modulation de l'indice lorsque la tension a été fixée à 1500 V.

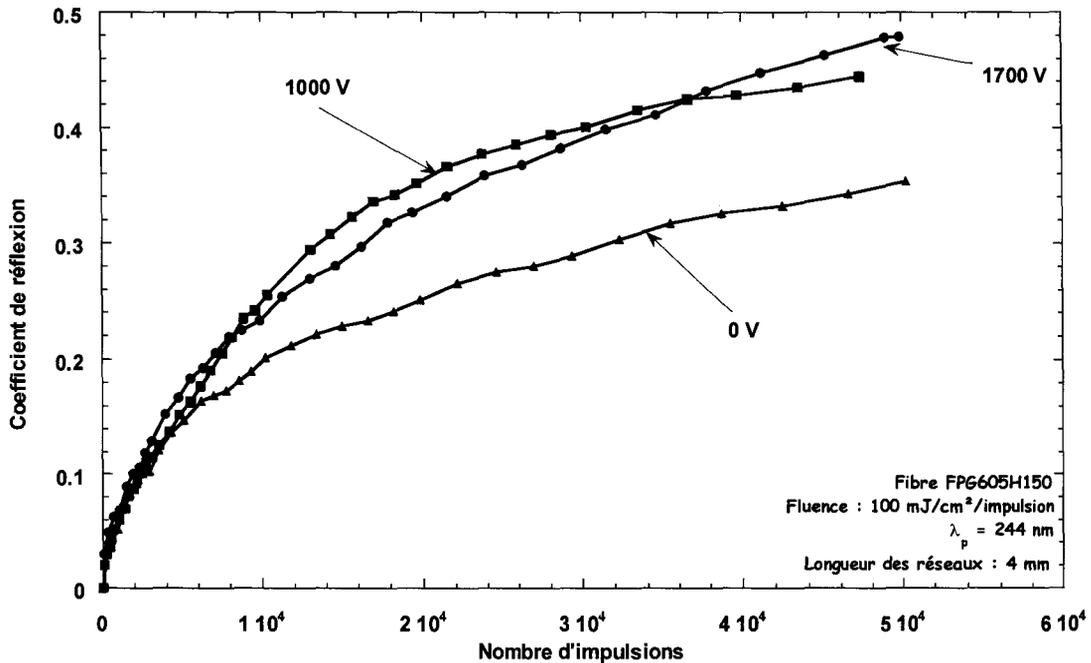


Figure 5.6 : Evolution du coefficient de réflexion en fonction du nombre d'impulsions incidentes sur la fibre. La longueur d'onde du laser est égale à 244 nm.

D'autres inscriptions ont été effectuées en appliquant une tension entre les électrodes de l'ordre de 1700 V, sans que des différences notables avec la courbe correspondant à la croissance avec une tension de 1000 V puissent être mises en évidence (voir figure 5.6).

La figure (5.5) représente l'évolution de la modulation de l'indice de réfraction en fonction du nombre d'impulsions incidentes sur la fibre à la longueur d'onde 193 nm (la tension appliquée sur les électrodes est égale à 1500 V).

L'examen de ces courbes montre que les résultats obtenus lorsque la longueur d'onde des impulsions lumineuses est égale à 193 nm sont semblables à ceux obtenus à 244 nm. Comme dans le cas précédent, le gain sur l'amplitude de la modulation de l'indice obtenu par l'application du champ électrique est égal à environ 1.2. Il faut cependant noter que la variation à cette longueur d'onde (193 nm) est supérieure à celle induite à 244 nm.

L'évolution des longueurs d'onde de Bragg des deux réseaux photoinscrits respectivement en présence et en l'absence d'un champ électrique est représentée

en fonction du nombre d'impulsions lumineuses sur la figure (5.7) ( $\lambda = 244$  nm). Lorsque la tension appliquée est nulle, la longueur d'onde de Bragg croît de façon monotone en fonction du nombre d'impulsions ultraviolettes  $N$ . En présence d'un champ électrique (de l'ordre de  $110$  V/ $\mu\text{m}$ ), la longueur d'onde de résonance commence par décroître en fonction de  $N$ , puis lorsque  $N$  devient supérieure à environ  $1000$  impulsions, celle-ci croît de façon monotone selon une cinétique similaire à celle observée en l'absence de champ électrique.

La longueur d'onde de Bragg des réseaux, enregistrée quelques secondes après l'arrêt de l'insolation ultraviolette, s'est déplacée vers les courtes longueurs d'ondes d'environ  $0.01$  nm (la précision de la mesure de la longueur d'onde de résonance est estimée également à  $0.01$  nm).

Des évolutions similaires à celles représentées sur la figure (5.7) ont été observées lors des insolutions effectuées avec le laser de longueur d'onde égale à  $193$  nm.

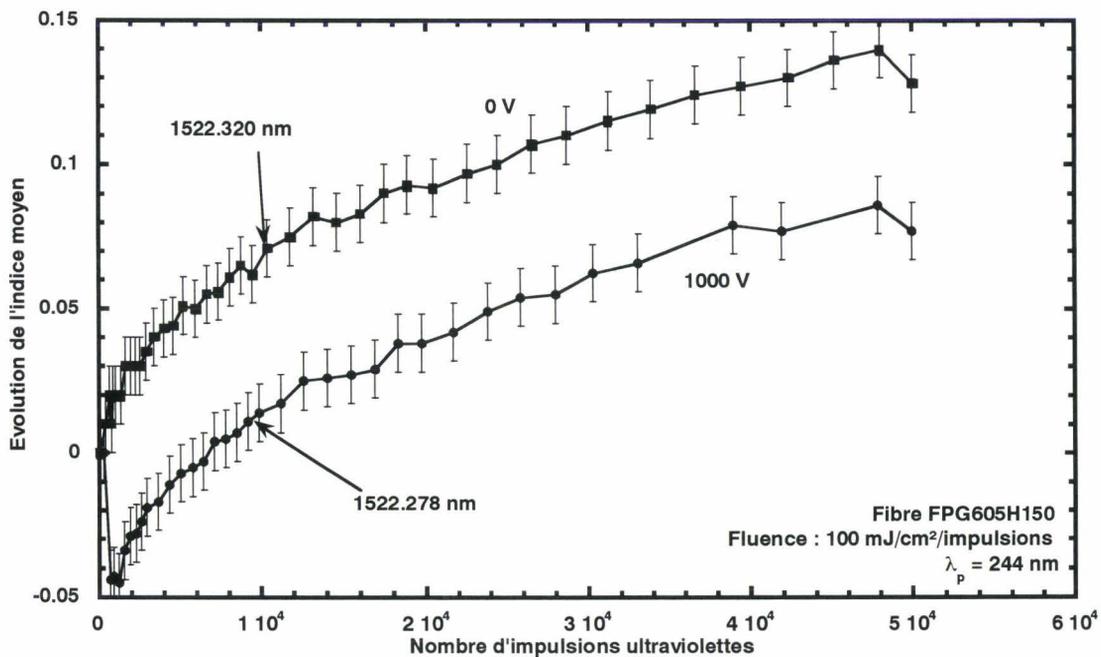


Figure 5.7 : Evolution de l'indice de réfraction moyen en fonction du nombre d'impulsions lumineuse incidentes sur la fibre optique. La longueur d'onde des impulsions lumineuses est égale à  $244$  nm.

Pendant les quelques minutes qui ont suivi l'arrêt de l'insolation ultraviolette de longueur d'onde  $193$  nm, la valeur du coefficient de réflexion du réseau de Bragg photoinscrit en présence d'un champ électrique a pu être modifiée légèrement par

l'application d'un champ électrique statique. La figure (5.8) représente l'évolution du coefficient de réflexion R en fonction de la tension appliquée aux bornes des électrodes. La précision de la mesure de R a été estimée à 0.5 %. Cependant, cet effet est transitoire puisque l'application d'un champ électrique une heure après l'arrêt de l'insolation UV n'a conduit à aucune modification de la puissance transmise.

Dans les deux cas, aucun changement mesurable de la longueur d'onde de Bragg n'a été mis en évidence, si bien qu'il est possible d'estimer la valeur maximale de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux effective photoinduite dans le matériau. En sachant que l'amplitude du champ électrique statique est égale à  $200 \text{ V}/\mu\text{m}$  au maximum, et que la variation de la longueur d'onde de Bragg est inférieure à 0.01 nm (c'est à dire la précision de la mesure de la longueur d'onde), la susceptibilité Pockels maximale est estimée à 0.06 pm/V.

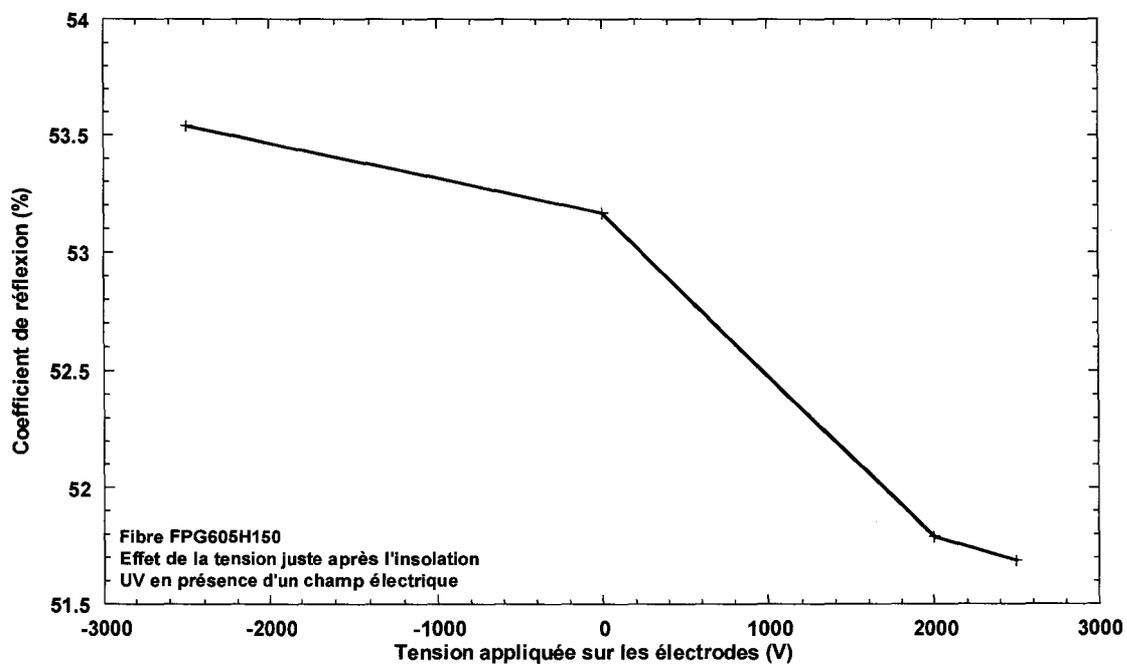


Figure 5.8 : Effet de l'application de la tension juste après l'insolation ultraviolette en présence d'un champ électrique dont l'amplitude est égale à 1500 V ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ).

## II. Interprétation des résultats expérimentaux.

A l'examen des figures (5.4) et (5.5), il apparaît que l'application d'un champ électrique statique dans le cœur de la fibre augmente l'amplitude de la modulation de l'indice d'un facteur égal à 1.2. Cette valeur semble être identique quelle que soit la longueur d'onde utilisée pour photoinscrire les réseaux de Bragg ( $\lambda = 244$  nm ou 193 nm). Cette augmentation (facteur 1.2), résultant de l'application du champ électrique, et mesurée dans les conditions expérimentales reportées sur les figures (5.4) et (5.5) est toutefois moins importante que l'augmentation de la concentration des centres de défaut GeE' photoinduits mesurée par M. Takahashi et al. (gain 1.5) [Takahashi 97]. D'autre part, la figure (5.6) montre que l'évolution de la longueur d'onde des réseaux photoinduits en présence d'un champ électrique n'est pas monotone en fonction du nombre d'impulsions lumineuses incidentes sur la fibre optique.

Ces résultats sont, d'une part, en bon accord qualitatif avec l'hypothèse formulée par T. Tsai et al. qui stipule qu'une grande partie des changements d'indice photoinduits provient de la formation de centres GeE' [Tsai 97] [Tsai 93]. Ces auteurs ont montré cette forte corrélation entre  $\Delta n$  et  $\Delta[\text{GeE}']$  à la longueur d'onde 244 nm. Il est nécessaire de faire l'hypothèse que cette corrélation existe aussi lorsque la longueur d'onde du laser de pompe est égale à 193 nm.

D'autre part, ces résultats sont aussi en accord avec les observations de M. Takahashi selon lesquelles l'application d'un champ électrique augmente la concentration des défauts GeE' produits par l'insolation lumineuse [Takahashi 97]. Il faut toutefois noter que ce résultat a été établi lors de l'insolation uniforme de verres germanosilicates massifs au moyen d'un laser de longueur d'onde 193 nm, la distance entre les électrodes étant fixée à 1 mm. Pour interpréter les résultats obtenus lorsque  $\lambda = 244$  nm, nous pouvons donc raisonnablement supposer que l'application d'un champ électrique sur un verre insolé par une radiation de longueur d'onde égale à 244 nm augmente également la concentration des défauts GeE' photoinduits.

Il est possible d'interpréter la variation vers le bleu de la longueur d'onde de Bragg observée au début de l'insolation de la fibre optique lorsque celle-ci est soumise à un champ électrique si l'on tient compte des résultats suivants concernant

les centres de défauts GeC (Ge(1), Ge(2)) : il a été montré d'une part par J. Nishii et al. ainsi que par T. Tsai et al., grâce à des expériences d'absorption induite et de spectroscopie de résonance paramagnétique, que les centres Ge(1) et Ge(2) (GeC) sont produits au tout début de l'insolation ultraviolette. Ces études ont été réalisées à la longueur d'onde de 244 nm [Nishii 95] [Tsai 97] [Tsai 97.2]. De plus, B. Leconte a montré que les cinétiques de création des centres de défaut photoinduits Ge(1) et GeE' à 193 nm (laser ArF impulsif) suivent des lois comparables à celles obtenues à 248 nm (laser KrF impulsif) [Leconte 98]. D'autre part, B. Leconte et al. ainsi que T. Tsai et al. ont montré que les centres GeC contribuent pour une grande partie à l'augmentation de l'indice moyen du cœur de la fibre ([Leconte 97] [Tsai 97]).

Ainsi, une explication de la variation négative de la longueur d'onde du réseau de Bragg photoinscrit en présence d'un champ électrique serait une diffusion en dehors du cœur de la fibre optique d'une quantité non-négligeable des centres GeC, sous l'effet du champ électrique, tout au début de l'insolation ultraviolette (ou juste avant que le réseau de Bragg soit détectable par le système de mesure). En effet, une telle diffusion conduit inévitablement à une diminution de l'indice moyen effectif du cœur de la fibre donc à une variation négative de la longueur d'onde de Bragg. Les électrodes introduites dans les trous de la fibre optique sont en effet distantes de 9  $\mu\text{m}$ . Cette distance est du même ordre de grandeur que la distance caractéristique de diffusion des électrons dans la matrice vitreuse (qui a été estimée par T. Tsai et al. comme étant supérieure à 2  $\mu\text{m}$  [Tsai 97.2]).

### **III. Etude de la stabilité thermique des réseaux photoinscrits en présence d'un champ électrique.**

Afin d'essayer de clarifier le rôle des centres GeE' photoinduits en présence d'un champ électrique dans la création des non-linéarités d'ordre deux, les cinétiques de destruction thermique d'un réseau photoinscrit en présence d'un champ électrique à la longueur d'onde de 193 nm et d'un réseau réalisé en l'absence de champ sont comparées.

### **III.1 Description du dispositif expérimental de destruction thermique ainsi que de la méthode utilisée.**

Le dispositif expérimental de chauffage est constitué d'un four thermostaté de température réglable ( $T_{amb} - 1200\text{ °C}$ ), placé sur un chariot pouvant être translaté le long de l'axe de la fibre optique. L'ensemble est solidaire d'un vérin hydraulique pilotable grâce à un ordinateur de type PC.

Le système de mesure est celui présenté dans le paragraphe précédent. Il est constitué d'un laser accordable en longueur d'onde (Tunics) ainsi que d'un mesureur de puissance (575L Rifocs). L'ensemble est piloté par un ordinateur de type PC.

La méthode choisie pour effectuer les analyses de destruction thermique des réseaux de Bragg est une méthode isochrone. Elle consiste à effectuer des paliers de température de durée fixée. La durée a été choisie égale à 30 minutes. La température a été incrémentée par pas de  $50\text{ °C}$  jusqu'à  $700\text{ °C}$ .

La fibre qui a servi à réaliser cette expérience est une fibre dans laquelle deux réseaux de Bragg ont été photoinscrits à la longueur d'onde  $193\text{ nm}$ . Un des réseaux a été réalisé en présence d'un champ électrique ( $1500\text{ V}$  appliqué aux bornes des électrodes). Les deux réseaux sont séparés de  $1\text{ cm}$ , si bien que les deux réseaux ont été soumis à la même température de chauffage.

Le protocole expérimental utilisé pour réaliser l'expérience est le suivant :

Le spectre de transmission de la fibre optique est relevé en fonction de la longueur d'onde une première fois à température ambiante. Le cycle de destruction thermique à la température de  $50\text{ °C}$  a ensuite été effectué. Il se compose d'une période de chauffage d'une durée de 30 minutes suivi d'un retour à température ambiante d'une durée également de 30 minutes.

Une fois le spectre de transmission de la fibre à nouveau relevé, un cycle de destruction thermique peut alors être effectué à une température supérieure.

