



HAL
open science

Contributions à l'étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO

Zouhair Sofiani

► **To cite this version:**

Zouhair Sofiani. Contributions à l'étude des propriétés optiques nonlinéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université d'Angers, 2007. Français. NNT: . tel-00152894

HAL Id: tel-00152894

<https://theses.hal.science/tel-00152894>

Submitted on 7 Jun 2007

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

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

Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement le 4 Juin 2007
pour l'obtention du

Doctorat National
(Spécialité Physique)

par
Zouhair SOFIANI

Composition du jury :

<i>Président :</i>	Abdellah Achachi	Professeur, Université d'Ibn Tofail, Maroc
<i>Rapporteurs :</i>	Jean Ebothé	Professeur, Université de Reims, France
	Mohammed Regragui	Professeur, Université Ibn Tofail, Kénitra, Maroc
<i>Examineurs :</i>	André Monteil	Professeur, Université d'Angers, France
	Mina Bakasse	Professeur, Université de Chouaib Dokkali, El Jadida, Maroc
	Janusz Berdowski	Professeur, Université de Czestochowa, Pologne
	Aurelia Meghea	Professeur, Université Polytechnique de Bucarest, Roumanie
	Addou Mohammed	Professeur, Co-Directeur de Thèse, Université Ibn tofail, Maroc
	Bouchta Sahraoui	Professeur, Co-Directeur de Thèse, Université d'Angers, France
<i>Invités :</i>	Wacław Bała	Professeur, Université de Nicolas Copernic, Torun, Pologne
	Ivan Kityk	Professeur, Université de Czestochowa, Pologne
	Ileana Rau	Professeur, Université "Polytechnica" de Bucarest, Roumanie

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Ce travail de recherche est le fruit d'une collaboration et de travaux menés sur une période de trois ans entre trois universités :

- Université d'Angers (avec le laboratoire des **P**ropriétés **O**ptiques des **M**atériaux et **A**pplications (POMA), dirigé par le Professeur André Monteil).

- Université Ibn Tofail à Kénitra au Maroc, avec le **L**aboratoire d'**O**ptoélectronique et **P**hysico-**C**himie des **M**atériaux (LOPCM) dirigé par le Professeur Mohammed Addou.

- Université Nicolas Copernic à Torun en Pologne, avec l'Institut de Physique dirigé par le Professeur Waclaw Bala.

La rédaction de ce mémoire me donne l'occasion de remercier toutes les personnes qui ont participé et contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Bouchta Sahraoui de m'avoir enseigné l'art de l'optique non linéaire et orienter vers le domaine de la recherche scientifique.

Je tiens également à remercier le Professeur Mohammed Addou, directeur de thèse, pour sa disponibilité et la confiance qu'il m'a accordé.

Je tiens également à remercier les Professeurs Abdellah Achachi, de présider ce travail et Jean Ebothé et Mohammed Regragui pour le temps qu'ils m'ont accordé pour rapporter ce travail de thèse.

Mes très vifs remerciements s'adressent également aux Professeurs André Monteil, Mina Bakasse, Janusz Berdowski qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury.

Je voudrais également remercier Messieurs Christophe Cassagne, René Chevalier et Jérôme Luc pour leurs aides à surmonter certaines difficultés expérimentales.

Je tiens à remercier très sincèrement le **C**entre **N**ational de la **R**echerche **S**cientifique et **T**echnique (CNRST) de Rabat, au Maroc, ainsi que l'Université d'Angers pour leurs soutiens financiers.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire **POMA** d'Angers, du laboratoire **LOPCM** de Kénitra et l'institut de Physique de Torun : Prof. Bouziane Benali, Prof. Abdelkader Boucetta, Dr. Mehdi Alaoui Lamrani, Dr. Abdelkrim El Ghayoury, Dr. Beata Derkowska, Dr. Leila Dghoughi, Dr. Raja Dounia, Dr. Ali Kerrache, Dr. Oksana Krupka, Dr. Anna Migalska-Zalas, Dr. Ileana Rau, Dr. Mohammed Salhi, Mlle Soumia Abirou, Mlle Khadija Bahedi, M. Karim Bouchouit, M. Robert Czaplicki, M. Tijani El Habani, M. Mohamed El Jouad, M. Zacaria Essaidi, M. Nabil Fellahi, M. Adil Haboucha, M. Abdelilah Taouri et M. Kamal Warzaki.

Je transmets mes chaleureux remerciements à mes parents, notamment pour leur soutien financier de mes premières années d'étude à la fin de mon Doctorat.

Enfin, je tiens à remercier toute ma famille et mes amis pour leur soutien moral dans les moments difficiles : ma soeur Hasna et son mari Rachid Sekkat, à ma soeur Nadia et son mari Zied Mjaied, à mes deux frères Hicham et Nabil, à mes oncles Boujemaa Charoub, Abdellah Charoub et Absamad Yamani et à tous mes tantes et oncles ainsi que leur enfants, à tous les amis : Nabil Belbachir, Omar El Alaoui El Mdaghri, Chemsddine Belcaid, Mouhssine Bouaione, Khanssa Lagdami, Khalil Lehmany, Marwane Marbouhi, Adil Mouchtaki, Naofel Mechhoury, Mouhssine Mlih, Maria Rahou, Youness Taoudi, Omar Talbi, Mustapha et Mohamed Zouhair Tebbab.

*Je dédie cette thèse
au Maroc,
à Mes Parents,
à Ma Famille,
et à Mes Amis.*

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre 1 Etude Bibliographique	5
1.1 Introduction	5
1.2 Propriétés générales du ZnO	6
1.2.1 Propriétés cristallographiques du ZnO	6
1.2.2 Structure électronique de bande	9
1.2.3 Propriétés électriques du ZnO	10
1.2.4 Propriétés optiques	11
1.3 Les applications du ZnO en couches minces	12
1.3.1 Application aux photopiles solaires	12
1.3.2 Applications optoélectroniques	14
1.3.3 Optoélectronique dans les hétérostructures à base du ZnO	14
1.4 L'optique non linéaire et le ZnO	15
1.5 Conclusion	16
Chapitre 2 Phénomènes d'optique non linéaire	17
2.1 Historique	17
2.2 Aspects théoriques sur les non-linéarités optiques	18
2.2.1 Introduction	18
2.2.2 Equation de propagation	20
2.2.3 La polarisation non linéaire	23
2.2.4 Aspects physiques du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre trois	27
2.3 Les phénomènes non linéaires et leurs applications	28
2.4 La transmission linéaire et non linéaire	31
2.4.1 Milieu à absorption linéaire	31
2.4.2 Milieu à absorption non linéaire	32
2.4.3 Milieu à absorption linéaire et absorption non linéaire	34
2.5 Méthodes de mesure des susceptibilités optiques non linéaires	34
2.5.1 Effet Kerr optique	34

2.5.2	Méthode Z-scan	35
2.5.3	Mélange quatre ondes dégénéré	36
2.5.4	Génération du Second Harmonique	38
2.5.5	Génération du Troisième Harmonique	38
Chapitre 3 Techniques Expérimentales		41
3.1	La préparation des couches minces	41
3.1.1	Technique de pulvérisation chimique réactive : <i>Spray</i>	42
3.1.2	Technique de pulvérisation Radio Fréquence : <i>Sputtering</i>	44
3.2	La caractérisation des échantillons	45
3.2.1	Diffraction par rayons X	45
3.2.2	Mesure de la taille des grains	47
3.2.3	Microscope à Balayage Electronique (MBE)	48
3.2.4	Microscope à Force Atomique (AFM)	49
3.3	La photoluminescence	51
3.3.1	Introduction	51
3.3.2	Définition	52
3.3.3	Théorie	53
3.3.4	Montage Expérimental	53
3.4	Spectroscopie en réflexion et en transmission	54
3.5	La Génération du Second Harmonique (SHG)	56
3.5.1	Introduction	56
3.5.2	Susceptibilité non linéaire d'ordre 2	56
3.5.3	Montage Expérimental	57
3.6	La Génération du Troisième Harmonique (THG)	58
3.6.1	Historique	58
3.6.2	Montage Expérimental	59
3.7	Le mélange à quatre ondes dégénérée	59
3.8	La mesure d'énergie du laser	60
Chapitre 4 Résultats expérimentaux		63
4.1	Introduction	63
4.2	Élaboration des couches minces	64
4.3	Couches minces de ZnO non dopées préparées par <i>Spray</i>	64
4.3.1	Physico-chimie des couches minces	64
4.3.2	L'énergie de gap de ZnO non dopé	66
4.3.3	Propriétés optiques non linéaires	67
4.4	Couches minces de ZnO dopées au cérium élaborées par <i>Spray</i>	68
4.4.1	Physico-chimie des couches minces	68
4.4.2	Propriétés optiques	72
4.5	Couches minces de ZnO non dopées déposées par <i>Sputtering</i>	86

4.5.1	Physico-chimie des couches minces	86
4.5.2	Les résultats de la GSH :	90
4.5.3	Les non-linéarités du troisième ordre : GTH :	94
4.6	Conclusions	97
Conclusion générale		99
Bibliographie		103
Liste des publications et communications		111
1	Articles	111
2	Communications	112
Annexe A La Génération du Troisième Harmonique : THG		117
Annexe B Le Mélange Quatre Ondes Dégénéré (DFWM)		123

Introduction Générale

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études et recherches se sont intéressées aux nanomatériaux, et ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en optique, biologie, médecine, etc. Les exigences actuelles de transmission et de traitement au temps réel d'un grand nombre de données ainsi que la densité importante de leurs stockage ont fortement influencé le domaine de l'optique non linéaire et notamment la recherche de nouveaux matériaux présentant des propriétés optiques non linéaires remarquables. Les effets non linéaires en optique sont à la base d'un très grand nombre d'applications : spectroscopie, télécommunications, traitements d'images [1] et d'information [2]. La détermination et la mise au point de matériaux à fortes non-linéarités optiques contribuent à la mise en place de systèmes futuristes tout-optique.

Les propriétés électroniques et optoélectroniques des oxydes semi-conducteurs, conducteurs et transparents ont été intensivement étudiées pendant ces dernières années. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques et optiques, l'oxyde de zinc (ZnO) en couches minces offre de nombreuses possibilités d'applications. Il occupe une place importante dans l'industrie optoélectronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, les couches minces de ZnO peuvent être utilisées comme détecteurs de pression [3], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image [4]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment réalisées pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface, grâce à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [5]. Les couches minces d'oxyde de zinc peuvent également servir de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz [6]. Des équipes de recherche [7] ont montré que les couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés. Les propriétés optiques du ZnO sont exploitées dans les capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques, dans les

cellules solaires ou encore dans les photopiles [8, 9].

Les couches minces d'oxyde de zinc sont également utilisées dans la fabrication de fenêtres intelligentes grâce à la possibilité de modulation de la lumière transmise. Des lasers à base des couches minces d'oxyde de zinc ont été réalisés par Chen et al. [10], et obtenus par jets moléculaires assistés par plasma, en vue de les appliquer dans des dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour des applications dans des dispositifs photovoltaïques [11].

Ces matériaux présentent des non-linéarités très importantes d'origine électroniques (sous excitation impulsionnelle picoseconde). Ces composés ont une bande interdite directe d'environ 3,3 eV à température ambiante, ce qui leur permet d'être particulièrement attractifs pour les applications, surtout dans les dispositifs qui opèrent dans le domaine bleu-vert. La connaissance de l'indice de réfraction de ses nano-matériaux sous excitation intense est particulièrement importante dans la conception et l'analyse de structures lasers et dans les systèmes optiques à guide d'onde qui utilisent ces semi-conducteurs dans le visible ou l'infrarouge. Bien que les propriétés optiques de ces nano-matériaux et des couches minces aient été établies récemment, aucune étude n'a été consacrées à l'influence de la concentration du cérium, ainsi que l'effet de la température du substrat sur les propriétés optiques non linéaires.

La finalité de ce travail repose sur l'étude des propriétés optiques non linéaires de ZnO dopé et non dopé en couches minces par deux techniques d'élaborations. Ces propriétés qui sont inexploitées et inexplorées jusqu'à présent.

Dans le premier chapitre, nous commençons par l'étude bibliographique générale et la description du matériau étudié dans son aspect fondamental, à savoir les structures du réseau cristallin, la structure de bandes électroniques, et les caractéristiques optiques générales.