### III.2 Résultats.

La figure (5.9) représente le rapport de l'amplitude de la modulation de l'indice calculé après un cycle de chauffage divisé par l'amplitude de la modulation de l'indice initiale (à température ambiante) en fonction de la température de chauffage. Les courbes en trait plein représentent les interpolations des points expérimentaux par une fonction du type :

$$\frac{\Delta n(\text{après } T)}{\Delta n(\text{initial})} = \frac{1}{1 + A_0 \cdot e^{\beta \cdot T}} \quad (5.1)$$

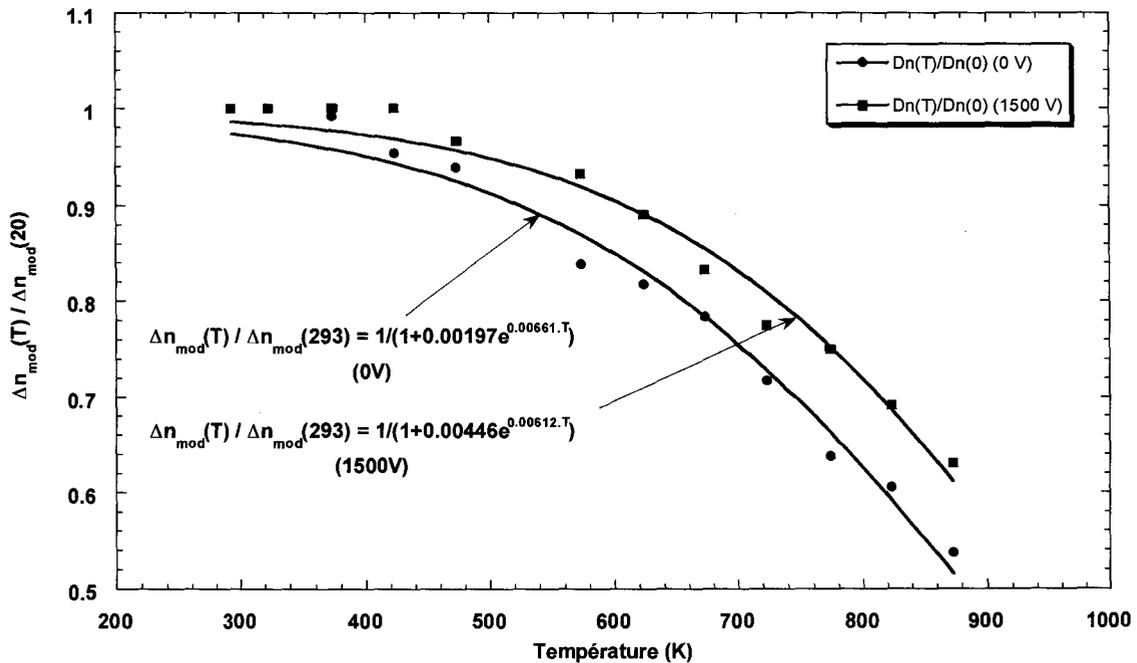


Figure 5.9 : Evolution de l'amplitude de modulation normalisée en fonction de la température de destruction thermique.

### III.3 Discussion

La figure (5.9) montre que le réseau photoinscrit sous champ électrique présente une stabilité thermique meilleure que celle du réseau réalisé sans champ. Cette observation est en bon accord avec notre hypothèse selon laquelle

l'application d'un champ électrique conduit au cours de l'insolation à la diffusion des centres Ge(1) et Ge(2) en dehors du cœur de la fibre. La stabilité thermique de ces centres est en effet notablement plus faible que celle des centres GeE' [Tsai 93].

T. Fujiwara et al. ont fait une étude de la stabilité thermique de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans une lame de verre germanosilicate par polarisation UV. Ils démontrent que dans le domaine 200-500 °C, la décroissance du coefficient  $d_{33}$  suit une loi d'Arrhenius, c'est à dire une loi de la forme (5.2) :

$$\frac{d_{33}(t)}{d_{33}(0)} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.2)$$

Dans cette expression,  $\tau$  est une fonction de la température T.

La décroissance de  $d_{33}$  à 770 K est très rapide. Elle est quasi totale au bout d'une heure environ ; la valeur du rapport (5.2) est égale à 6 %. Plaçons nous un instant dans l'hypothèse où les centres responsables de la création d'une susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  seraient identiques à ceux responsables de l'augmentation de la photosensibilité. Cette hypothèse impliquerait que les courbes de décroissance isochrones des réseaux soient identiques après le palier à 770 K. Cette conclusion est contraire à nos observations (différence de l'ordre de 20 %). Nous pouvons donc conclure que les centres responsables de la création du  $\chi^{(2)}$  sont différents de ceux à l'origine de l'augmentation de la photosensibilité.



## Chapitre VI

Expériences d'implantation d'ions  $H^+$  dans une  
fibre optique et dans des lames de verre en  
Suprasil<sup>TM</sup> I.



<b>I. Introduction</b>	279
<b>II. Expériences réalisées avec la fibre optique FPG606.</b>	279
II.1 Préparation des échantillons	279
II.2 Processus expérimental	280
II.3 Résultats	280
II.4 Tentative de mesure du coefficient électro-optique linéaire de la fibre FPG606 ayant subi une implantation d'ions H <sup>+</sup>	281
II.5 Génération d'une onde seconde harmonique dans les fibres ayant subi une implantation d'ions H <sup>+</sup>	282
<b>III. Polarisation de lames de Suprasil<sup>TM</sup> I par implantation de protons.</b>	282
III.1 Méthode expérimentale	282
III.2 Résultats	283
III.3 Expérience de reproductibilité	284
<b>IV. Conclusion du chapitre</b>	284

# **Chapitre VI : Expériences d'implantation d'ions H<sup>+</sup> dans une fibre optique et dans des lames de verre en Suprasil™ I.**

## **I. Introduction**

Nous présentons dans ce chapitre une étude d'effets provoqués dans un verre par l'implantation d'ions H<sup>+</sup>. Toutes les implantations ont été réalisées en collaboration avec Paul Moretti, au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université de Lyon. Les caractérisations des matériaux implantés ont été réalisées à Lille.

Plusieurs expériences ont été réalisées dans une fibre optique (FPG606) préparée au CNET-Lannion, et dans des lames de Suprasil.

## **II. Expériences réalisées avec la fibre optique FPG 606**

Les expériences menées sur la fibre optique avaient pour but de tester la résistance des réseaux de Bragg à l'implantation des ions H<sup>+</sup> à haute et faible dose. Après adjonction d'électrodes, ces réseaux de Bragg dans la fibre implantée devaient permettre de détecter, par la mesure du coefficient électro-optique linéaire, la présence d'une polarisation créée par implantation,.

### **II.1 Préparation des échantillons**

La fibre FPG 606 présente la particularité d'avoir une épaisseur de 23 μm sur une largeur de 40 μm, au voisinage du cœur. Cette forme est particulièrement bien adaptée à des études de poling, puisque pour la silice, l'implantation d'ions H<sup>+</sup> est possible à la profondeur de 11.5 μm.

## Chapitre VI : Implantation de protons

---

Six réseaux de Bragg, longs de 2 mm, de longueur d'onde de résonance  $\lambda_B = 1510$  nm, de pouvoir réflecteur de l'ordre de 50 à 70 %, ont été inscrits dans la fibre.

La technique utilisée pour l'inscription est celle du masque de phase associé à un laser Ar F émettant à 193 nm. La fluence par tir était de  $250 \text{ mJ/cm}^2$  et le nombre de tirs compris entre 20.000 et 25.000 tirs.

Un réseaux a été inscrit dans une fibre. Celui-ci sert de référence de longueur d'onde au cours des expériences.

### II.2 Processus expérimental

Lors de l'implantation des protons, trois énergies d'accélération ont été choisies de façon à obtenir trois positions différentes de la couche de protons.

Les figures (6.1) et (6.2) montrent la précision avec laquelle la couche de protons est située par rapport à la surface de la silice. L'épaisseur de cette couche est faible, puisque inférieure à 1 mm.

Pour la couche la plus profonde et la couche la moins profonde, plusieurs doses ont été utilisées de façon à pouvoir mesurer les effets de l'implantation à forte et faible dose.

### II.3 Résultats

Le tableau 6.1 rassemble les résultats obtenus au cours des expériences. Après l'implantation de protons aux trois profondeurs  $5.24 \mu\text{m}$ ,  $6.65 \mu\text{m}$  et  $11.4 \mu\text{m}$ , on peut observer une très forte modification du spectre du réseau qui a reçu la forte dose correspondant à 406 milliers d'impulsions à la profondeur de  $11.4 \mu\text{m}$ , c'est à dire pratiquement dans le cœur de la fibre. L'amplitude de modulation de l'indice de réfraction a été divisée par 4, alors que l'indice moyen a augmenté de  $10^{-3}$ .

3 profondeurs d'implantation ont été utilisées :

850 keV	correspond à une profondeur de $11.4 \mu\text{m}$
650 keV	correspond à une profondeur de $6.65 \mu\text{m}$
500 keV	correspond à une profondeur de $5.24 \mu\text{m}$

Référence	énergie	nb de pulses	avant l'implantation		après l'implantation		Densité de charge
	(keV)		R en %	$\Delta\lambda$ en nm	R en %	$\Delta\lambda$ en nm	
<b>MP272</b>	850	406000	50.6	+ 0.418	26.7	+ 1.620	2.54E+16
<b>MP274</b>	850	86500	70	+ 1.000	68.3	+ 1.080	5.41E+15
<b>MP275</b>	650	80500	66.4	+ 1.050	65	+ 1.090	5.03E+15
<b>MP276</b>	500	400500	63.7	+ 1.250	60	+ 1.315	2.50E+16
<b>MP277</b>	500	89700	57.6	+ 0.465	59.6	+ 0.470	5.61E+15
<b>MP267</b>	500	89700	53.6	+ 1.020	57.8	+ 1.030	5.61E+15

Tableau 6.1

La charge implantée est égale à :  $1.00 \cdot 10^{-08}$  C/pulse.cm<sup>2</sup>

Soit  $6.25 \cdot 10^{10}$  ions/pulse.cm<sup>2</sup>

Le courant d'implantation est égal à  $0.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Dans tous les autres cas, il semble que les caractéristiques spectrales des réseaux soient peu modifiées ; on observe toutefois que les pouvoirs réflecteurs diminuent de quelques % (sauf pour les implantations peu profondes à faible dose) et que l'indice moyen augmente dans tous les cas, d'autant plus que la profondeur est grande et la dose importante.

#### II.4 Tentative de mesure du coefficient électro-optique linéaire de la fibre FPG 606 ayant subi une implantation d'ions H<sup>+</sup>.

Pour cette expérience, nous avons choisi d'appliquer un champ électrique au réseau photoinscrit MP 274 ayant subi l'implantation d'ions dans une tranche très proche du cœur. A l'aide d'un montage réalisé avec des lamelles de microscopes et des électrodes en aluminium, nous avons appliqué une tension de 5 000 V entre les électrodes distantes de 450  $\mu\text{m}$ . Le réseau inscrit dans la fibre, soumis au champ

électrique, est long de 2 mm. Les propriétés spectrales du réseau étaient sondées à l'aide du laser accordable TUNICS.

Cette expérience n'a pas permis de détecter une variation de la longueur d'onde de Bragg du réseau en fonction du champ appliqué. Ce résultat est probablement dû au fait que la méthode utilisée est moins sensible que la méthode utilisant les propriétés spectrales d'un Fabry-Perot. La distance entre les électrodes (450  $\mu\text{m}$ ) est très grande comparée à celle utilisée dans la fibre à trous (10  $\mu\text{m}$  entre les électrodes).

Néanmoins, cette expérience a montré que l'implantation d'ions à proximité du coeur de la fibre n'a pas créé un coefficient électro-optique de l'ordre de  $r_{33} = 0.5$  pm/V.

### **II.5 Génération d'une onde seconde harmonique dans les fibres ayant subi une implantation d'ions $\text{H}^+$ .**

Le faisceau du laser Nd-Yag a été injecté dans les fibres qui ont subi ou non les implantations. Nous avons obtenu en sortie de fibre une onde seconde harmonique dont l'intensité varie comme le carré de la puissance infrarouge mesurée en sortie de fibre, mais dont la valeur est la même, que la fibre ait subi ou non une implantation d'ions. La valeur de  $d_{33}$  est donc certainement inférieure à  $10^{-3}$  pm/V dans les fibres implantées.

## **III Polarisation de lames de Suprasil I par implantation de protons $\text{H}^+$**

### **III.1 Méthode expérimentale**

Pour les mêmes raisons que celles que nous avons déjà évoquées dans les chapitres précédents, nous avons choisi de réaliser les implantations dans des lames de verres plutôt que dans des fibres. Nous avons poursuivi en collaboration avec Paul Moretti des implantations similaires à celles déjà réalisées sur ces fibres.

Les couches implantées se situent dans une tranche d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur située à 4  $\mu\text{m}$  sous la surface de la lame. Le tableau (6.2) résume les conditions des implantations. Toutes ces implantations ont été réalisées sur une même lame de Suprasil I d'épaisseur 1 mm.

Paul Moretti a fait une observation étonnante : après irradiation, on pouvait voir une coloration uniforme dans les zones 4 et 5 mais plus sombre dans la zone 5. Au cours du nettoyage de l'échantillon avec du méthanol, la coloration a disparu. Nous ne connaissons pas à l'heure actuelle l'explication : peut être s'agit-il du phénomène qui se produit au cours ou après la polarisation thermique (dans les modèles de migration). Il se produirait l'écrantage par les particules chargées de l'air qui seraient attirées par les charges déposées.

### III.2 Résultats

Les différentes zones implantées ont été étudiées par la technique des franges de Maker. Seule la zone 4 génère une onde seconde harmonique détectable, mais la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée reste très faible. Les mesures permettent d'estimer  $d_{33}$  de l'ordre de  $10^{-3}$  pm/V. Cependant, il faut noter une différence importante avec les mesures antérieures présentées dans la littérature.

	Dose H <sup>+</sup> /cm <sup>2</sup>	Température	Flux
Zone 1	1.5 10 <sup>16</sup>	- 120° C	1 μA/cm <sup>2</sup>
Zone 2	6 10 <sup>16</sup>	- 80° C	3.5 μA/cm <sup>2</sup>
Zone 3	1.2 10 <sup>17</sup>	- 120° C	1.5 μA/cm <sup>2</sup>
Zone 4	2.2 10 <sup>17</sup>	- 60° C	3 μA/cm <sup>2</sup>
Zone 5	5.2 10 <sup>17</sup>	- 10° C à 20° C	4 μA/cm <sup>2</sup>

**Tableau 6.2**

L'intensité de l'onde doublée reste pratiquement uniforme sur toute la zone implantée, alors que dans les expériences publiées par Henry et al. [Henry 96] l'efficacité de doublage varie d'un point à un autre avec des points de dommage manifeste. Nous savons par expérience que le moindre dommage (rayure) donne naissance à une onde doublée intense quand elle est comparée à l'onde générée par une lame polarisée thermiquement.

### III.3 Expérience de reproductibilité

Compte-tenu des résultats, nous avons décidé de poursuivre l'expérience dans les conditions de la zone 4, en augmentant encore les doses totales d'un facteur 2.

Cette expérience n'a pas donné le résultat attendu, puisqu'il n'a été observé une onde seconde harmonique que pendant quelques secondes. L'insolation de la lame par le laser Nd-Yag de pompe semble détruire le  $\chi^{(2)}$  créé par l'implantation.

## IV Conclusion du chapitre

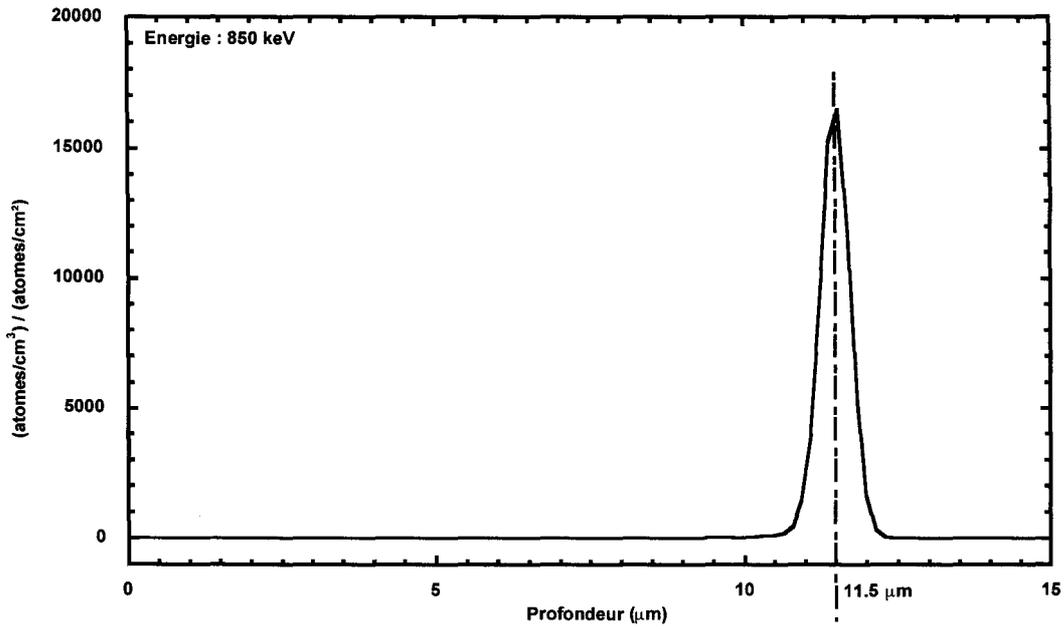
L'implantation d'ions dans le coeur des fibres optiques où des réseaux de Bragg avaient déjà été photoinscrits a eu comme effet une très forte modification du spectre du réseau pour la dose correspondant à 406 103 impulsions. L'amplitude de la modulation de l'indice de réfraction a été divisée par 4, alors que l'indice moyen a augmenté de  $10^{-3}$  ( $\Delta\lambda = + 1.2$  nm). La forme spectrale du réseau n'a pas évolué de façon significative.

L'augmentation de l'indice résultant de l'implantation n'avait jamais été observée de cette façon auparavant.