Le deuxième chapitre est consacré à l'optique non linéaire. Après un survol des mécanismes des phénomènes non linéaires du troisième ordre et des méthodes de mesure de susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre nous nous intéresserons à la technique de génération de troisième harmonique.

Le troisième chapitre est consacré à la description des montages expérimentaux utilisés dans ce travail ainsi qu'une description des techniques de croissance des couches minces.

Les résultats expérimentaux concernant les propriétés optiques linéaires et non linéaires des couches minces de ZnO dopées et non dopées seront exposés et discutés dans le quatrième et dernier chapitre.

Enfin, un bilan des travaux réalisés ainsi que les perspectives seront présentés dans la conclusion générale de ce mémoire.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement, de nouvelles voies de recherche en optoélectronique suscitent un vif intérêt pour ce matériau du fait de ses multiples propriétés : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyennement forte, haute résistivité, faiblement hygrophile. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

1.1 Introduction

L'activité "oxydes semi-conducteurs" est centrée sur le ZnO, et ses alliages. Comme la plupart des autres filières de semi-conducteurs à large bande interdite (gap), le ZnO a d'abord été étudié dans les années 70 avant d'être délaissé par la microélectronique. L'étude de ce matériau a réapparue depuis une dizaine d'années en raison de ses propriétés fondamentales attractives, des progrès techniques réalisés en matière de synthèse et d'épitaxie de films minces, et des premiers résultats indiquant la possibilité de convertir la conductivité de ce semi-conducteur du type n en type p .

Le ZnO est un semi-conducteur de large gap, il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge. Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son utilisation dans un certain nombre d'applications comme par exemple des varistances employées pour limiter de grandes coupures de tension (dispositifs électroniques en céramique polycristallins possédant des caractéristiques courant-tension non linéaires). Il peut également

trouver des applications en optoélectronique, cathodoluminescence, photoluminescence, électroluminescence, comme sonde de produit chimique dans les couches minces ou encore comme matériel piézoélectrique.

Les principaux avantages du ZnO sont :

- Un effet piézoélectrique élevé ($e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$) qui le situe parmi le plus élevé de tous les semi-conducteurs,
- Une conductivité thermique élevée ($\sigma = 0,54 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$),
- La plus grande énergie de liaison d’excitons de tous les semi-conducteurs ($E_l = 60 \text{ meV}$ à 550 K),
- Une mobilité μ de dérive qui sature à des champs plus élevés que GaN (attractant pour les dispositifs à haute fréquence),
- Un Module de cisaillement très élevé ($\sim 45,5 \text{ GPa}$) ce qui indique la stabilité du cristal (par exemple : $18,35 \text{ GPa}$ pour ZnSe, $32,6 \text{ GPa}$ pour GaAs, $51,37 \text{ GPa}$ pour Si).

1.2 Propriétés générales du ZnO

Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d’être utilisé, à grande échelle, comme conducteur transparent dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-ondes. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [12, 13, 14].

1.2.1 Propriétés cristallographiques du ZnO

L’ensemble des caractéristiques présentées au dessus offre un accès à de nouvelles données dans la région transparente. L’oxyde de zinc appartient à la classe cristalline $6mm$. Il se cristallise en un réseau hexagonal de type *Wurtzite*¹ [15, 16], dans lequel les ions d’oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d’oxygène (Voir Fig. 1.1).

¹La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [17] :

O^{2-} : $(0, 0, 0); (2/3, 1/3, 1/2)$. et Zn^{2+} : $(0, 0, 3/8); (2/3, 1/3, 7/8)$.

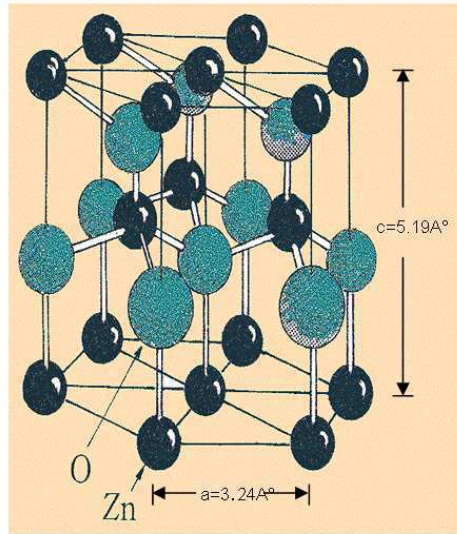


FIG. 1.1 – Structure cristalline du ZnO

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Ceci est à l'origine de la pyroélectricité du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène et vice-versa. On dit que le nombre de coordination est de 4 : 4.

La maille hexagonale de la structure Wurtzite se caractérise par trois constantes de réseau a , c et u ; a étant le côté d'un losange constituant la base, c le côté parallèle à l'axe oz et u est une coordonnée intérieure le long de cet axe. Ces constantes déterminent la position relative des sous-réseaux de l'anion O^{2-} et du cation Zn^{2+} . La coordonnée u est définie par la relation suivante :

$$u = \frac{1}{4} + \frac{c^2}{3a^2}$$

D'après cette relation, on remarque que le paramètre u est sans dimension. La distance séparant les plans réticulaires d'indices (h,k,l) est donnée par la relation :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

La condition de stabilité de cette structure est donnée par la relation suivante :

$$0,225 \leq \frac{R_a}{R_c} \leq 0,414$$

où R_a et R_c désignent respectivement le rayon de l'anion et celui du cation.

L'origine de cette condition provient des considérations suivantes :

◇ pour une structure hexagonal compact (H.C.), on a :

$$R_a + R_c = \frac{3}{8}c$$

avec

$$\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$$

et

$$2R_a < a$$

◇ Comme la structure H.C dérive de la structure cubique à face centré (C.F.C.) de la blende, on a aussi :

$$\frac{R_a}{R_c} \leq 0,414$$

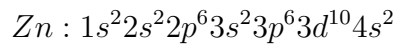
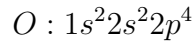
Dans le tableau 1.1, on présente un récapitulatif des caractéristiques importantes de l'oxyde de zinc. D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion indiquées dans le tableau, on peut remarquer que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [18], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi qu'aux propriétés catalytiques et chimiques du solide [19].