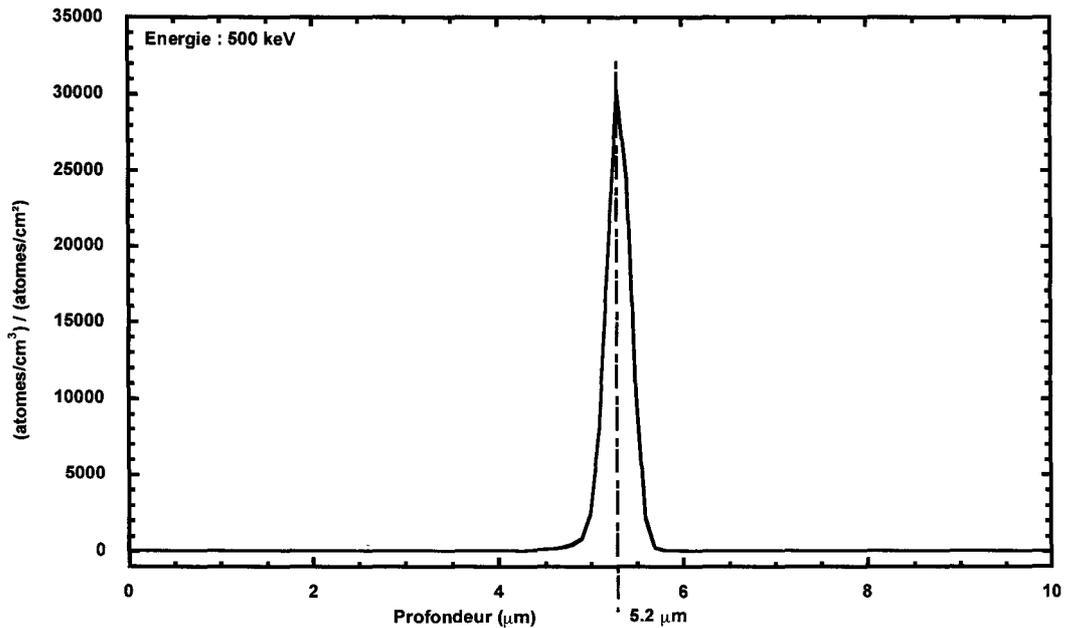
Toutefois, cette observation est à rapprocher de celle faite par TCHEBOTAREVA et al. [Tchebotareva]. Cette équipe canadienne a montré que l'implantation de protons dans le coeur d'une fibre standard monomode conduit à une baisse de la photosensibilité. Ils ont observé aussi que la longueur d'onde de Bragg du réseau créé dans une zone implantée était systématiquement plus élevée (de 1 nm) que celle du réseau créé dans une zone non implantée. Ils ont montré aussi que l'indice de la gaine est augmenté là où se trouvent les protons.

Il semble donc que l'implantation de protons réalisée a modifié l'indice dans le coeur, mais n'a pas créé un coefficient  $\chi^{(2)}$  important ( $r_{33} < 0.5$  pm/V).

Les résultats obtenus dans les lames de Suprasil I semblent quant à eux très aléatoires.



**Figure 6.1 : Localisation des protons implantés dans l'échantillon de verre. Cette courbe représente l'évolution de la densité volumique de charges sur la densité surfacique de protons dans le rayon incident. E=850 keV.**



**Figure 6.2 : Localisation des protons implantés dans l'échantillon de verre. Cette courbe représente l'évolution de la densité volumique de charges sur la densité surfacique de protons dans le rayon incident. E=500 keV**



# Conclusion

Quand j'ai commencé mon travail de thèse, le sujet de la polarisation permanente était nouveau au laboratoire. J'ai donc été amené à étudier les modèles théoriques de la polarisation et à mettre en œuvre un nombre important de dispositifs expérimentaux. C'est ainsi que l'équipe « Photonique » a mis au point des expériences **de création et de caractérisation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans des verres** commerciaux en silice amorphe (Suprasil<sup>TM</sup> I et Infrasil<sup>TM</sup> 301), dans des verres germanosilicates et dans une fibre optique.

Dans le cadre de ce travail, nous avons tout particulièrement utilisé la méthode **de polarisation thermique**. Elle consiste à chauffer le matériau à une température égale à environ 300 °C tout en appliquant sur celui-ci un champ électrique statique intense (l'amplitude du champ électrique est comprise entre 0 et 200 V/ $\mu\text{m}$ ). La méthode de polarisation ultraviolette a été abordée dans le chapitre V, dans une fibre optique.

Notre premier travail a été de calculer théoriquement l'expression des composantes des tenseurs  $\chi^{(1)}$  et  $\chi^{(2)}$  dans un verre dans lequel un champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  a été figé. Nous avons montré que l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux peut être interprétée en supposant d'une part que **des impuretés chargées positivement peuvent migrer dans le verre** et créer un champ électrique  $\vec{E}^{DC}$  figé. D'autre part, nous avons également montré qu'un mécanisme basé sur **l'orientation d'entités hyperpolarisables dans la direction du champ électrique** appliqué permet de rendre compte de l'apparition de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$ . Lorsque la valeur de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est **supérieure à 0.5 pm/V**, il a été établi que le **phénomène d'orientation est majoritaire**.

Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III, obtenus avec des échantillons massifs polarisés, sous forme de lames à faces parallèles, ont permis de mettre en évidence des comportements différents lorsque la lame est réalisée en verre Infrasil™ 301 ou en verre Suprasil™ I. Dans le premier cas, nous avons montré que la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  est créée dans une couche d'épaisseur inférieure à 4  $\mu\text{m}$ . Cette couche est localisée à partir de la surface qui a été en contact avec l'anode. Dans le second cas, nous avons montré que la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est créée non seulement dans une couche d'épaisseur de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$ , mais aussi **dans tout le volume du matériau**. Nous avons obtenu pour la première fois une preuve expérimentale de ce phénomène.

Afin de caractériser la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux créée dans les verres massifs, nous avons mis au point une expérience basée sur l'étude de l'évolution de la puissance de l'onde harmonique générée dans le matériau en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe sur ce dernier (méthode de franges de Maker [Maker 62]). Dans cette expérience, l'angle de propagation des rayons dans le verre est habituellement limité à 43°. Nous avons montré les avantages que nous pourrions obtenir si cet angle était augmenté. A cet effet, nous avons imaginé et mis au point un système optique original. **L'échantillon à tester est placé entre deux lentilles hémisphériques** (cette expérience est décrite dans le chapitre III). Ce montage présente les avantages suivants :

- Il permet d'atteindre des **angles internes proches de 90 °**.
- Le faisceau pompe est dirigé selon la normale à la surface de la première demi-sphère, ce qui **limite les pertes de Fresnel**.

Grâce à ce système, nous avons montré que la fonction qui représente au mieux l'évolution du coefficient  $d_{33}$  en fonction de Z est une fonction de type « **triangle écranté** ». Cette fonction est compatible avec un modèle selon lequel un champ électrique  $\vec{E}^{DC}$ , figé dans la matrice vitreuse, résulte de la migration de porteurs de charges positives et de réactions complémentaires pendant ou après la polarisation thermique.

Le travail présenté dans le chapitre III a permis également de mettre en évidence que la **polarisation thermique est un phénomène réversible**. En effet, le chauffage d'une lame polarisée à une température suffisante (supérieure à celle de la polarisation thermique) permet de détruire la susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  créée. Une seconde polarisation de cette lame, dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la première, conduit à une puissance harmonique sensiblement équivalente à celle obtenue lors de la première polarisation.

La chapitre IV est consacré aux expériences de polarisation thermique dans une fibre à structure évidée. Dans ce chapitre, nous avons présenté une mesure de la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  dans cette fibre optique. Nous avons montré que, contrairement aux résultats prévus par les relations de symétrie de Kleinman, les valeurs de  $\chi_{1111}^{(3)}$  et de  $\chi_{1221}^{(3)}$  sont sensiblement identiques. D'autre part, nous avons mis au point **une méthode originale permettant de déterminer le sens du champ figé  $\vec{E}^{DC}$  dans une fibre optique polarisée thermiquement**. Cette méthode consiste à photoincrire deux réseaux de Bragg de même longueur d'onde de Bragg dans le cœur de la fibre. La cavité Perot-Fabry ainsi réalisée permet de mesurer la variation de l'indice effectif de réfraction du cœur de la fibre qui résulte de l'effet Pockels et de l'effet Kerr. Grâce à cette méthode, nous avons montré que **le champ électrique figé  $\vec{E}^{DC}$  est dirigé de l'anode vers la cathode**.

Dans le chapitre V, nous avons étudié l'effet de l'application d'un champ électrique statique intense sur la dynamique de croissance de réseaux de Bragg photoinscrits dans une fibre optique à structure évidée. Cette expérience était destinée à préciser le rôle des centres de défaut photoinduits lors de l'insolation ultraviolette et probablement responsables de la création de la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. A notre connaissance, nous sommes les premiers à avoir suivi la croissance de réseaux de Bragg en présence d'un champ électrique intense. Nous avons interprété les résultats en utilisant les propriétés connues des centres de défauts ponctuels Ge(1), Ge(2) et Ge(E')

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes également intéressés à la polarisation d'échantillons massifs par une méthode d'implantation de protons.

---

Cependant, cette méthode n'a pas conduit à une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux permanente.

Des expériences en cours ou à venir vont permettre de mieux identifier les mécanismes responsables de l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. Nous pensons tout particulièrement à des **expériences de calorimétrie à modulation de température** (MDSC) ainsi qu'à des expériences **de relaxation diélectrique** (réalisées en collaboration avec le Laboratoire de Structure des Matériaux Moléculaires de l'Université de Lille). D'autre part, des dispositifs destinés à effectuer des polarisations ultraviolettes ou thermiques sous vide sont en cours de réalisation au laboratoire.



# Annexes

## Annexe A: Modélisation de la répartition des charges dans un verre de silice amorphe contenant des cations susceptibles de se déplacer sous l'action d'un champ électrique externe.

Le modèle de conduction ionique proposé par T.M. Proctor et al. en 1959 est présenté dans le paragraphe IV.A.1 du chapitre II [Proctor 59]. L'utilisation de la relation de conservation locale de la charge (2.25) permet d'obtenir les équations aux dérivées partielles couplées (2.26) pour les densités volumiques de charges  $\rho^+$  et  $\rho^-$  :

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho^+}{\partial t} = D^+ \frac{\partial^2 \rho^+}{\partial Z^2} - \mu^+ \frac{\partial(\rho^+ E)}{\partial Z} + q - a \\ \frac{\partial \rho^-}{\partial t} = D^- \frac{\partial^2 \rho^-}{\partial Z^2} + \mu^- \frac{\partial(\rho^- E)}{\partial Z} - q + a \end{cases} \quad (2.26)$$

La résolution de ce système d'équations fournit la répartition dans la direction (**OZ**) des densités de charges positives et négatives au cours du temps lorsqu'un champ électrique externe  $\vec{E}$  parallèle à la direction (**OZ**) est appliqué sur le matériau. En particulier, l'étude de l'état stationnaire permet de calculer la répartition spatiale du champ électrique à l'équilibre. Dans l'hypothèse simplificatrice où seules les charges positives sont susceptibles de se déplacer sous l'action du champ électrique externe, il suffit de résoudre le système simplifié d'équations (2.29) en tenant compte des conditions aux limites (2.30).

$$D^+ \frac{d^2 \rho^+}{dZ^2} = \mu^+ \frac{d(\rho^+ E)}{dZ} \quad (2.29a)$$

$$q(Z) = a(Z) \quad (2.29b)$$

$$-D^+ \frac{d\rho^+}{dZ}(Z=0) + \mu^+ \rho^+(Z=0)E(Z=0) = 0 \quad (2.30a)$$

$$-D^+ \frac{d\rho^+}{dZ}(Z=l) + \mu^+ \rho^+(Z=l)E(Z=l) = 0 \quad (2.30b)$$

$$\int_0^l E \cdot dZ = V_0 \quad (2.30b)$$

Une solution simplifiée est présentée dans le paragraphe IV.A.1.3 (modèle de A. Von Hippel [Von Hippel 53]). Ce modèle simplifié permet uniquement d'évaluer l'épaisseur de la couche chargée négativement, située près de la surface anodique. Afin de préciser la localisation des charges électriques positives, il est nécessaire d'utiliser le modèle complet développé par T.M. Proctor et al. [Proctor 59].

### I. Définition des taux de recombinaison et formation des charges présentes dans le matériau.

La seconde équation (2.29) traduit le fait qu'à l'équilibre, le taux de recombinaison est égal au taux de formation. Cette relation permet d'exprimer la densité volumique des charges positives en fonction de celle des charges négatives. Le taux de recombinaison  $a$  est proportionnel au produit des densités volumiques de porteurs de charges positives et négatives présentes dans le matériau :

$$a = -\alpha \rho^+ \rho^- \quad [\text{C}/\text{m}^3\text{s}] \quad (\text{A.1})$$

Dans la relation (A.1), le coefficient de proportionnalité  $\alpha$  s'exprime en  $\frac{\text{m}^3}{\text{C} \cdot \text{s}}$ .

De même, le taux de formation  $q$  est proportionnel à la concentration de charges disponibles, c'est à dire à la concentration de charges initialement présentes (impuretés liées à la matrice, de concentration initiale  $c \cdot e$  supposée homogène, c'est à dire indépendante de  $Z$  et de  $t$ ) à laquelle l'on a pris soin de déduire la concentration des charges négatives dissociées (relation A.2).

$$q = \kappa(c \cdot e + \rho^-) \quad [\text{C}/\text{m}^3\text{s}] \quad (\text{A.2})$$

où  $e$  représente la charge élémentaire et  $\kappa$  un coefficient de proportionnalité ( $\text{s}^{-1}$ ).

## II. Mise en équation et principe de résolution du problème.

Soit  $P$  le rapport de la densité volumique de charges positives sur la concentration initiale de porteurs de charge potentiels  $c$ . On définit de la même façon la valeur absolue du rapport  $N$  entre la densité volumique de charges négatives sur la concentration initiale de porteurs de charge potentiels  $c$ .

$$P = \frac{\rho^+}{c \cdot e} \quad (\text{A.3})$$

$$N = -\frac{\rho^-}{c \cdot e}$$

$P$  ( $N$ ) représente donc le pourcentage du nombre de charges positives (négatives) séparées sur le nombre total de porteurs disponibles.

En utilisant la relation (2.29) et en définissant le coefficient  $R$  par la relation (A.4), on montre que la densité volumique de charges négatives est fonction de la densité volumique de charges positives (relation A.5). Il devient donc suffisant de résoudre uniquement l'équation différentielle (2.29) relative à la densité volumique de charges positives.

$$R = \frac{\alpha \cdot c}{\kappa} \quad (\text{A.4})$$

$$N = \frac{1}{(1 + eRP)} \quad (\text{A.5})$$

Dans la suite, nous supposons que  $R$  est indépendant de  $T$ .

En utilisant l'équation définie en (2.28) et en utilisant les conditions aux limites (2.30), on transforme l'équation différentielle (2.29) en une équation (A.6).

$$\frac{D^+}{\mu^+} \frac{d^2y}{dZ^2} = \frac{ce}{\varepsilon} (P - N) \quad (\text{A.6})$$

Dans cette relation,  $y$  est défini égal à  $\ln P$ .

Finalement, en posant  $v = \frac{dy}{dZ}$  et en définissant par  $L_D$  la longueur de Debye

$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot c \cdot e^2}}$ , on établit une relation (A.7) qui permet de calculer la concentration de charges positives en fonction de la cote  $Z$  dans l'échantillon.

$$\int_{y_0}^{y(Z)} (L_D^2 v_0^2 + e^{y'} - e^{y_0} + \ln \frac{e^{-y'} + eR}{e^{-y_0} + eR})^{-\frac{1}{2}} dy' = \frac{Z}{L_D} \quad (A.7)$$

Dans cette relation, l'indice 0 indique la valeur prise par les variables en  $Z=0$ .

La solution de (A.7) passe par la détermination préalable des deux paramètres  $y_0$  et  $v_0$ . Les relations suivantes permettent de calculer  $y_0$  et  $v_0$ .

$$e^{y_0} \left( e^{\left(\frac{e}{k_B T}\right)V_0} - 1 \right) + \ln \frac{e^{-y_0} e^{-\frac{e}{k_B T}V_0} + eR}{e^{-y_0} + eR} = 0 \quad (A.8)$$

$$\int_{y_0}^{y_0 + \frac{e}{k_B T}V_0} (L_D^2 v_0^2 + e^y - e^{y_0} + \ln \frac{e^{-y} + eR}{e^{-y_0} + eR})^{-\frac{1}{2}} dy = \frac{l}{L_D}$$

$l$  représente l'épaisseur de l'échantillon.

L'équation (A.7) permet de déterminer  $y$  en fonction de  $Z$ .

Enfin, la relation (A.9) permet d'évaluer le champ électrique créé par la distribution de charges dans le matériau.

$$E(Z) = \frac{k_B T}{e} v(Z) \quad (A.9)$$

### III. Calcul de l'amplitude du champ électrique théorique dans des verres de Suprasil I et Infrasil I.

Le modèle de T.M. Proctor a été établi en supposant la présence de deux porteurs de charges (un porteur de charges positives et un porteur de charges négatives supposé immobile).

Dans le tableau (3.3) du chapitre III sont répertoriées les concentrations typiques en impuretés dans ces différents verres de silice. L'examen de ce tableau montre qu'il existe plusieurs types d'impuretés ioniques (Li, Na, K, Ca ...). Nous supposons dans la suite que ces différentes impuretés se comportent comme un seul porteur de charges positives de mobilité moyenne  $\mu^{\text{moy}}$  et de coefficient de diffusion  $D^{\text{moy}}$ .

Les verres de silice Suprasil I et Infrasil I se différencient par les valeurs des concentrations des différentes impuretés qu'ils contiennent. Nous supposons que la concentration en cations susceptibles de migrer sous l'action d'un champ électrique externe est de  $3 \cdot 10^{21}$  cations/m<sup>3</sup> dans un verre de Suprasil<sup>TM</sup> I et de 40 fois plus dans un verre d'Infrasil<sup>TM</sup> 301.

Dans la suite de cette annexe, nous calculons les évolutions de l'amplitude du champ électrique total en fonction de la profondeur Z dans le matériau lorsque celui-ci est chauffé et soumis à un champ électrique externe de polarisation.

#### III.1 Calcul de l'amplitude du champ électrique total dans le matériau. La valeur de R constitue le paramètre de l'étude.

Dans les expériences réalisées au laboratoire, nous n'avons pas accès à la valeur de la constante R du matériau. Cependant, dans des verres contenant  $6.5 \cdot 10^{27}$  cations/m<sup>3</sup>, T.M. Proctor et al. ont estimé la valeur de R à  $e^{26 \pm 4}$  [Proctor 60]. Nous nous proposons donc de regarder l'influence de la valeur de R sur l'amplitude du champ électrique total.

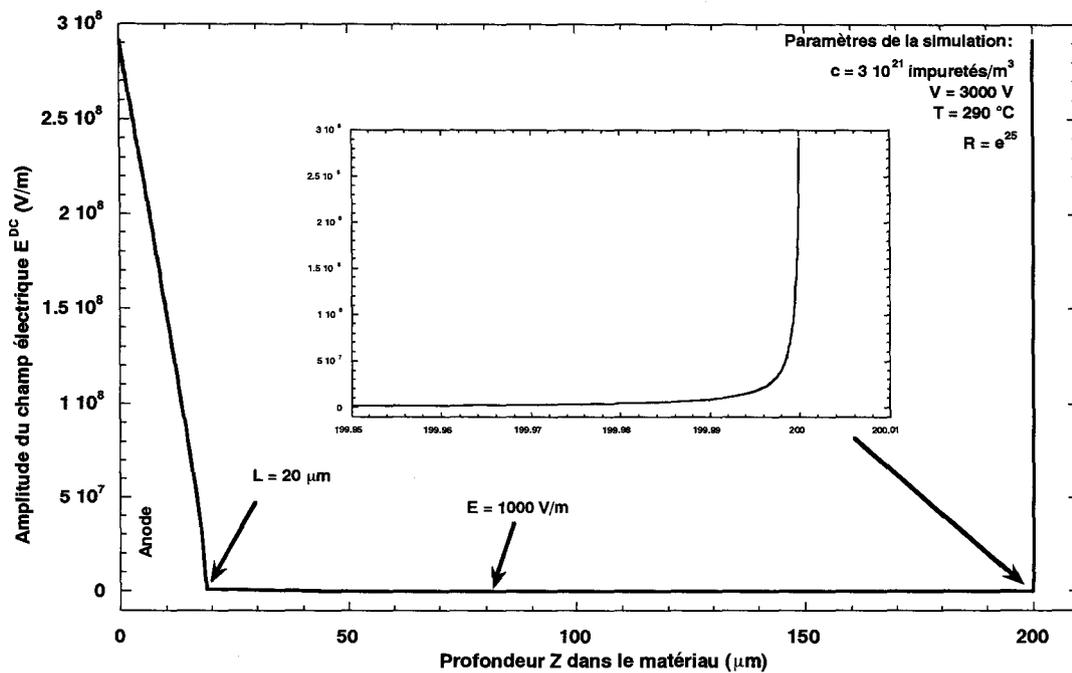


Figure A.1 : Evolution de l'amplitude du champ électrique total en fonction de la profondeur Z dans le matériau. Le paramètre R est choisi égal à  $e^{25}$ .

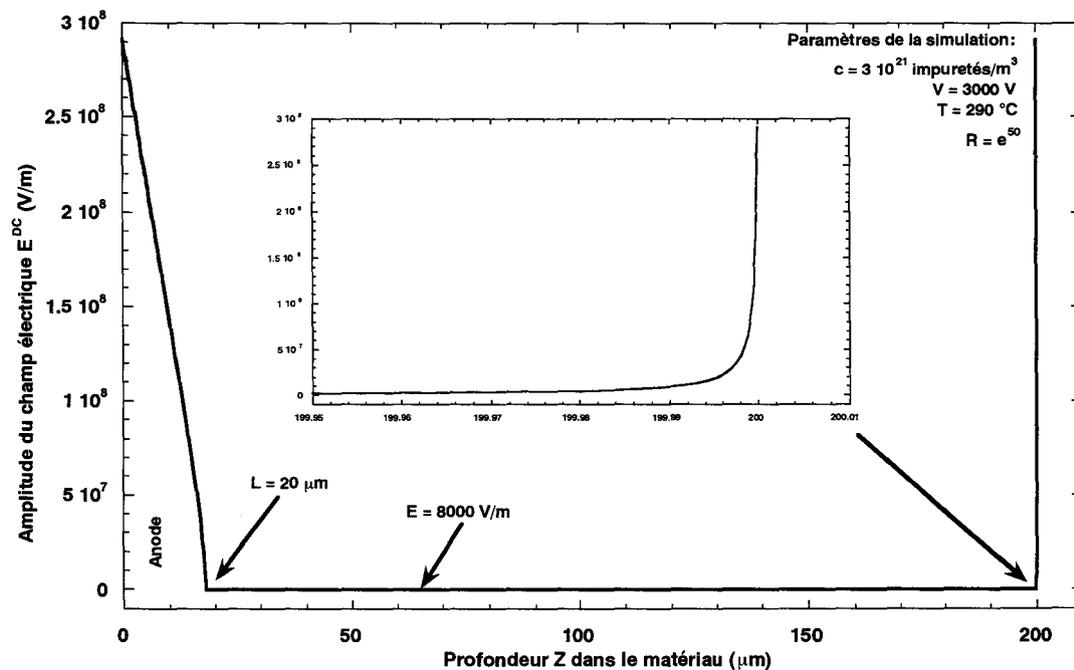


Figure A.2 : Evolution de l'amplitude du champ électrique total en fonction de la profondeur Z dans le matériau. Le paramètre R est choisi égal à  $e^{50}$ .

Les évolutions des amplitudes du champ électrique  $E^{\text{tot}}$  sont représentées sur les figures (A.1) et (A.2) lorsque la valeur de R est fixée respectivement à  $e^{25}$  et à  $e^{50}$ . La

température de polarisation, la tension appliquée entre les électrodes ainsi que la concentration d'impuretés ioniques  $c$  ont été choisies égales respectivement à 290°C, 3000 V et  $3 \cdot 10^{21}$  ions/m<sup>3</sup>. L'épaisseur de l'échantillon a été fixée à 200 μm.

L'examen de ces courbes montre que l'allure générale est identique dans les deux cas. La couche anodique présente la forme d'un triangle dont l'épaisseur  $L$  est égale à 20 μm environ. L'épaisseur de la couche cathodique est estimée à 20 nm environ. Ce résultat montre donc que les cations s'accumulent près de la surface cathodique, sur une épaisseur négligeable par rapport à celle de la couche anodique.

D'autre part, nous pouvons remarquer que la valeur du champ électrique au centre du matériau dépend de celle de  $R$ . Plus précisément, lorsque  $R$  augmente, l'amplitude du champ électrique augmente également (d'autres simulations non représentées ici confirment ce résultat). En particulier, l'amplitude du champ électrique est égale respectivement à 1000 V/m et à 8000 V/m lorsque  $R$  est égal à  $e^{25}$  ou à  $e^{50}$ .

Ce résultat est prévisible puisque  $R$  représente la valeur du rapport du taux de recombinaison sur le taux de formation en ions. En effet, lorsque  $R$  augmente, le taux de recombinaison augmente ou le taux de formation diminue, ce qui implique que le champ électrique externe est de moins en moins écranté par le champ électrique créé par l'accumulation des charges aux surfaces anodiques et cathodiques.



### **III.2 Calcul de l'amplitude du champ électrique en fonction de la profondeur $Z$ . La concentration initiale d'impuretés ioniques constitue le paramètre de l'expérience.**

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de calculer l'évolution de l'amplitude du champ électrique en fonction de la profondeur  $Z$  lorsque la concentration  $c$  est égale à  $3 \cdot 10^{21}$  ions/m<sup>3</sup> ou à  $1.2 \cdot 10^{23}$  ions/m<sup>3</sup>. Ces concentrations d'impuretés correspondent respectivement à celles des impuretés présentes dans un verre de Suprasil™ I et dans un verre d'Infrasil™ 301. La tension a été fixée à 3000 V, la température à 290 °C et le paramètre  $R$  à  $40e^{50}$  dans le cas de l'Infrasil™ 301 (relation A.4).

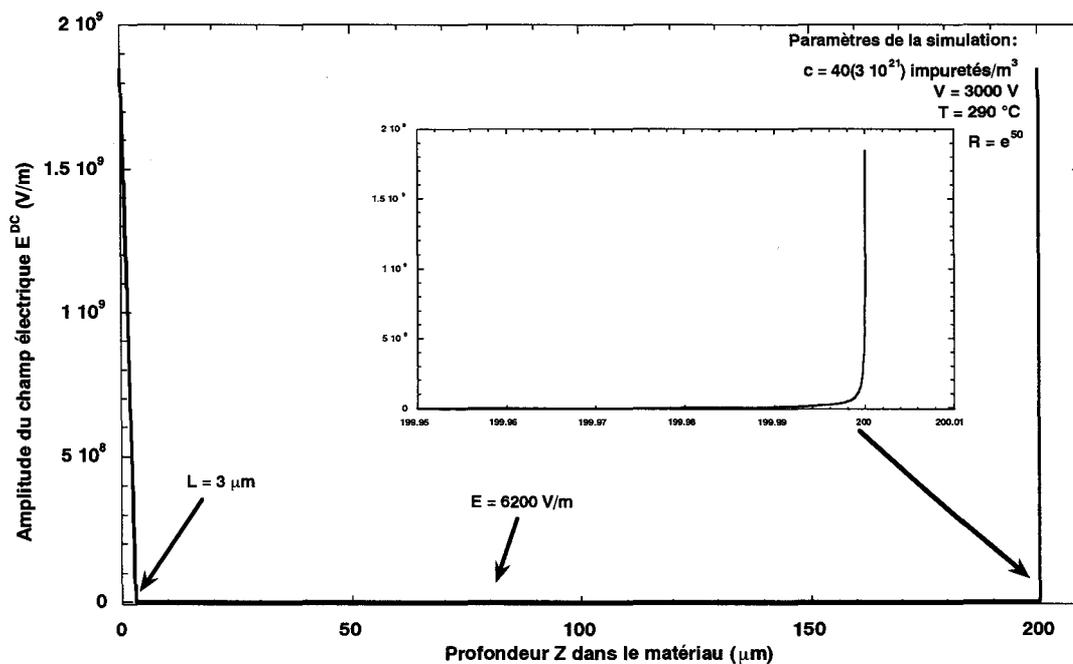


Figure A.3 : Evolution de l'amplitude du champ électrique total en fonction de la profondeur Z dans le matériau. Le paramètre R est choisi égal à  $e^{50}$ . La concentration c est égale à  $1.2 \cdot 10^{23}$  ions/m<sup>3</sup>.

La courbe représentée sur la figure (A.3) correspond à l'évolution de  $E^{\text{tot}}$  en fonction de Z lorsque  $c = 1.2 \cdot 10^{23}$  ions/m<sup>3</sup>. Nous pouvons remarquer que la fonction représentant l'évolution de  $E^{\text{tot}}$  dans la couche anodique est encore une fonction triangle. L'épaisseur de la couche anodique est estimée dans ce calcul à environ 3  $\mu\text{m}$ . Celle de la couche cathodique est quant à elle de l'ordre de 20 nm. Nous pouvons également remarquer que l'amplitude du champ électrique prise au centre de l'échantillon est égale à 6200 V/m.

La courbe représentant  $E^{\text{tot}} = f(Z)$  lorsque  $c = 3 \cdot 10^{21}$  ions/m<sup>3</sup> est représentée sur la figure (A.2).

Les simulations effectuées grâce au modèle de T.M. Proctor conduisent donc à des résultats sensiblement égaux (pour l'épaisseur de la couche anodique ainsi que pour la valeur maximale du champ électrique) que ceux obtenus grâce au modèle simplifié de A. Von Hippel (chapitre II). En effet, lorsque  $c = 3 \cdot 10^{21}$  ions/m<sup>3</sup>, nous pouvons déduire des relations (2.33) et (2.34) que l'épaisseur de la couche anodique est égale à 20.5  $\mu\text{m}$ . La valeur maximale du champ électrique est estimée dans ce cas à  $2.85 \cdot 10^8$  V/m.

### III.3 Influence de la température de polarisation thermique sur l'évolution de l'amplitude du champ électrique total.

La courbe suivante a été obtenue en posant la température de polarisation thermique égale à 25 °C. Les autres paramètres sont les suivants :  $c = 3 \cdot 10^{21}$  ions/m<sup>3</sup>,  $R = e^{50}$ ,  $V = 3000$  V.

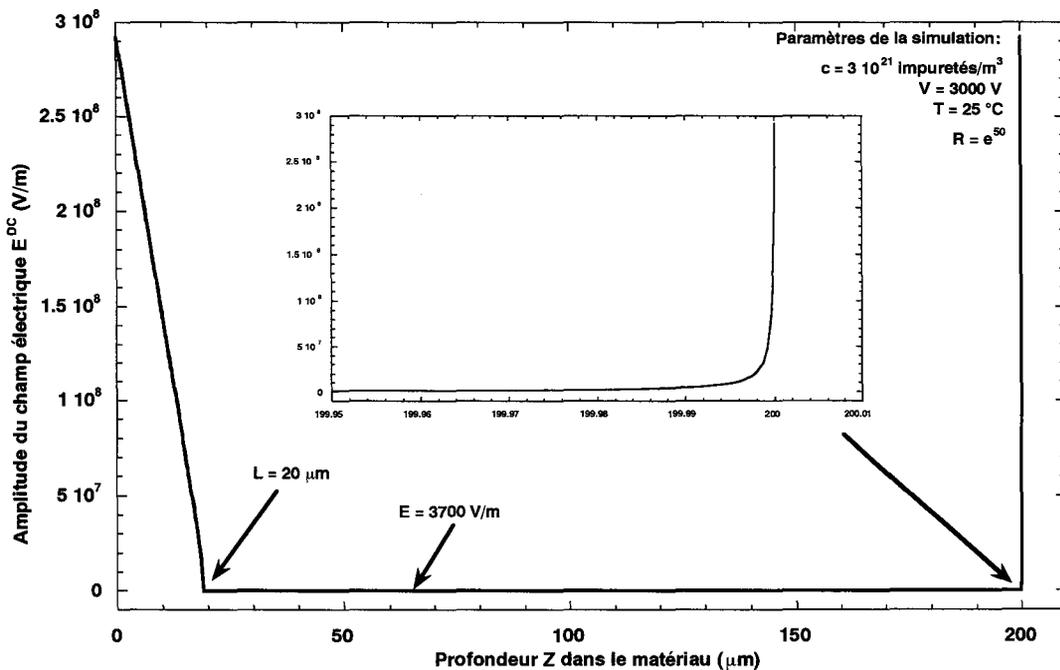


Figure A.4 : Evolution de l'amplitude du champ électrique total en fonction de la profondeur  $Z$  dans le matériau. Le paramètre  $R$  est choisi égal à  $e^{50}$ . La concentration  $c$  est égale à  $3 \cdot 10^{21}$  ions/m<sup>3</sup>. La température de polarisation thermique est égale à 25 °C.

La courbe représentée sur la figure (A.4) est identique à celle représentée sur la figure (A.2). Nous pouvons donc conclure que la température de polarisation n'a aucune influence sur la répartition des charges électriques dans le matériau à l'état stationnaire. Cependant, ce modèle ne prend pas en compte la cinétique de formation dans le verre des différentes couches chargées.

De ce résultat, nous pouvons donc conclure que la vitesse de refroidissement du verre avant l'arrêt de la haute tension ne constitue pas un paramètre important.

## IV Conclusion.

Différentes simulations ont été effectuées dans le cadre du modèle de conduction ionique développé par T.M. Proctor. De ces simulations, nous pouvons conclure que le modèle simplifié de A. Von Hippel constitue une bonne approximation lorsque l'on cherche à déterminer l'épaisseur de la couche anodique ainsi que la valeur maximale du champ électrique figé dans le matériau. D'autre part, nous avons montré que, dans les conditions habituelles de polarisation thermique, l'épaisseur de la couche cathodique est négligeable puisqu'elle est égale à environ 20  $\mu\text{m}$ . Ce calcul a été effectué en posant  $V$  égal à 3000 V et  $c$  égal à  $3 \cdot 10^{21}$  ions/ $\text{m}^3$ .

De ces simulations, il ressort également que la température ne semble jouer aucun rôle sur l'évolution de l'amplitude du champ électrique en fonction de la profondeur  $Z$  dans le matériau quand l'état stationnaire est atteint.

## Annexe B : Représentation des fonctions de Langevin d'ordre 1, 2 et 3.

Les fonctions de Langevin ont été introduites dans le chapitre II. L'expression générale de ces fonctions est déduite de la relation (2.42) :

$$\langle \cos^n \theta \rangle_B = \frac{\int_{-1}^1 x^n \cdot e^{px+qx^2} dx}{\int_{-1}^1 e^{px+qx^2} dx} = L_n(p, q) \quad (2.42)$$

Dans cette expression, les variables  $p$  et  $q$  sont définies par les expressions suivantes :

$$\bullet p = \frac{\mu E^{loc}}{k_B T} (\omega = 0) \quad (2.43a)$$

$$\bullet q = \frac{1}{2k_B T} \Delta \alpha E^{loc^2} (\omega = 0) \quad (2.43b)$$

Dans cette expression,  $\Delta \alpha$  représente l'anisotropie de polarisabilité.

Les évolutions des fonctions de Langevin d'ordre 1, 2 et 3 sont représentées respectivement sur les figures (B.1), (B.2) et (B.3).