Réseau		Hexagonal Wurtzite	
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $\implies c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c	$d = 1,96 \text{ \AA}$
		Pour les trois autres	$d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente	Zn neutre = $1,31 \text{ \AA}$	O neutre = $0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$	$O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

TAB. 1.1 – Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO

1.2.2 Structure électronique de bande

On rappelle que les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états $2p$ de l'oxygène forment la bande de valence et les états $4s$ du zinc constituent la zone de conduction du semi-conducteur du ZnO.

La figure 1.2 illustre l'allure de la structure de bande du ZnO. Il existe en réalité six bandes Γ résultantes des états $2p$ de l'oxygène, et les plus bas des bandes de conduction ont une forte contribution des états $4s$ du Zinc.

La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au point Γ . La largeur de la bande interdite est de l'ordre de $3,2 \text{ eV}$.

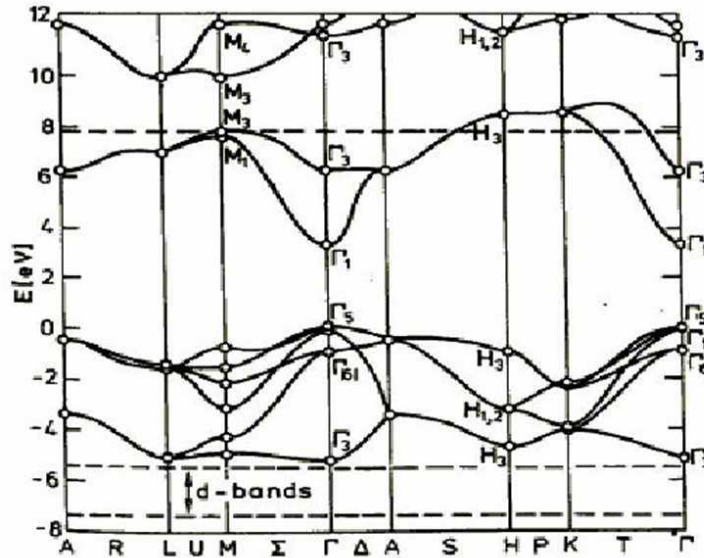


FIG. 1.2 – Structure de bande du ZnO en utilisant le pseudo-potentiel de O^{6+} (la référence zéro correspond au maximum d'énergie de la bande de valence)

1.2.3 Propriétés électriques du ZnO

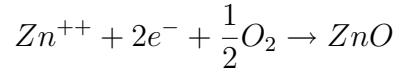
C'est un semi-conducteur dégénéré de type n , La grande conductivité des couches d'oxydes purs est due à la forte concentration en porteurs (électrons), étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est attribuée à la déviation par rapport à la stoechiométrie (ou défauts dans la structure).

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Srikant et Clarke [20] annoncent que le gap d'énergie du ZnO à la température ambiante est de $3,3 \text{ eV}$, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à $3,15 \text{ eV}$ explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement $3,2 \text{ eV}$) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre $3,2$ et $3,3 \text{ eV}$.

Une conductivité élevée ($> 5.10^3 \Omega^{-1}.cm^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n , en raison des défauts intrinsèques, des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [21]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement

de l'ordre de 20 à 30 $cm^2/V.s$. En outre, la mobilité maximale obtenue dans les cristaux simples de ZnO est de l'ordre de $\sim 200 cm^2/V.s$.

La réaction de formation (stoechiométrie) est la suivante :



La conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki *et al.* en 2001 [22].

1.2.4 Propriétés optiques

L'interaction de la lumière (onde électromagnétique) avec la matière (électrons du matériau) peut expliquer clairement les propriétés optiques d'un matériau.

Lors de l'application de la théorie de dispersion sur un matériau, il convient de séparer l'absorption fondamentale de l'absorption des porteurs libres. Si seule la première contribution est présente, le matériau est qualifié de diélectrique. Le cas échéant, le matériau est un métal. Pour les semi-conducteurs, les deux contributions sont importantes. La première correspond au seuil d'absorption interbandes et sépare la zone d'absorption dans l'ultraviolet de la zone à forte transparence dans le visible. La seconde repère le front de la montée de la réflectivité dans l'infrarouge correspondant aux oscillations de plasma des électrons de conduction.

Une onde électromagnétique interagissant avec le semi-conducteur sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée à l'onde électromagnétique est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, c'est-à-dire, si cette énergie est au moins égale à celle de la largeur de la bande interdite.

L'indice de refraction de l'oxyde de zinc sous la forme massive est égal à 2,0 [23]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration des couches. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1,7 et 2,2 suivant les auteurs [24, 25]. L'amélioration de la stoechiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [26, 27].

Sous l'effet d'un champ électromagnétique intense, d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (dans notre cas supérieure à $3,37\text{ eV}$), l'oxyde de zinc émet des photons, c'est ce qu'on appelle la photoluminescence. En pratique différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement. Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [28].

1.3 Les applications du ZnO en couches minces

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

1.3.1 Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables.

La structure de base d'une cellule solaire est donnée par la figure 1.3 :

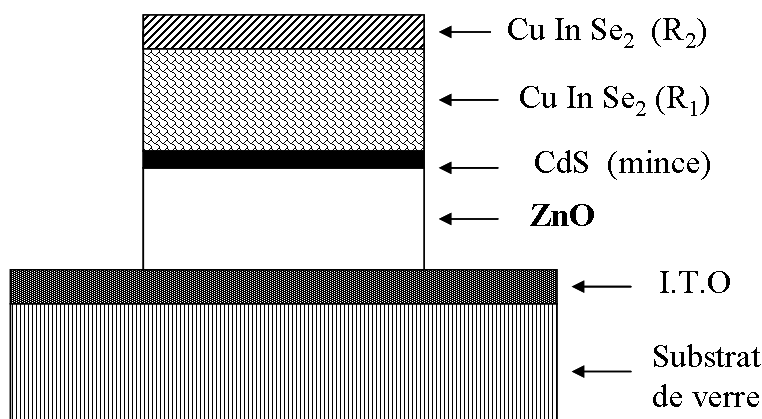


FIG. 1.3 – Coupe d'une photopile solaire

Elle est composée d'un empilement de couches déposées suivant l'ordre suivant :

- Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisée comme contact arrière.

- Ensuite une couche d'oxyde de zinc non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O.