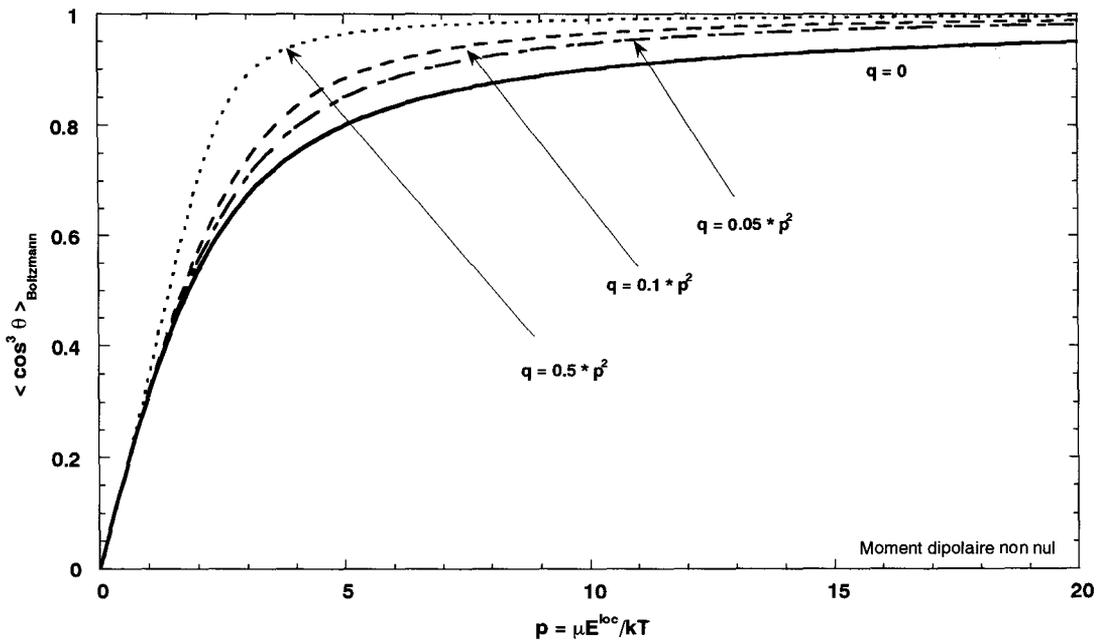


Figure B.1 : Evolution de la fonction de Langevin d'ordre 1 en fonction du paramètre p.

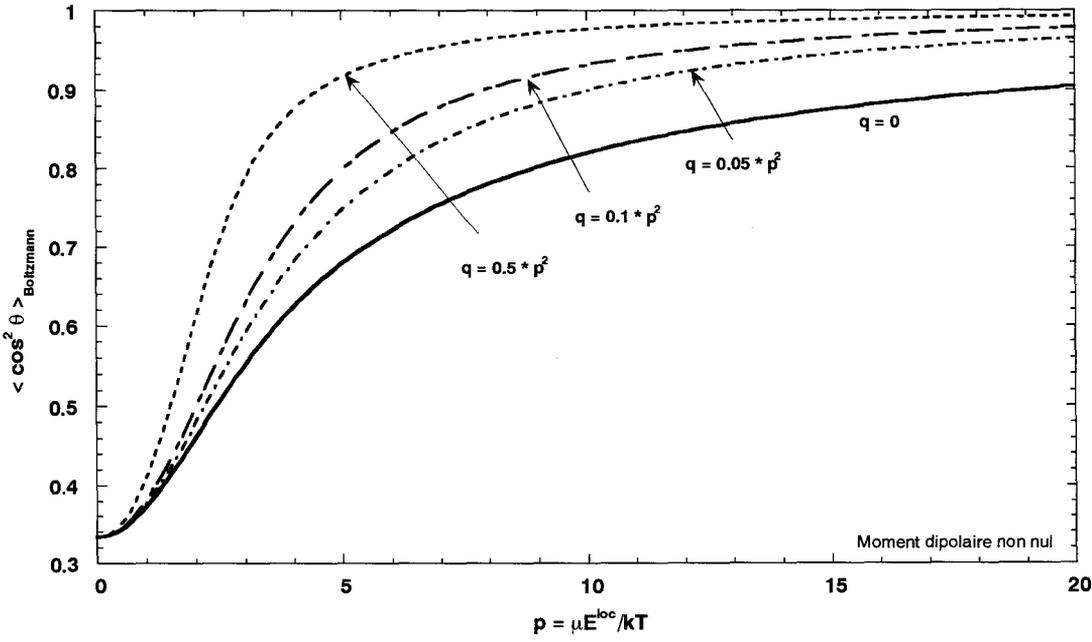


Figure B.2 : Evolution de la fonction de Langevin d'ordre 2 en fonction du paramètre p.

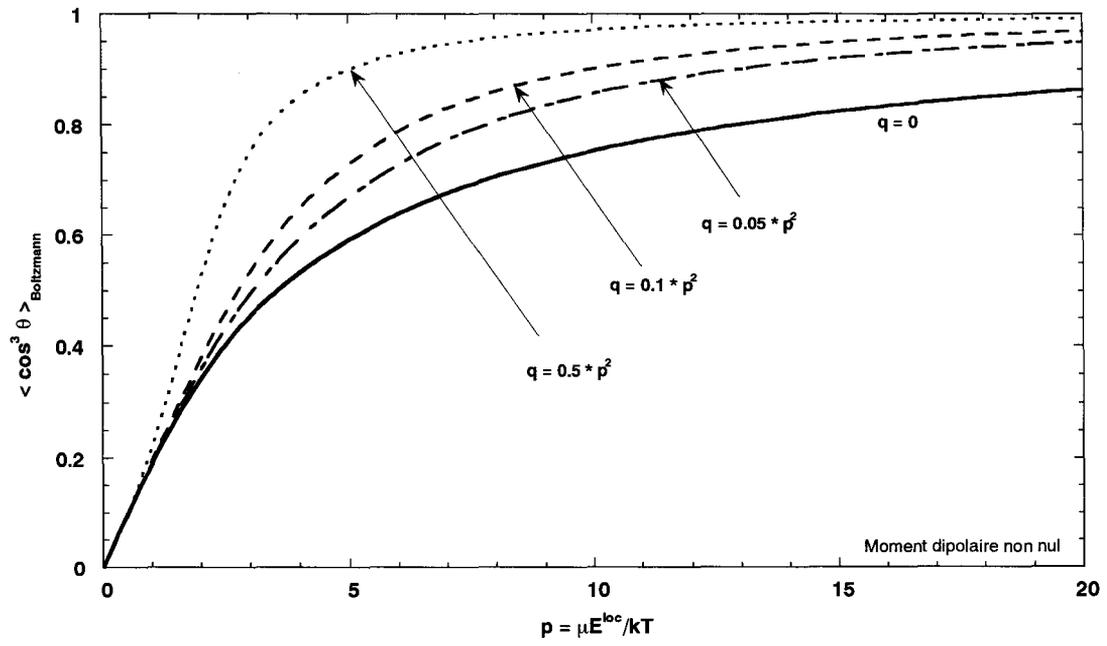


Figure B.3 : Evolution de la fonction de Langevin d'ordre 3 en fonction du paramètre  $p$ .

## Annexe C : Valeurs caractéristiques de la silice fondue.

- Formule de dispersion à 20 °C [Malitson 65] :

$$n^2 - 1 = \frac{0.6961663 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - (0.0684043)^2} + \frac{0.4079426 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - (0.1162414)^2} + \frac{0.8974794 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - (9.896161)^2}$$

Dans cette relation,  $\lambda$  est exprimé en micromètres.

- Indice de la silice exprimé à 20 °C [Malitson 65]:

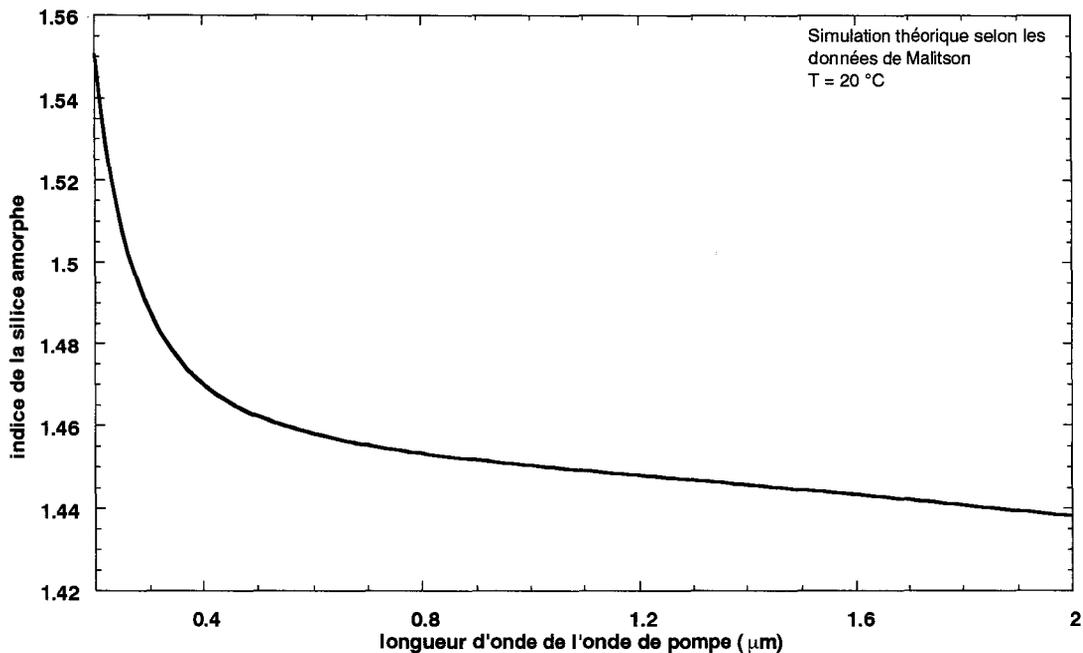


Figure C.1 : Représentation de l'indice de réfraction dans la silice amorphe selon les données numériques de Malitson [Malitson 65].

• Dispersion de vitesse de groupe à 20 °C:

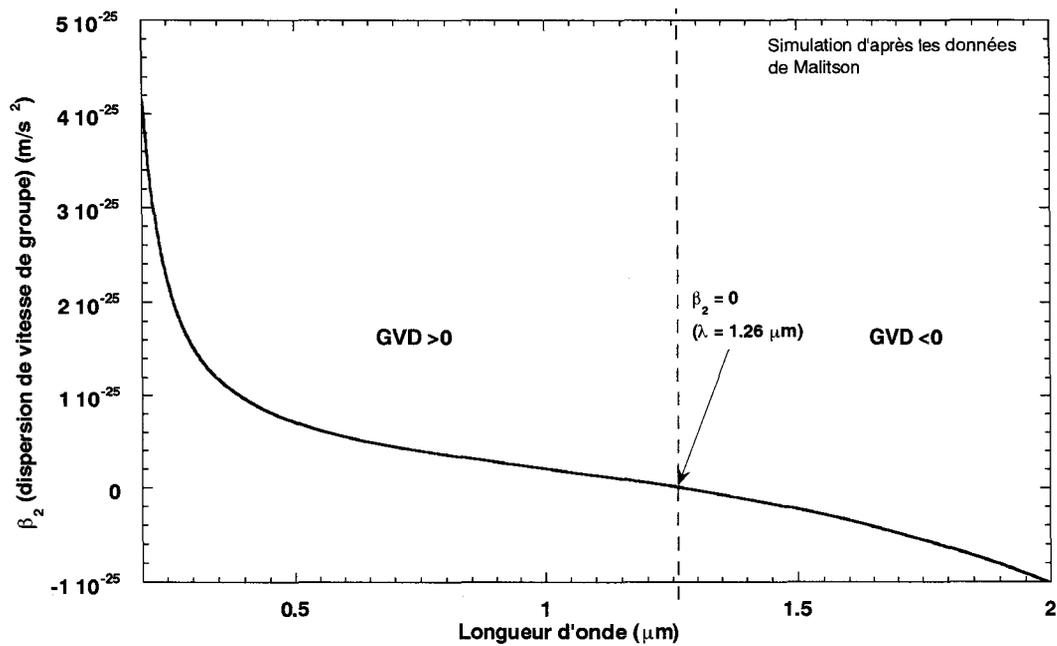


Figure C.2 : Evolution de la dispersion de vitesse de groupe dans la silice amorphe. Calcul effectué d'après les données expérimentales de Malitson [Malitson 65].

• Evolution de la vitesse de groupe à 20 °C:

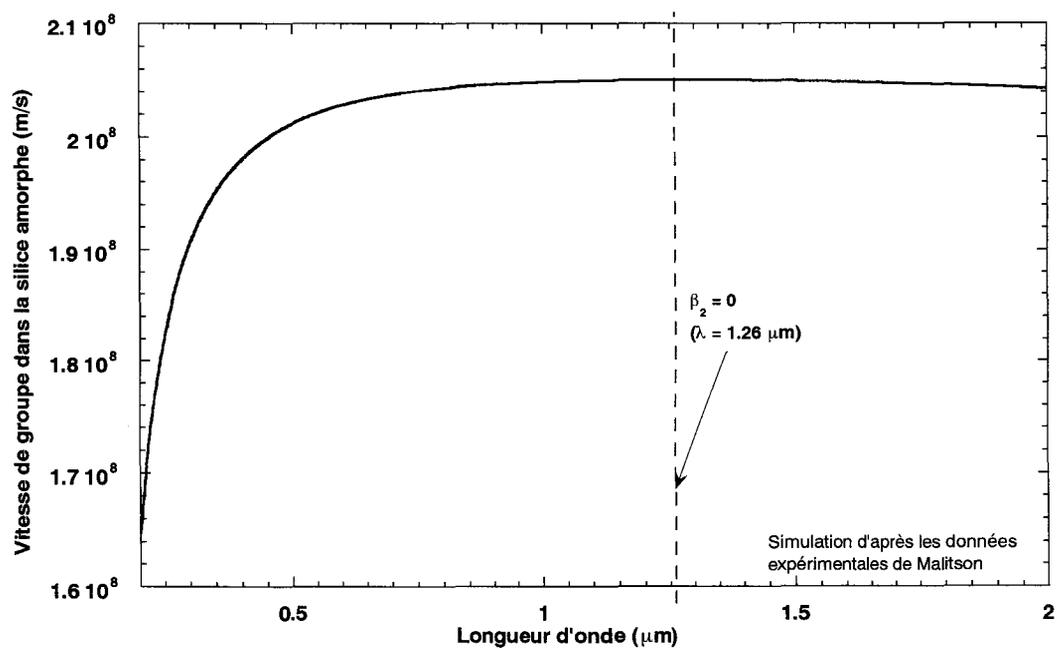


Figure C.3 : Evolution de la vitesse de groupe dans la silice amorphe. Simulation effectuée d'après les données expérimentales de Malitson [Malitson 65].

**Annexe D : Calcul de l'évolution de la puissance harmonique en fonction de l'angle d'incidence sur la surface plane de la lentille hémisphérique pour différentes évolutions de  $d_{33}$  en fonction de la profondeur Z.**

Dans cette annexe, nous supposons que la lame est placée entre deux lentilles hémisphériques (le système optique est décrit dans la chapitre III). Nous avons représenté l'évolution de la puissance harmonique en fonction de l'angle d'incidence sur la surface plane de la lentille hémisphérique pour différentes évolutions de  $d_{33}$  en fonction de la profondeur Z. Sur chaque page est représentée  $d_{33} = f(Z)$  puis  $P^{2\omega} = f(\theta_e)$  correspondant.

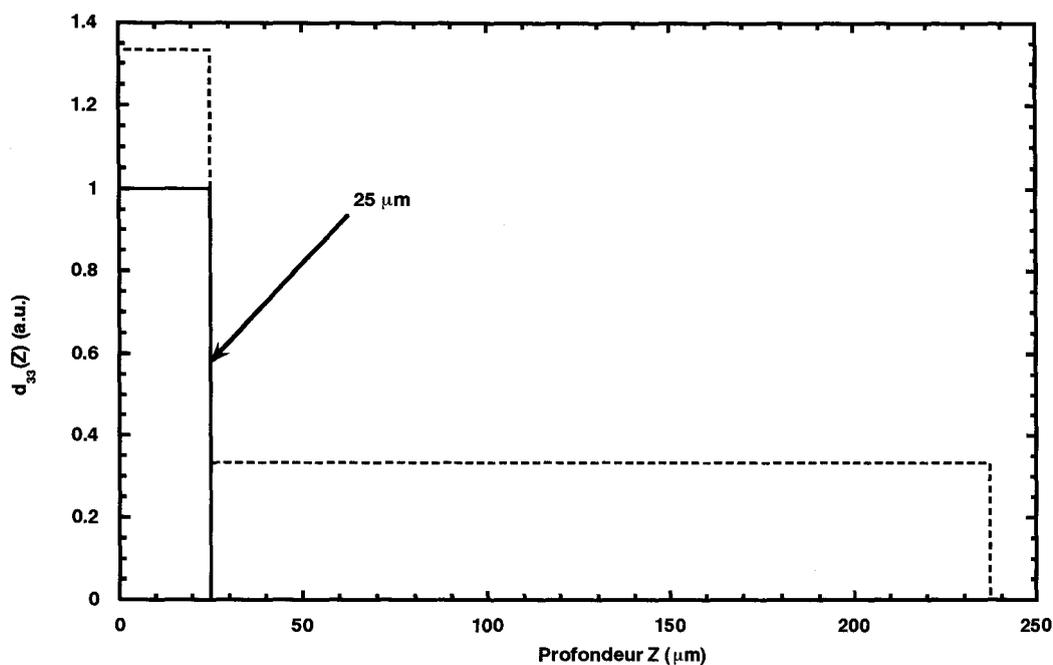


Figure D.1 : La courbe en trait plein représente un créneau d'épaisseur 25  $\mu\text{m}$ . Celle en traits pointillés correspond à la superposition d'une fonction créneau d'épaisseur 25  $\mu\text{m}$  et d'une fonction créneau d'épaisseur 237  $\mu\text{m}$ .

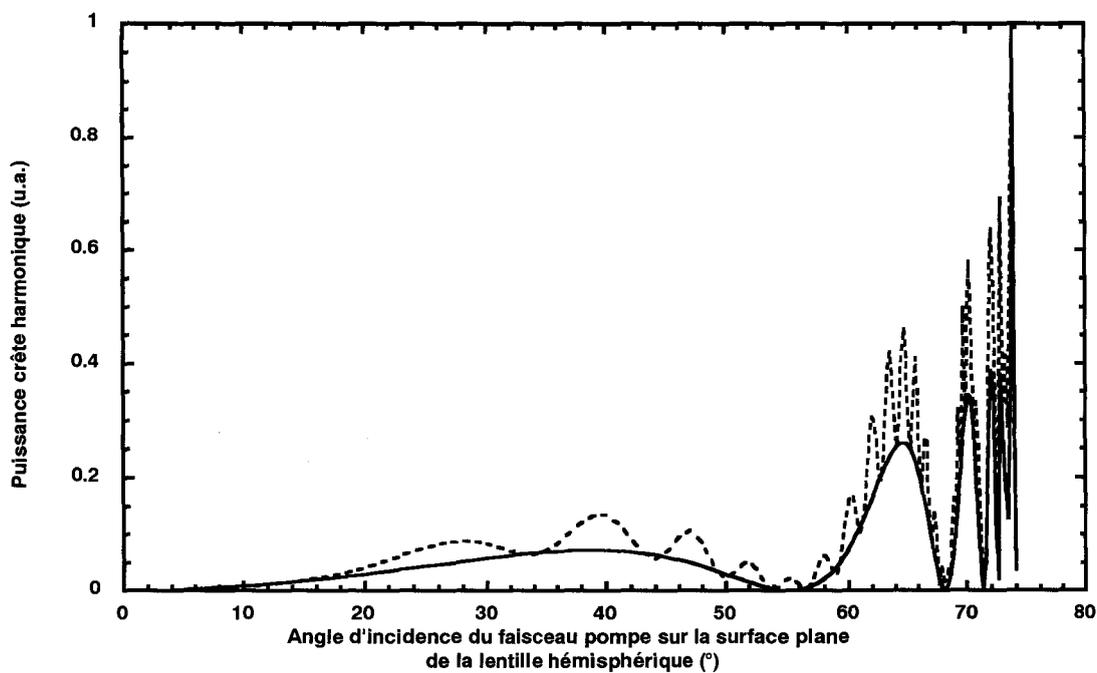


Figure D.2 : Evolution des puissances crêtes normalisées de l'impulsion harmonique correspondant aux profils de  $d_{33}(Z)$  représentés sur la figure (D.1).

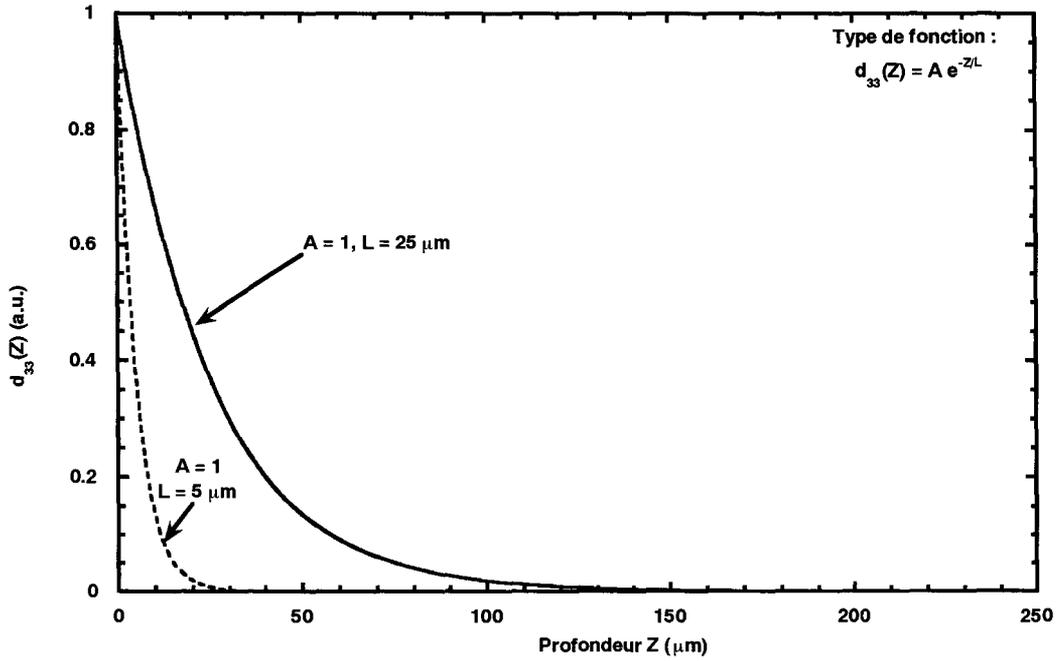


Figure D.3 : Nous supposons que  $d_{33}$  est représenté par une fonction du type  $d_{33}(Z) = A \cdot e^{-\frac{Z}{L}}$ . La courbe en trait plein correspond à  $A=1$  et  $L=25 \mu\text{m}$ . La courbe en traits pointillés correspond à  $A=1$  et à  $L=5 \mu\text{m}$ .

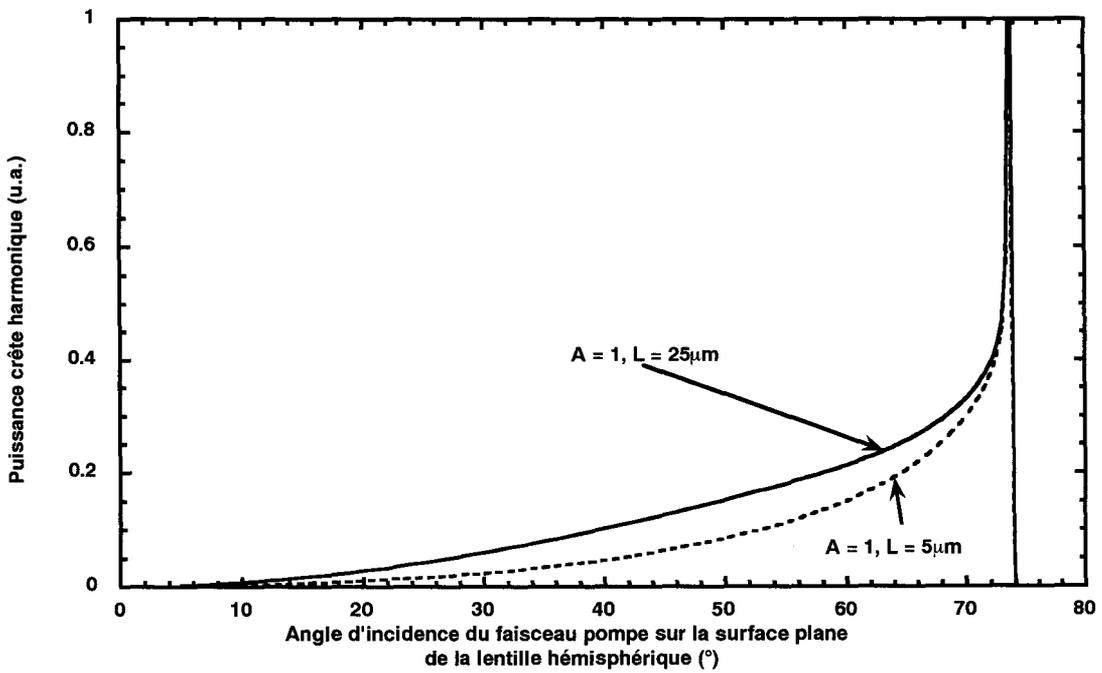


Figure D.4 : Evolution des puissances crêtes normalisées des impulsions harmoniques en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe sur la face plane de la lentille hémisphérique. La courbe en trait plein correspond à  $A=1$  et à  $L=25 \mu\text{m}$ . Celle en traits pointillés correspond à  $A=1$  et  $L=5 \mu\text{m}$ .

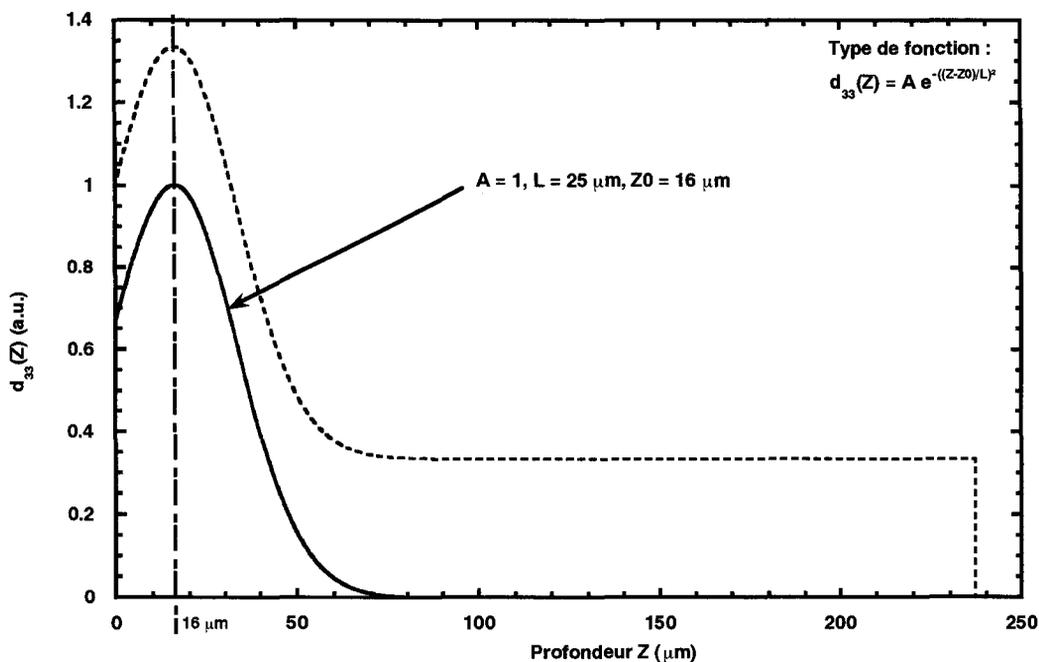


Figure D.5 : Nous supposons que  $d_{33}$  est représenté par une fonction du type  $d_{33}(Z) = A \cdot e^{-\frac{(Z-Z_0)^2}{L}}$ . La courbe en trait plein correspond à  $A=1$ ,  $L=25 \mu\text{m}$  et  $Z_0=16 \mu\text{m}$ . La courbe en traits pointillés correspond à une combinaison linéaire de la fonction précédente ( $A=1$ ,  $L=25 \mu\text{m}$ ,  $Z_0=16 \mu\text{m}$ ) et d'une fonction créneau d'épaisseur  $237 \mu\text{m}$ .

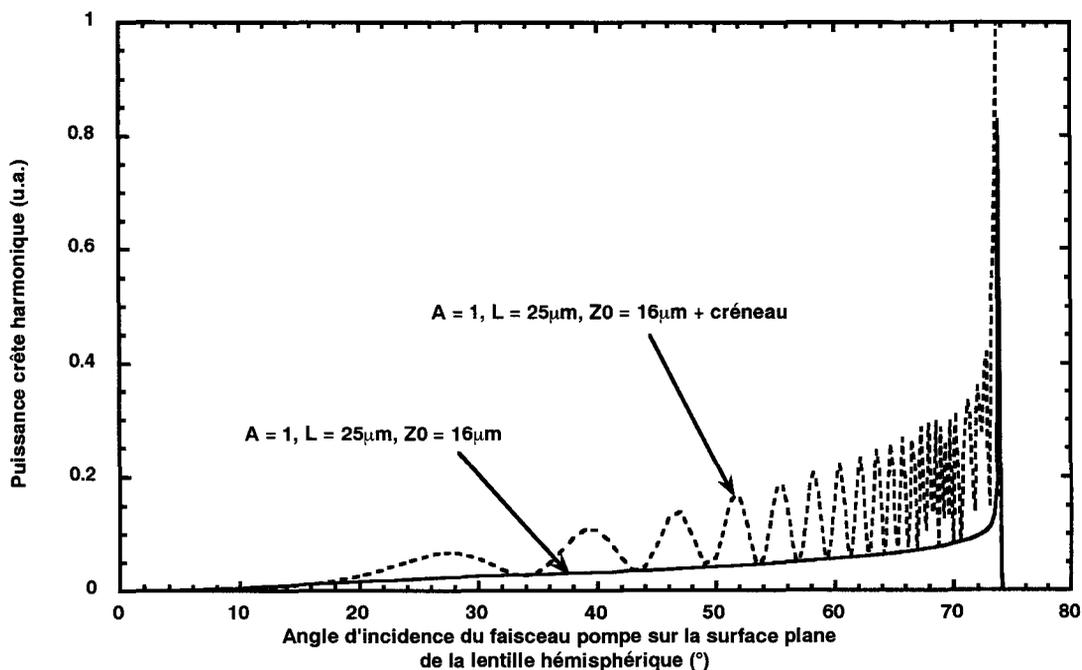


Figure D.6 : Evolution des puissances crêtes normalisées des impulsions harmoniques en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe sur la face plane de la lentille hémisphérique.

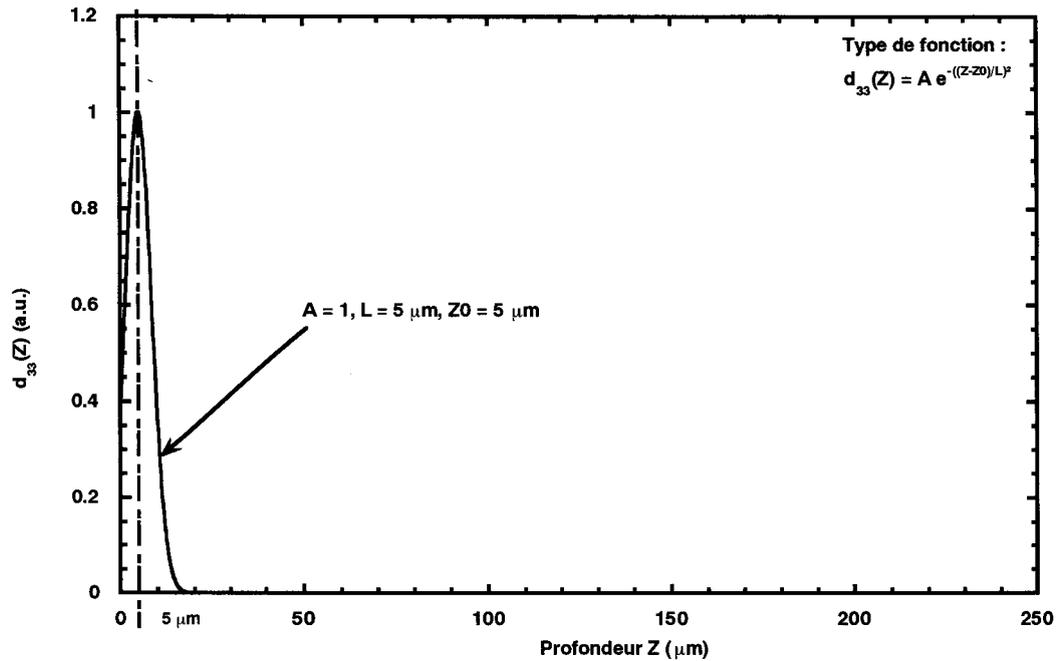


Figure D.7 : Nous supposons que  $d_{33}$  est représenté par une fonction du type  $d_{33}(Z) = A \cdot e^{-\frac{(Z-Z_0)^2}{L}}$ . Nous posons ici les paramètres  $A$ ,  $L$  et  $Z_0$  égaux respectivement à 1, 5  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ . Cette figure représente l'évolution de  $d_{33}$  en fonction de  $Z$ .

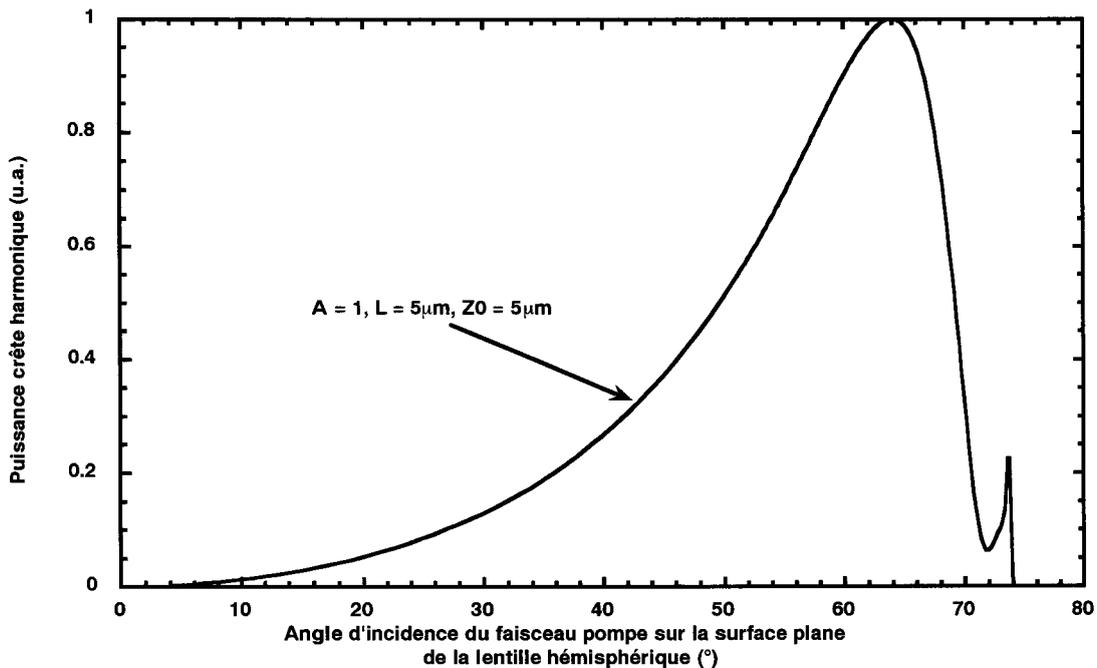


Figure D.8 : Evolution de la puissance crête normalisée de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe sur la face plane de la lentille hémisphérique.