Pour former la jonction, on dépose le CuInSe_2 en deux étapes :

- ◇ Une première couche R_1 de grande résistivité ($\rho = 10 \Omega.cm$; $e = 1$ à $1,5 \mu\text{m}$) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS.

- ◇ Une deuxième couche R_2 de faible résistivité ($\rho = 10^{-1} \Omega.cm$; $e = 0,8$ à $1 \mu\text{m}$) permettant la prise de contact.

Par rapport à la photopile type $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$, l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que :

- Le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380 nm et 520 nm jusqu'au CuInSe_2 alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais.
- Il réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme :
 - les réflexions optiques,
 - l'absorption optique non désirée dans la couche frontale,
 - l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante,
 - la collecte incomplète des porteurs minoritaires.

Pour y remédier, il faudrait :

- améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma,
- réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe_2 ,
- utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant,
- améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs (par exemple : BSF : champ de surface arrière) pour les porteurs minoritaires, ce qui devrait augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

1.3.2 Applications optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort de recherche important a été développé dans les domaines des applications des semiconducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique.

Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité.

1.3.3 Optoélectronique dans les hétérostructures à base du ZnO

Le formidable essor des filières industrielles basées sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron : sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs.

Un effort important de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'objectif est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin pour l'intégration ultime conduisant à l'ordinateur quantique. Les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application.

Les prédictions théoriques les plus récentes montrent que des alliages semi-magnétiques à base de ZnO pourraient être ferromagnétiques à température ambiante. Ce résultat, s'il était observé expérimentalement, ouvrirait ainsi la voie extrêmement prometteuse de l'injection de courants de spin polarisés dans des hétérostructures semi-conductrices non-magnétiques.

1.4 L'optique non linéaire et le ZnO

De nombreux travaux ont été réalisés ces dernières années à propos de l'étude des propriétés optiques non linéaires sur le matériau d'oxyde de zinc sous différentes formes, cristal, poudre et couches minces, par exemple l'absorption à deux photons et le processus non linéaire induit par des porteurs des charges excités [29, 30]. Récemment, la dynamique ultra-rapide de porteurs dans les couches minces nanostructurés de ZnO [31, 32], et d'énorme réfraction et absorption non linéaire ont été observées [33]. Les dispositifs tout-optiques ultra-rapides de commutateurs optiques sont la composante clé pour la prochaine génération des réseaux optiques à large bande. L'exécution de tels dispositifs exige des matériaux avec moins de pertes linéaires et non linéaires, des non-linéarités de type Kerr élevées et un temps de réponse de quelques picosecondes. Pour rechercher les matériaux qui répondent aux exigences ci-dessus, on a suggéré de viser les semi-conducteurs ayant une énergie de bande interdite qui doit être largement supérieure (au moins a deux fois) à celle d'excitation (par exemple $E_g > 2E_{photon}$).

Plusieurs travaux ont été publiés ces dernières années concernant les propriétés optiques non linéaires sur des matériaux à base de ZnO. Le tableau 1.2 montre les différents auteurs qui ont contribué à cette recherche. Les différents modèles utilisés pour les mesures des non-linéarités sont donnés dans les références [34, 35, 36].

Films de ZnO	Année	Préparation	Technique	$\chi^{(3)}$ [esu]
R. Adair et al. [37]	1989	Crystals	Z-Scan	0.12×10^{-12}
G.I. Petrov et al. [38]	2003	PLD	THG	1.20×10^{-12}
C.Y. Liu et al. [39]	2004	MOCVD	THG	3.77×10^{-12}
A. Zappettini et al. [40]	2004	Crystals	THG	2.20×10^{-12}
V. Narayanan et al. [41]	2005	PLD	THG	9.56×10^{-12}
L. Castaneda et al. [42]	2006	Spray	THG	0.72×10^{-12}

TAB. 1.2 – Comparaison du travail effectué par de nombreux auteurs comprenant les valeurs de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$ pour les couches minces de ZnO préparées avec différentes méthodes

Dans notre travail, on présente les non-linéarités du second et du troisième ordre [39, 43] des couches minces de ZnO dopées et non dopées.

A notre connaissance, il y a peu de travaux qui présentent les mesures des non-linéarités optiques comme la génération du second et troisième harmonique pour les couches de ZnO élaborées différemment. Petrov *et al.* [38] a reporté la génération du troisième harmonique dans les couches minces de ZnO déposées sur substrat de silice, et préparés par dépôt laser (PLD) avec une longueur d'onde fondamentale de $1,2 - 1,3 \mu\text{m}$. Zappettini *et al.* [40] a montré la dépendance de la longueur d'onde aux non-linéarités du troisième ordre pour les cristaux d'oxyde de zinc hydrothermique. Liu *et al.* [39] a présenté les mesures de génération du troisième harmonique pour des couches minces de ZnO préparées par la technique d'évaporation moléculaire chimique (MOCVD). Il a trouvé une valeur supérieure de $\chi^{(3)}$ dans les couches minces de ZnO par rapport à celle dans les cristaux. Narayanan *et al.* [41] a mesuré la génération du troisième harmonique pour les couches minces de ZnO préparées par dépôt laser. Il a obtenu une valeur de $\chi^{(3)} = 9,56 \times 10^{-12}$ [esu], qui est largement plus grande que celles trouvées par les autres auteurs. Dans le dernier travail publié par Castaneda *et al.* [42], les mesures des propriétés optiques pour les couches minces d'oxyde de zinc dopées au fluor, préparées par la méthode de pulvérisation chimique *Spray*, il a trouvé une valeur de $\chi^{(3)} = 0,72 \times 10^{-12}$ [esu] qui est la plus petite des résultats déjà obtenus. Au cours de son travail, il a réchauffé ses échantillons pour obtenir un maximum d'efficacité qui n'était pas nécessaire pour notre travail, et malgré ça on obtient de bons résultats qui sont largement supérieurs. On a conclu que les intensités d'harmoniques ou les propriétés optiques non linéaires des couches d'oxyde de zinc non dopées et dopées, sont fortement reliées à la structure et à la qualité cristalline des couches minces.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique générale sur l'oxyde de zinc (ZnO) a été élaborée. Une présentation de ses propriétés structurales, électriques et optiques a été développée afin de mieux comprendre les phénomènes d'interaction lumière-matière. Quelques domaines d'applications de l'oxyde de zinc ont été exposés telles que : les cellules solaires, les détecteurs de gaz, les diodes luminescentes...

Chapitre 2

Phénomènes d'optique non linéaire

2.1 Historique

Si on irradie un volume d'atomes ou de molécules par une onde électromagnétique dont le champ électrique est non négligeable devant le champ électrique atomique (de l'ordre de 10^{10} V/m), le milieu matériel interagit avec le champ exciteur de telle sorte que l'onde électromagnétique diffusée se modifie : cette modification ne respecte plus les principes de proportionnalité et de superposition. On rentre dans le domaine des interactions non linéaires. Les effets non linéaires en électricité et magnétisme sont connus (la saturation magnétique dans les matériaux ferro-magnétiques, la décharge électrique dans les gaz, ...).

Avec l'avènement du laser offrant un faisceau cohérent et des champs \vec{E} de fortes amplitudes, l'optique s'est considérablement renouvelée. Les études de l'interaction lumière-matière prennent un grand essor. Il est convenu maintenant que l'optique non linéaire a vu le jour à la date de publication de l'article de Franken et al. en 1961 concernant l'observation de la génération du second harmonique optique. Dès lors, les découvertes en optique non linéaire se multiplient. La technologie du laser en tir partie en s'améliorant de plus en plus. Actuellement, les champs d'investigation et ceux des applications de l'optique non linéaire sont extrêmement vastes. Ils touchent presque tous les domaines d'optique non linéaire comme par exemple, la propagation non linéaire, les diffusions stimulées, les phénomènes d'absorption multi-photonique. On note également des apports importants dans l'étude de la structure de la matière (spectroscopie non linéaire), dans la conception et la synthèse des matériaux (recherche de nouveaux matériaux), dans la technologie des lasers à grandes puissances, les domaines de l'énergie, de la communication, l'imagerie, la

médecine, etc.

L'optique non linéaire est aujourd'hui, 46 ans après sa découverte et 26 ans après le prix Nobel de son père spirituel, Nicholas Bloembergen en 1981¹, un domaine toujours aussi vivant. Le champ de ses applications est aussi large que la diversité de ses phénomènes, et ses répercussions sont aussi grandes en recherche fondamentale que dans le monde industriel. Les effets non linéaires sont à la base même du fonctionnement des lasers. La génération d'harmoniques, l'amplification paramétrique, la diffusion Raman stimulée ont étendu le domaine des sources cohérentes de l'infrarouge à l'ultraviolet. La spectroscopie non linéaire a permis des avancées considérables dans des domaines aussi variés que la métrologie ou le diagnostic des flammes. Les absorbants et gains saturables jouent un rôle essentiel dans la génération d'impulsions lasers ultra-courtes, qui permettent aujourd'hui d'effectuer des mesures résolues en temps à l'échelle de la femtoseconde, offrant ainsi de nouvelles perspectives dans des domaines tels que la biophotonique, la science des matériaux ou la cinétique chimique. La bistabilité optique laisse entrevoir la possibilité de réaliser des transistors voire des ordinateurs entièrement optiques.

2.2 Aspects théoriques sur les non-linéarités optiques

2.2.1 Introduction

L'optique non linéaire (ONL) recouvre l'ensemble des phénomènes résultant de l'interaction lumière-matière qui dépendent de l'intensité de la lumière incidente. Bien que l'observation de tels phénomènes soit antérieure à l'apparition des lasers, l'avènement de ces sources cohérentes, puissantes et directives a permis de faire de l'optique non linéaire le domaine complexe de spécialisation qu'elle est devenue aujourd'hui. En effet, l'intensité de l'onde électromagnétique dans les lasers est suffisamment importante pour que l'approximation linéaire ne soit plus valable. Dans ces conditions, le rayonnement laser ne fait que révéler des propriétés optiques inaccessibles jusque là avec les sources lumineuses incohérentes classiques. L'interaction de telle lumière avec les matériaux peut modifier leurs propriétés. Elle permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là même, le changement de la fréquence, de la phase et de la polarisation de la lumière incidente.

¹http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1981/bloembergen-autobio.html

En optique, l'origine des effets non linéaires réside dans une forte interaction entre l'onde lumineuse et le matériau qu'elle traverse. L'application d'un champ électrique sur un milieu matériel produit un déplacement des orbites électroniques des atomes par rapport aux noyaux, on dit que le milieu se polarise. Lorsque l'ordre de grandeur du champ électrique appliqué est très faible devant les champs électriques atomiques, la polarisation du milieu est proportionnelle au champ électrique et la constante de proportionnalité caractérise le milieu, elle est appelée susceptibilité diélectrique ou encore susceptibilité linéaire du premier ordre : (dans le système d'unités de Gauss.)

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

Par contre, lorsque le champ électrique appliqué est supérieur ou même comparable aux champs électriques atomiques on ne peut plus négliger les effets de l'optique non linéaire, conséquence de la forte interaction du champ avec le milieu. La réponse du milieu à une telle excitation se développe alors en série de puissance du champ électrique soit (dans le système d'unités de Gauss) :

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots + \chi^{(n)} \vec{E}^n \quad (2.2)$$

Les coefficients $\chi^{(n)}$ sont des susceptibilités complexes et des tenseurs de rang $n+1$.

-> La susceptibilité d'ordre 1, $\chi^{(1)}$, est associée aux propriétés optiques linéaires. Les parties réelle et imaginaire sont respectivement liées à l'indice de réfraction linéaire n_0 et à l'absorption linéaire du matériaux.

-> La susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, décrit la nonlinéarité quadratique. $\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang 3 qui n'induit aucune polarisation quadratique dans les matériaux isotropes optiquement. La polarisation d'ordre 2 est à l'origine des processus du second ordre comme par exemple la génération de la somme de fréquences, la génération du second harmonique, la génération de la différence de fréquences, la rectification optique, l'amplification paramétrique, l'effet Pokels, etc.

-> La susceptibilité d'ordre 3, $\chi^{(3)}$, décrit la nonlinéarité cubique dont la partie réelle est liée à l'indice de réfraction non linéaire n_2 et la partie imaginaire est reliée à l'absorption à deux photons β . Les principaux processus liés à la polarisation non linéaire d'ordre 3 sont : la génération du troisième harmonique, l'effet Kerr optique, les diffusions Raman

et Brillouin stimulées, l'absorption à deux photons, le mélange à quatre ondes dégénéré.

Il existe ensuite des effets aux ordres supérieurs qu'on peut les faire apparaître en supprimant les polarisations d'ordres inférieurs.

2.2.2 Equation de propagation

En théorie classique, l'onde électromagnétique caractérisée par le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{H} . Son interaction avec la matière se traduit par les vecteurs de déplacement électrique \vec{D} et l'induction magnétique \vec{B} . Les vecteurs \vec{E} , \vec{H} , \vec{D} et \vec{B} vérifient, dans un milieu matériel quelconque et en unités MKS², les équations dites de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad (2.4)$$

et les relations :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.5)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.6)$$

où \vec{J} est la densité des courants et ρ la densité de charge. L'interaction avec le milieu matériel se traduit par les relations constitutives suivantes :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \vec{E} \quad (2.7)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu \vec{H} \quad (2.8)$$

\vec{P} est le vecteur de polarisation induite par l'onde électromagnétique dans le milieu et \vec{M} le vecteur de magnétisation. Les tenseurs ε et μ correspondent respectivement à la permittivité et à la perméabilité du milieu. En régime linéaire, ces tenseurs sont indépendants des champs \vec{E} et \vec{H} . Dans le cas non linéaire, ils deviennent des fonctionnels : $\varepsilon =$

²MKS : système international d'unité : Mètre, Kilogramme, Seconde

$\varepsilon(\mathbf{E}, t)$ et $\mu = \mu(H, t)$.

Dans le cas d'un milieu diélectrique non magnétique (les semi-conducteurs par exemple), on peut écrire :

$$\vec{M} = \vec{0}, \rho = 0, \vec{J} = \vec{0} \quad (2.9)$$

Selon ces hypothèses (milieu linéaire homogène, isotrope, électriquement neutre et non magnétique) la propagation de la lumière à travers ce milieu matériel est décrite par l'équation de propagation (Eq. 2.10). A partir des équations de Maxwell (2.3-2.6) on peut en déduire l'équation de propagation linéaire ou non linéaire standard :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.10)$$

L'origine des effets non linéaires réside dans une forte interaction entre l'onde lumineuse et le matériau qu'elle traverse. L'onde lumineuse, par l'intermédiaire du champ électrique oscillant qui lui est associé, met en vibration les électrons des couches externes des atomes ou molécules du milieu traversé, modifiant ainsi la distribution des charges électriques positives et négatives dans la molécule. Le décalage entre les charges positives et négatives, quantifié par le moment dipolaire (ou polarisation), dépend du champ électrique incident de façon non linéaire.

La relation entre le champ électrique \vec{E} et le vecteur de polarisation :

$$\vec{P}^L(t) = \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (2.11)$$

est la première approximation qui reste valable quand l'amplitude du champ extérieur $\vec{E}(t)$ est faible devant la valeur du champ interne \vec{E}_0 qui est responsable de la liaison de l'électron avec l'atome ou le milieu.

Pour l'atome d'hydrogène et pour les milieux continus : $|\vec{E}_0| \approx 10^9 \text{ V/cm}$. Dans le cas des semi-conducteurs : $|\vec{E}_0| \approx 10^7 \text{ V/cm}$.

Lorsque l'intensité du champ créée par le laser n'est plus négligeable devant le champ électrique atomique, à l'expression 2.11 de la polarisation, on doit ajouter les termes d'ordres supérieurs du développement de Taylor de la relation $\vec{P}(r, t) = F(\vec{E}(r, t))$.

Dans ce cas, la description de la polarisation est donnée par :

$$\vec{P}(r, t) = \vec{P}^L(r, t) + \vec{P}^{(2)}(r, t) + \vec{P}^{(3)}(r, t) + \dots = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots \quad (2.12)$$

Par conséquent, on peut écrire :

$$\vec{P}(r, t) = \vec{P}^L(r, t) + \vec{P}^{NL}(r, t) \quad (2.13)$$

où \vec{P}^L est la partie de \vec{P} qui dépend linéairement du champ \vec{E} . De la même manière, on peut décomposer le champ de déplacement électrique \vec{D} en une partie linéaire et une autre non linéaire : $\vec{D} = \vec{D}^L + 4\pi\vec{P}^{NL}$ où la partie linéaire est donnée par : $\vec{D}^L = \vec{E} + 4\pi\vec{P}^L$.

En tenant compte de ceci, l'équation d'onde devient :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}^L}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.14)$$

En considérant $\vec{D}^L = \varepsilon^{(1)}\vec{E}$, on obtient l'équation de propagation non linéaire

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{\varepsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}^L}{\partial t^2} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.15)$$

On peut interpréter cette équation comme une équation d'onde non homogène dans laquelle la variation de polarisation \vec{P}^{NL} actionne le champ \vec{E} . Cette équation exprime le fait que, quand $\frac{\delta^2 \vec{P}}{\delta t^2}$ est non nulle, les charges se mettent à vibrer sous l'effet de la variation du champ extérieur. En vibrant, les charges électriques émettent également une radiation électromagnétique.

Entre les termes des différents ordres de la polarisation, la relation suivante est vérifiée :

$$|\vec{P}^{(n)}| \gg |\vec{P}^{(n+1)}|$$

L'apparition des polarisations d'ordres supérieurs dépend essentiellement des propriétés de symétrie du milieu. Par exemple, la polarisation du deuxième ordre, peut se produire seulement dans les milieux non centro-symétriques. En outre, la réponse du troisième ordre décrite par $\chi^{(3)}$, peut se manifester dans les milieux centro-symétriques et non centro-symétriques. La polarisation est la clé de toute description des phénomènes de l'optique non linéaire car la variation de polarisation au cours du temps est la source de nouvelles composantes du champ électromagnétique.

2.2.3 La polarisation non linéaire

Lorsque le champ électrique appliqué est de l'ordre de grandeur du champ électrique Coulombien qui règne entre les noyaux et les électrons, la polarisation d'un solide s'écrit :

$$\vec{P} = \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (2.16)$$

Pour les matériaux centro-symétriques, la susceptibilité optique non linéaire d'ordre deux $\chi^{(2)}$ est nulle. Cela met en exergue les phénomènes liés à la polarisation du troisième ordre. Dans notre travail, on s'intéressera plus particulièrement aux non-linéarités optiques du troisième ordre.

Considérons la contribution du troisième ordre à la polarisation non linéaire :

$$\vec{P}^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \vec{E}^3 \quad (2.17)$$

Dans le cas général, où le champ \vec{E}^3 comporte différentes fréquences, l'expression de $\vec{P}^{(t)}$ devient complexe. On considère alors deux cas de figure :

-> Le cas simple où le champ appliqué est monochromatique et donné par :

$$\vec{E}(t) = E \cdot \cos(\omega t) \vec{e}_z$$

Puisque nous avons : $\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t)$, (linéarisation), on peut alors écrire :

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} \vec{E}_0^{(3)} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} \vec{E}_0^{(3)} \cos(\omega t) \quad (2.18)$$

Le premier terme décrit une réponse à la fréquence 3ω correspondant à la génération de la troisième harmonique, et le second terme décrit une contribution non linéaire de la polarisation à la fréquence du champ incident qui correspond à la dépendance en intensité de l'indice de réfraction.

-> Le cas le plus général où le champ incident est composé de trois composantes :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \vec{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c \quad (2.19)$$

où c.c. désigne le complexe conjugué du champ résultant.

Comme $\vec{P}^{(3)} = \chi^{(3)} \vec{E}^{(3)}$, le calcul de $\vec{E}^{(3)}$ donne un résultat comprenant 44 composantes à différentes fréquences. De manière explicite, les fréquences partiels générées sont :

$$\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), (\omega_1 - \omega_2 + \omega_3), (-\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1), (2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_3 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2).$$

Ainsi on peut représenter la polarisation non linéaire sous la forme :

$$\vec{P}(t) = \sum_{i=1}^n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (2.20)$$

où les amplitudes complexes $P(\omega_n)$ pour les fréquences positives s'écrivent :

$$\begin{aligned} P(\omega_1) &= \chi^{(3)}(3E_1E_1^* + 6E_2E_2^* + 6E_3E_3^*)E_1 & P(2\omega_1 + \omega_3) &= 3\chi^{(3)}E_1^2E_3 \\ P(\omega_2) &= \chi^{(3)}(3E_1E_1^* + 3E_2E_2^* + 6E_3E_3^*)E_2 & P(2\omega_2 + \omega_1) &= 3\chi^{(3)}E_2^2E_1 \\ P(\omega_3) &= \chi^{(3)}(3E_1E_1^* + 6E_2E_2^* + 3E_3E_3^*)E_3 & P(2\omega_2 + \omega_3) &= 3\chi^{(3)}E_2^2E_3 \\ P(3\omega_1) &= \chi^{(3)}E_1^3 & P(2\omega_3 + \omega_1) &= 3\chi^{(3)}E_3^2E_1 \\ P(3\omega_2) &= \chi^{(3)}E_2^3 & P(2\omega_3 + \omega_2) &= 3\chi^{(3)}E_3^2E_2 \\ P(3\omega_3) &= \chi^{(3)}E_3^3 & P(2\omega_1 - \omega_2) &= 3\chi^{(3)}E_1^2E_2^* \\ P(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) &= 6\chi^{(3)}E_1E_2E_3 & P(2\omega_1 - \omega_3) &= 3\chi^{(3)}E_1^2E_3^* \\ P(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) &= 6\chi^{(3)}E_1E_2E_3^* & P(2\omega_2 - \omega_1) &= 3\chi^{(3)}E_2^2E_1^* \\ P(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3) &= 6\chi^{(3)}E_1E_2^*E_3 & P(2\omega_2 - \omega_3) &= 3\chi^{(3)}E_2^2E_3^* \\ P(\omega_2 - \omega_1 + \omega_3) &= 6\chi^{(3)}E_1^*E_2E_3 & P(2\omega_3 - \omega_1) &= 3\chi^{(3)}E_3^2E_1^* \\ P(2\omega_1 + \omega_2) &= 3\chi^{(3)}E_1^2E_2 & P(2\omega_3 - \omega_2) &= 3\chi^{(3)}E_3^2E_2^* \end{aligned}$$

Dans chaque cas, l'argument de $P(\omega_n)$ est égal à la somme des fréquences associées aux amplitudes des champs apparaissant dans le membre de droite de l'équation. Si nous adoptons la convention de la fréquence négative, elle sera associée au complexe conjugué de l'amplitude du champ correspondant.

Les coefficients 1, 3, 6 sont dus au nombre de permutations des champs qui contribuent à ce terme et sont nommés facteur de dégénérescence. Ce système d'équations de forme de polarisation non linéaire est très instructif car il décrit les différents processus intervenant dans le mélange d'ondes.

Un exemple possible de deux de ces processus est illustré dans la figure 2.1.

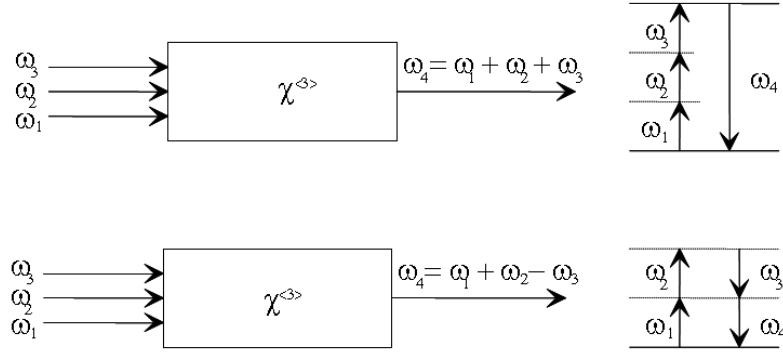


FIG. 2.1 – Description photonique

Elle représente deux descriptions photoniques de processus qui peuvent avoir lieu quand les trois ondes incidentes interagissent dans un milieu caractérisé par $\chi^{(3)}$.

En résumé, la susceptibilité d'ordre trois est un tenseur du d'ordre 4 reliant la polarisation non linéaire du troisième ordre aux champs appliqués et dépendant de leurs fréquences. Les composantes spatiales de la polarisation peuvent s'exprimer de la façon suivante :

$$P_i(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) = D\