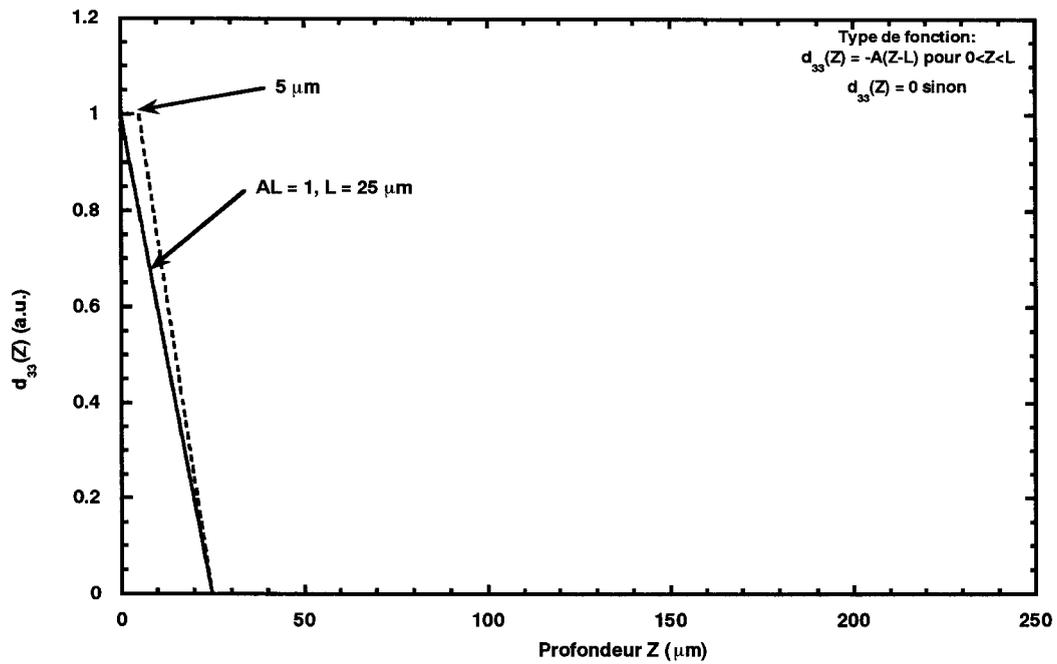


Figure D.9 : La figure en trait plein correspond à une fonction « triangle ». Son expression est notée dans l'encart de cette figure. Les paramètres A et L ont été choisis respectivement égaux à 1 et à 25  $\mu\text{m}$ . La courbe en traits pointillés correspond à un créneau d'épaisseur 5  $\mu\text{m}$  suivie d'un triangle de base égale à 20  $\mu\text{m}$ .

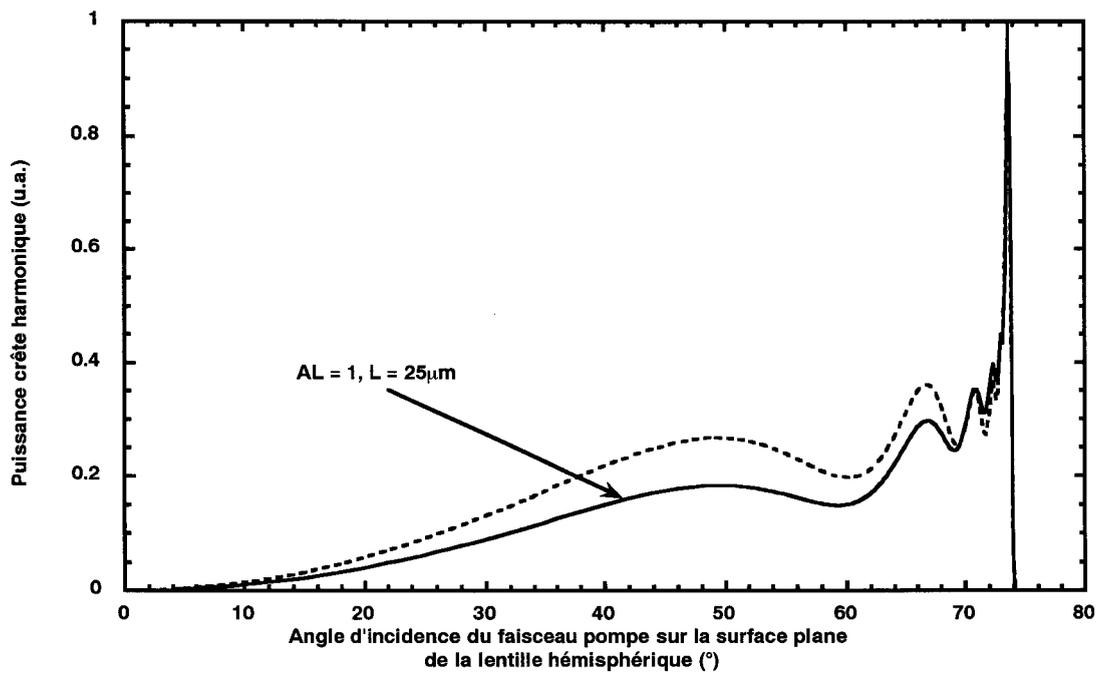


Figure D.10 : Evolution de la puissance crête normalisée de l'impulsion harmonique en fonction de l'angle d'incidence du faisceau pompe sur la face plane de la lentille hémisphérique.





# Bibliographie

## Références

- [Alley 96] **T.G.Alley,R.A.Myers,S.R.J.Brueck**  
« Temporal response of the second-order nonlinearity in poled bulk-fused silica under field reversal »  
SPIE vol 2841, pp202-208 (1996)
- [Alley 97] **T.G.Alley,S.R.J.Brueck, R.A.Myers**  
« An ion exchange model for extended-duration thermal poling of bulk fused silica»  
OSA Technical Digest Series, vol 17,pp 293-295,Williamsburg (1997)
- [Alley 98] **T.G.Alley and S.R.J.Brueck**  
« Visualization of the nonlinear optical space-charge region of bulk thermally poled fused-silica glass »  
Opt.Lett. vol 23,n° 15, pp 1170-1172 (1998)
- [Agullo-Lopez] **F. Agullo-Lopez, J.M. Cabrera, F. Agullo-Rueda**  
« Electrooptics. Phenomena, Materials and applications ». Academic Press.
- [Anderson 91] **D.Z.Anderson, V.Mizrahi J.R.Sipe**  
« Model for second-harmonique generation in glass optical fibers based on assymetric photoelectron emission from defect sites »  
Opt.Lett. vol.16,n°11,pp 786-798 (1991)
- [Bagratashvili 96] **V.N. Bagratashvili, S.I. Tsypina, P.V. Chernov, A.O. Rybaltovskii, Y.S. Zavorotny, S.S. Alimpiev, and Y.O. Simanovskii**  
« Direct observation of ultraviolet laser induced photocurrent in oxygen deficient silica and germanosilicate glasses »  
Appl. Phys. Lett Vol. 68, No. 12, pp. 1616-1618 (1996).

- [Barland 95] **M.Barland, E.Duval, T.Achibat, A.Boukenter**  
« Polarisation and Depolarisation in silica by migration of electric charge carriers »  
Radiation Effect and Defects in Solids, vol 137, pp 191-198 (1995)
- [Bergot 88] **M.V. Bergot, M.C. Farries, M.E. Fermann, L. Li, L.J. Poyntz-Wright, P.St.J. Russell, A. Smithson**  
« Generation of permanent optically induced second-order nonlinearities in optical fibers by poling »  
Opt.Lett.Vol.13,No.7,pp.592-594 (1998)
- [Bertin] **M.Bertin, J.P.Faroux, J.Renault**  
« Milieux diélectriques et aimantés »  
Dunod, Paris 1984
- [Bloembergen 62] **N. Bloembergen and P.S. Pershan**  
Phys. Rev. Vol. 128,n° 2, pp. 606-622 (1962).
- [Boyd] **W. Boyd**  
« Nonlinear Optics »  
Academic Press.(1992)
- [Brueck 98] **S.R.J. Brueck, X.C. Long, T.G. Alley**  
« Second-Order Nonlinearities in poled fibers »  
ECOC'98, 20-24 Septembre 1998, Madrid, Espagne.
- [Carlson 72] **D.E. Carlson, K.W. Hang, and G.F. Stockdale**  
« Electrode Polarization in Alkali-Containing Glasses »  
Journal of The American Ceramic Society, Vol. 55, No.7, pp. 337-341 (1972)

- [Carlson 74-1]      **D.E. Carlson**  
    « Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode : I, Theory and  
Experimental Results for Alkali Silicate Glasses »  
Journal of The American Ceramic Society Vol. 57, No. 7, pp. 291-  
294 (1974)
- [Carlson 74-2]      **D.E. Carlson, K.W. Hang, and G.F. Stockdale**  
    « Ion Depletion of Glass at a Blocking Anode : II, Properties of  
Ion-Depleted Glasses »  
Journal of The American Ceramic Society Vol. 57, No. 7, pp. 295-  
300 (1974)
- [Carlson 74-3]      **D.E. Carlson**  
    « Anodic Proton Injection in Glasses »  
Journal of The American Ceramic Society Vol. 57, No. 11, pp. 461-  
466 (1974)
- [Chemla 87]              « Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and  
Crystals »  
**Édité par D.S. Chemla et J. Zyss**  
Academic Press 1987.
- [Cordier 99]            Rapport du contrat CNRS Télécommunications  
Projet TL97069 (Mars 99).
- [Dianov 89]            **E.M. Dianov, A.M. Prokhorov, V.O. Sokolov and V.B. Sulimov**  
    « Theory of photoinduced second-harmonic generation  
in optical fibers »  
Sov. Phys.- JETP Lett. Vol. 50, No. 1, p. 13 (1989).

- [Cordier 94] **P. Cordier, J.C. Doukhan, E. Fertein, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon, T. Georges**  
« TEM characterization of structural changes in glass associated to Bragg grating inscription in a germanosilicate optical fibre preform »  
Optics Comm. Vol. 111, pp. 269-275 (1994).
- [Dianov 91] **E.M.Dianov, P.G.Kazansky, D.S.Starodubov, D.Y.Stepanov**  
« Photoinduced second-harmonic generation :observation of charge separation due to photovoltaïque effect »  
Sov.Lightwave Commun. 2,pp 83-88 (1991)
- [Dianov 92] **E.M.Dianov, P.G.Kazansky, D.S.Starodubov, D.Y.Stepanov**  
« Photoinduced second-harmonic generation :observation of motion of space charge regions »  
Sov.Lightwave Commun. 2, pp 269-274 (1992)
- [Dianov 94] **E.M.Dianov and D.S.Starodubov**  
« Photoinduced Second –Harmonic Generation in glasses and Glass Optical Fibers »  
Optical Fiber Technology, vol 1,pp 3-16 (1994)
- [Digonnet 96] **M.J.F. Digonnet**  
« A Kramers-Kronig analysis of the absorption change in fiber gratings »  
SPIE Vol. 2841, pp. 109-120 (1996).
- [Dominic 94] **V.Dominic and J.Feinberg**  
« High-resolution map of the DC electric field in second-harmonic-generating glass »  
J.Opt.Soc.Am. vol 11, n° 10, pp 2016-2022 (1994)

- [Eguchi 19]        **M. Eguchi**  
Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. Vol. 1, p. 326 (1919)
- [Elliott 90]        **S.R. Elliott**  
    « Physics of amorphous material »  
Longman Scientific & Technical, New York (1990)
- [Françon]         **M. Françon**  
    « Vibrations lumineuses optique cohérente »  
Edition DUNOD 1970
- [Fiori 86]         **C. Fiori and R.A.B Devine**  
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 61, p. 187 (1986)
- [Fleming 95]       **S.C.Fleming,T.Fujiwara and D.Dong**  
    « UV excited poling of germanosilicate fibre »  
OSA Technical Digest Series,vol 22,pp 180-183,Portland(1995)
- [Fujiwara 95-1]    **T. Fujiwara, D. Wong, S. Fleming**  
    « Large electrooptic modulation in a thermally-poled  
germanosilicate fiber »  
    IEEE Phot.Techn.Lett. vol 7,n°10, pp 1041-1135 (1995).
- [Fujiwara 95.2]    **T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zhao, S. Fleming, S. Poole, M. Sceats**  
    « Electro-optic modulation in germanosilicate fibre with  
UV-excited poling »  
    Elec. Lett. vol. 31, No. 7, pp. 573-575 (1995).
- [Fujiwara 95.3]    **T. Fujiwara, D. Wong, Y. Zhao, S. Fleming, V. Grishina, S.  
Poole**  
    « UV-excited poling and electrically tunable Bragg  
gratings in a germanosilicate fiber »  
    Postdeadline Paper/ OFC'95

- [Fujiwara 97-1] **T.Fujiwara, M.Takahashi, A.Ikushima**  
« Large SHG in UV-Poled Silica Glass »  
OSA Technical Digest Series, vol 17,pp 290-292, Williamsburg  
(1997)
- [Fujiwara 97-2] **T. Fujiwara, M. Takahashi, A.J. Ikushima**  
« Second-harmonic generation in germanosilicate  
glass poled with ArF laser irradiation »  
Appl. Phys. Lett. vol 71,n° 8, pp. 1032-1034 (1997).
- [Fujiwara 97-3] **T.Fujiwara, M.Takahashi,and A.J.Ikushima**  
« Decay behaviour of second-order non linearity in GeO<sub>2</sub>-  
SiO<sub>2</sub> glass poled with UV irradiation »  
Electr.Lett., vol 33, n° 11, pp 980-982 (1997)
- [Fujiwara 97-4] **T.Fujiwara,M.Takahashi,and A.J.Ikushima**  
« Second-harmonic generation in UV-poled germanosilicate  
glass »  
ECOC 97,pp 119-122,(1997)
- [Garcia 98 ] **F.C.Garcia,I.C.S.Carvalho,E.Hering,W.Margulis,B.Lesche**  
« Inducing a large second-order optical nonlinearity in soft  
glasses by poling »  
Appl.Phys.Lett. vol 72,n°25,pp 3252-3254 (1998)
- [Godbout 98] **N. Godbout, S. Lacroix, M. Meunier, Y.Quiquempois,  
G.Martinelli, P.Bernage.**  
« Measurement and calculation of electrostrictive effects in a  
twin-hole silica glass fiber : influence on electrooptic modulation »  
soumis à JOSA pour publication (1999).

- [Gray 1732]           **S. Gray**  
Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, Vol. 37, p. 285 (1732)
- [Henry 94 ]           **L.J.Henry, A.DeVilbiss, T.E.Tsai**  
« Effect of water on the generation of second harmonic in  
poled fused silica »  
SPIE vol 2289, pp 177-184,Doped Fiber Devices and  
Systems(1994)
- [Henry 95]           **L.J.Henry,A.D.DeVilbiss,T.E.Tsai**  
« Effect of preannealing on the level of second harmonic  
generation and defect sites achieved in poled low-water fused  
silica »  
J. Opt.Soc.Am.B. vol 12, n° 11, pp 2037-2045 (1995)
- [Henry 96]           **L.J. Henry, B.V. McGrath, T. G. Alley, J. Kester**  
« Optical nonlinearity in fused silica by proton  
implantation »  
J. Opt.Soc. Am. B, Vol. 13, No. 5, pp. 827-836 (1996).
- [Hetherington 65]   **G. Hetherington, K.H. Jack, and M.W. Ramsey**  
« High-Temperature Electrolysis of Vitreous Silica : I »  
Phys. Chem. Glasses Vol. 6, No.1, pp.6-15 (1965).
- [Hill 78]           **K.O. Hill, Y. Fujii, D.C. Johnson, B.S. Kawasaki**  
« Photosensitivity in optical fiber waveguides : application  
to reflection filter fabrication »  
Appl. Phys. Lett. vol. 32, pp. 647-649 (1978).
- [Hillen]           **M.W. Hillen**  
« The Physics of SiO<sub>2</sub> and Its Interfaces »  
Proceedings of the International Topical Conferences,  
S.T. Pantelides, ed. (Pergamon, New York, 1978), p. 179.

- [Horinouchi 96] **S.Horinouchi, H.Imai, G.J.Zhang, K.Mito,K.Sasaki**  
« Optical quadratic nonlinearity in multilayer corona-poled glass film »  
Appl.Phys.Lett. vol 68, n° 25,pp 3552-3554 (1996)
- [Hosono 96] **H. Hosono, H. Kawazoe, and J. Nishii**  
« Defect formation in SiO<sub>2</sub>:GeO<sub>2</sub> glasses studied by irradiation with excimer laser light »  
Phys. Rev
- [ Imai 97 ] **H.Imai,S.Horinouchi,N.Asakuma,K.Fukao**  
« Effects of doping of H<sub>2</sub>O and Na on second-order nonlinearity in poled silica glass »  
OSA Technical Digest Series, vol17,p 203,Williamsburg(1997)
- [ Imai 98 ] **H.Imai,S.Horinouchi,N.Asakuma,K.Fukao ,D.Matsuki, H.Hirashima,K.Sasaki**  
« Effects of introduction of sodium and water on secon-order nonlinearity in poled synthetic silica glass »  
J.Appl.Phys. vol 84, n° 10 ,pp 5415-5418 (1998)
- [Kashyap 93] **R. Kashyap, G.D. Maxwell, and D.L. Williams**  
« Photoconduction in germanium and phosphorus doped silica waveguides »  
Appl. Phys. Lett. Vol. 62, No. 3, pp. 214-216 (1993)
- [Kashyap 94] **R.Kashyap,G.J.Veldhuis,D.C.Rogers, P.F.Mckee**  
« Phase-matched second-harmonic generation by periodic poling of fused silica »  
Appl.Phys.Lett. vol 64, n° 11,pp 1332-1334 (1994)

- [Kazansky 93-1] **P.G. Kazansky, P.St.J. Russell**  
« High second-order nonlinearities induced in lead silicate glass by electron-beam irradiation »  
Opt. Lett. Vol. 18, No. 9, pp. 693-695 (1993).
- [Kazansky 93-2] **P.G.Kazansky, A.Kamal, P.ST.J.Russel**  
« Erasure of thermally poled second-order nonlinearity in fused silica by electron implantation »  
Opt.Lett. vol 18,n°14,pp 1141-1143 (1993)
- [Kazansky 94-1] **P.G. Kazansky, P.St.J. Russel**  
« Thermally poled glass : frozen-in electric field or oriented dipoles ? »  
Opt. Comm. Vol. 110, pp. 611-614 (1994).
- [Kazansky 94.2] **P.G. Kazansky, L. Dong, P.St.J. Russell**  
« High second-order nonlinearities in poled silica fibers »  
Opt. Lett. Vol. 19, No. 10, pp. 701-703 (1994).
- [Kazansky 94-3] **P.G.Kazansky,L.Dong, P.St.J.Russel**  
« Vacuum poling :an improved technique for effective thermal poling of silica glass and germanosilicate optical fibres »  
Elec.Lett. vol 30, n° 16,pp 1345-1347 (1994)
- [Kazansky 95-1] **P.G.Kazansky,A.R.Smith and P.St.Russel**  
« Laser Induced Pressure Pulse probe of charge distribution in thermally poled glass :evidence of dipole polarization »  
OSA Technical Digest Series, vol 22,pp 175-178,Portland (1995)
- [Kazansky 95-2] **P.G.Kazansky, P.St.J.Russel,L.Dong, C.N.Pannell**  
« Pockels effect in thermally poled silica optical fibres »  
Elect.Lett. vol 31, n° 1,pp 62-63 (1995)

- [Kazansky 96] **P.G. Kazansky, A.R. Smith, P.St.J. Russel, G.M. Yang, G.M. Sessler**  
« Thermally poled silica glass : Laser Induced Pressure Pulse probe of charge distribution »  
Appl. Phys. Lett. Vol. 68, No. 2, pp. 269-271 (1996).
- [Kazansky 97-1] **P.G.Kazansky, P.St.J.Russel and H.Takebe**  
« Glass fiber poling and application »  
J.Light.Techn. vol 15, n° 8, pp 1484-1493 (1997)
- [Kazansky 97-2] **P.G.Kazansky,V.Pruneri**  
« Electric-field poling of quasi-phase matched optical fibers »  
J.Opt.Soc.Am.B. vol 14, n° 11, pp 3170-3179 (1997)
- [Kazansky 97-3] **P.G.Kazansky,V.Pruneri**  
« Fundamentals of glass poling : from self-organisation to electric-field poling »  
OSA Technical Digest Series, vol 17,pp 305-307,Williamsburg (1997)
- [Kielich 69] **S. Kielich**  
« Optical Second-Harmonic Generation by Electrically Polarized Isotropic Media »  
IEEE Journal of Quantum Electronics Vol. QE-5, No. 12, pp.562-568.
- [Kyung 96 ] **J.H.Kyung,N.M.Lawendy**  
« Direct observation of the effective X<sub>2</sub> grating in bulk glasses encoded for second-harmonic generation »  
Opt.Lett. vol 21, n° 9, pp 632-634 (1996)

- [Le Calvez 97-1] **A. Le Calvez**  
« Etude par des méthodes d'optique non linéaire de milieux semi-organisés (cristaux liquides et films Langmuir-Blodgett) et amorphes (verres polés)  
Thèse de l'Université de Bordeaux I (6 janvier 1997)
- [Le Calvez 97-2] **A. Le Calvez, E. Freysh, A. Ducasse**  
« Experimental and theoretical study of the origin of the second-order nonlinearities induced in thermally poled glasses »  
Post dead line paper, Williamsburg, (1997)
- [Le Calvez 97-3] **A. Le Calvez, E. Freysz, A. Ducasse**  
« Second harmonic field generated in reflection by an inhomogeneous nonlinear polarization »  
Opt. Comm. vol 145, pp 135-140 (1997)
- [Liu 94.1] **A.C. Liu, M.J.F. Digonnet, G.S. Kino**  
« Electro-optic phase modulation in a silica channel waveguide »  
Opt. Lett. Vol. 19, No. 7, pp. 466-468 (1994)
- [Liu 94.2] **A.C. Liu, M.J.F. Digonnet, G.S. Kino**  
« Characterization of the second nonlinearity in poled fused silica »  
SPIE ,vol. 2289 : Doped Fiber Devices and Systems (1994)
- [Liu 96] **A.C. Liu, M.J.F. Digonnet and G.S. Kino**  
« A DC Kerr measurement in a silica channel waveguide »  
SPIE, vol 2841 : Doped Fiber Devices and Systems II  
Denver (1996)

- [Liu 97]                   **A.C.Liu,D.Pureur,M.J.F.Digonnet,and G.S.Kino**  
    « Improving the nonlinearity of silica by poling at higher  
    temperature and voltage »  
    OSA Technical Digest Series, vol 17,pp302-304,Williamsburg  
    (1997)
- [Long 94]                   **X.C.Long,R.A.Myers and S.R.J.Brueck**  
    « Measurement of the linear electro-optic coefficient in poled  
    amorphous silica »  
    Opt.Lett. vol19, n° 22,pp 1819-1821 (1994)
- [Long 97-1]               **X.C.Long and S.R.J.Brueck**  
    « A thermally poled electrooptic fiber »  
    OSA Technical Digest Series, vol 17, pp 204-206,Williamsburg,  
    (1997)
- [Long 97-2]               **X.C.Long, S.R.J.Brueck**  
    « Large signal phase retardation with a poled electrooptic fiber »  
    IEEE Phot. Tech.Lett. vol 9, n° 6, pp767-769 (1997)
- [McLean 69]               **K.J. McLean**  
    « Metal-Glass contacts in High Electric Fields »  
    Elec. Lett. Vol. 5, No. 4, pp.72-73 (1969)
- [Maker 62]                **P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, and C.M. Savage**  
    « Effect of dispersion and focusing on the production of optical  
    harmonics »  
    Phys. Rev. Lett. vol 8, n°1, pp 21-22,(1962).
- [Malitson 65]             **I.H. Malitson**  
    « Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused  
    Silica »  
    J. Opt. Soc. Am. Vol.55, No. 10, pp. 1205-1209 (1965).

- [Margulis 95-1] **W.Margulis, F.Laurell, B.Lesche**  
« Imaging the non linear grating in frequency-doubling fibres »  
Letters to Nature, vol378, pp 699-701 (1995)
- [Margulis 95-2] **W.Margulis, F.Laurell**  
« Interferometric study of poled glass under etching »  
Opt.Lett. vol21, n° 21,pp 1786-1788 (1995)
- [Melloni 97] **A.Melloni,M.Frasca,A.Tonini,M.Martinelli**  
« Direct measurement of electrostriction in optical fibers »  
Opt.Lett. vol 23, n° 9, pp 691-693 (1997)
- [Meltz 89] **G. Meltz, W.W. Morey, W.H. Glenn**  
« Formation of Bragg gratings in optical fibers by a  
transverse holographic method »  
Opt. Lett. Vol. 14, No 15, pp. 823-825 (1989).
- [Mizrahi 88] **V. Mizrahi, U. Österberg, C. Krautschik, G.I. Stegeman, J.E.  
Sipe, T.F. Morse**  
« Direct test of a model of efficient second-harmonic  
generation in glass optical fibers »  
Appl. Phys. Lett. Vol. 53, No. 7, pp. 557-558 (1988).
- [Mukherjee 94] **N. Mukherjee, R.A. Myers, S.R.J. Brueck**  
« Dynamics of second-harmonic generation in fused  
silica »  
JOSA B, Vol. 11, No 4, pp. 665-669 (1994).
- [Myers 91] **R.A. Myers, N. Mukherjee, S.R.J. Brueck**  
« Large second-order nonlinearity in poled fused silica »  
Opt. Lett. Vol. 16, No. 22, pp. 1732-1734 (1991).

- [Myers 95] **R.A. Myers, X.C. Long, S.R.J. Brueck, R.P. Tumminelli**  
« Effect of hydrogen loading on temperature/electric-field poling  
of SiO<sub>2</sub>-based thin films on Si »  
Elec.Lett. vol 31,n°18,pp 191-198 (1995)
- [Nasu 93] **H. Nasu, H. Okamoto, A. Mito, J. Matsuoka, K. Kamiya**  
« Influence of the OH content on Second Harmonic  
Generation from electrically polarized SiO<sub>2</sub> glasses »  
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, Part 2, No. 3B, pp. 406-407 (1993).
- [Nasu 95] **H. Nasu, H. Okamoto, K. Kurachi, J. Matsuoka, K. Kamiya**  
« Second-harmonic generation from electrically poled SiO<sub>2</sub>  
glasses : effects of OH concentration, defects, and poling  
conditions »  
J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 12, No. 4, pp. 644-649 (1995).
- [Neustruev 94] **V.B. Neustruev**  
« Color centres in germanosilicate glass and optical fibres »  
J. Phys. : Condens. Matter Vol. 6, pp. 6901-6936 (1994).
- [Nishii 95] **J. Nishii, K. Fukumi, H. Yamanaka, K. Kawamura, H. Hosono,  
and H. Kawazoe**  
« Photochemical reactions in GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses induced by  
ultraviolet irradiation : Comparison between Hg lamp and excimer  
laser »  
Phys. Rev. B Vol. 52, No.3, pp.1661-1665 (1995).
- [Nye] **J.F. Nye**  
« Propriétés physiques des cristaux. Leur représentation par  
des tenseurs et des matrices »  
« Physical Properties of crystals »  
Traduit de l'anglais par D. Blanc et T. Pujol, Dunod Paris (1961)



- [Pruneri 97-1] **V.Pruneri and P.G.Kazansky**  
« Electric-field thermally poled optical fibers for quasi-phase-matched second-harmonic generation »  
IEEE phot.Tech.Lett. vol 9, n°2, pp 185-187 (1997)
- [Pruneri 97-2] **V.Pruneri,P.G.Kazansky**  
« Frequency doubling of picosecond pulses in periodically poled D-shape silica fibre »  
Elect.Lett. vol 33, n° 4, pp 318-319 (1997)
- [Pureur 97] **D .Pureur,A.C.Liu,M.J.F. Digonnet,and G.S.Kino**  
« Absolute prism-assisted Maker fringe measurements of the nonlinear profile in thermally poled silica »  
OSA Technical Digest Series,vol 17,pp 299-301, Williamsburg (1997)
- [Quiquempois 97] **Y.Quiquempois,G.Martinelli,P.Bernage,M.Douay,P.Niay E.Delevaque,H.Poignant,B.Loisel,J.F.Bayon**  
« UV and thermal poling of germanosilicate fibres »  
OSA Technical Digest Series,vol 17,pp 207-209, Williamsburg (1997)
- [Quiquempois 98-1) **Y.Quiquempois,G.Martinelli,P.Bernage,M.Douay,P.Niay E.Delevaque,H.Poignant,B.Loisel,J.F.Bayon**  
« Study of organized X<sub>2</sub> susceptibility in germanosilicate optical fibers »  
Opt.Mat. vol 9, pp 361-367 (1998)
- [Quiquempois 98 -2] **Y. Quiquempois, G. Martinelli, P. Niay, P. Bernage, M. Douay, J.F. Bayon, H.Poignant**  
« Photoinscription of Bragg gratings within a germanosilicate fiber submitted to a high static electric field »  
Opt. Letters , vol 24, n° 3, pp139-141 (1999)



- [Takebe 95]           **H.Takebe,P.G.Kazansky,P.St.J.Russel,K.Morigana**  
    « Effect of poling conditions on second-harmonic generation in fused silica »  
                            Opt.Lett. vol 21, n° 7, pp 468-468 (1995)
- [Tanaka 95]           **K.Tanaka,K.Kashima, K.Hirao, N.Soga, S.Yamagata, A.Mito, H.Nasu**  
    « Effect of  $\gamma$ -irradiation on optical second harmonic intensity of electrically poled silica glass »  
                            Jpn.Appl.Phys. vol 34, part 1, n°1 pp 173-174 (1995)
- [Terhune 87]           **R.W. Terhune and D.A. Weinberger**  
    « Second-harmonic generation in fibers. »  
                            J. Opt. Soc. Am. B,Vol. 4, No. 5, p. 661 (1987).
- [Tsai 93]               **T. Tsai, E.J. Friebele, D. Griscom**  
    « Thermal stability of self organized gratings and defects in Ge and Ge-P doped silica core fibers »  
    Proceeding SPIE Vol 2044, pp. 121-133. , Québec 1993
- [Tsai 97-1]           **T.Tsai and E.J.Friebele**  
    « Kinetics of defects centers formation and photosensitivity in Ge-SiO<sub>2</sub> fibers of various composition »  
    OSA Technical Digest Series,vol 17,pp101-103,Williamsburg (1997)
- [Tsai 97-2]           **T. Tsai, G. M. Williams and E.J. Friebele**  
    « Index structure of fiber Bragg gratings in Ge-SiO<sub>2</sub> fibers »  
    Opt. Lett. **22**, No. 4, pp. 224-226 (1997).
- [Veal]                 **B.W. Veal and D.J. Lam**  
    « The Physics of SiO<sub>2</sub> and Its Interfaces »  
    Proceedings of the International Topical Conferences, S.T.

Pantelides, ed. ( Pergamon, New York, 1978), p. 299.

- [Von Hippel 41] **A. Von Hippel and R.J. Maurer**  
« Electric Breakdown of Glasses and Crystals as a Function of Temperature »  
Phys. Rev. Vol. 59, pp. 820-823 (1941)
- [Von Hippel 53] **A. Von Hippel, E.P. Gross, J.G. Jelatis and M. Geller**  
« Photocurrent, Space-charge Buildup, and Field Emmision in Alkali Halide Crystals »  
Phys. Rev. Vol. 91, No. 3, pp.568-579 (1953)
- [Wada 97] **N.Wada,,K.Morinaga,H.Takebe,V.Pruneri and P.G.Kazansky**  
« Effect of minotity species on thermal poling of fused silica glasses »  
OSA Technical Digest Series, vol 17,pp 296-298,Williamsburg (1997)
- [Weitzman 94] **P.S.Weitzman, J.J.Kester, U.Osterberg**  
« Electic field induced harmonic generation in germanium doped silica planar waweguides »  
Elec.Lett. vol 30, n° 9,pp 697-698 (1994)

---

La nature amorphe des verres de silice entraîne l'absence de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ . Néanmoins, la possibilité de créer une susceptibilité  $\chi^{(2)}$  par la méthode de « polarisation thermique » a été démontrée en 1991. Cette méthode consiste à chauffer à une température optimale le matériau soumis à un champ électrique. Ce résultat est expliqué par l'apparition d'un champ électrique statique permanent dans le verre et par l'orientation d'entités hyperpolarisables durant la polarisation.

Partant d'un modèle de conduction ionique, nous avons calculé les variations des susceptibilités  $\chi^{(1)}$  et  $\chi^{(2)}$  induites dans le matériau polarisé. Pour vérifier la validité de ce modèle, nous avons réalisé des expériences sur des lames de verre de compositions différentes (Infrasil<sup>TM</sup> 301, Suprasil<sup>TM</sup> I, verres germanosilicates) et dans des fibres optiques à structure évidée.

Dans les échantillons massifs, nous avons utilisé la méthode des franges de Maker spatiales afin de caractériser la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée. Cette méthode consiste à mesurer la puissance harmonique générée dans le verre en fonction de l'angle d'incidence d'un faisceau pompe sur l'échantillon. Nous avons amélioré les performances de cette méthode en mettant au point un montage original. Deux lentilles hémisphériques, placées de chaque côté de la lame polarisée, permettent d'atteindre des angles de propagation interne proche de 90°. Ainsi, nous avons montré que, dans les verres en Infrasil<sup>TM</sup> 301, la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  créée est localisée dans une fine couche située près de la surface anodique, alors qu'elle existe dans tout le volume d'un verre de Suprasil<sup>TM</sup> I.

L'étude de la polarisation thermique des fibres optiques a permis de déduire le sens du champ électrique créé dans le matériau. Le dispositif utilisé pour les mesures préfigure le commutateur ou le modulateur « tout fibre » qui pourrait s'appliquer à la technologie des télécommunications optiques.

---

## Creation and characterisation of a second order non-linear susceptibility within bulk silica glasses and silica optical fibres

---

Because fused silica glass is an amorphous material, it don't exhibit any second order susceptibility  $\chi^{(2)}$ . Nevertheless, the possibility to induce a susceptibility  $\chi^{(2)}$  by thermal poling was demonstrated in 1991. This method consists in applying a high static electric field through the sample at the time as it is heated to about 300 °C. To explain this phenomenon, it was assumed that a high static permanent electric field appears within the material and hyperpolarizable entities can be reoriented during the poling process.

By using a model based on ionic transport in the sample, we have estimated the changes in the  $\chi^{(1)}$  and  $\chi^{(2)}$  tensor components of the poled sample.

In order to validate this model, poling experiments were carried out using two kinds of commercial fused silica glasses and a germanium doped silica sample. A fiber with holes drilled into the cladding was also used.

In bulk silica samples, the amplitude of the nonlinear susceptibility  $\chi^{(2)}$  was studied as a function of the deep into the material through a spatial Maker fringe method. This method consists in recording the second harmonic peak power as a function of the incident angle of the pump beam into the material. This experiment was improved in order to obtain an internal angle close to 90°. In this experiment, two hemispherical lenses are placed against both sides of the sample. Thus, we have found that the  $\chi^{(2)}$  is localized near the anodic surface in Infrasil<sup>TM</sup> 301 glass whereas the  $\chi^{(2)}$  is induced through the entire sample of Suprasil<sup>TM</sup> I.

The study of thermally poled fibres have led to the determination of the way of the electric field induced within the poled fiber. The component created to measure the poling effects would be used as integrated switch or modulator for optical fiber transmission technology.

---

**Mots-cles :** Silice, Fibre optique, Polarisation, «Poling», Optique non-linéaire, Franges de Maker

---

**Discipline :** Lasers, Molécules, Rayonnement Atmosphérique

---

Laboratoire PhLAM, UMR 8523, UFR de Physique, Bâtiment P5, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex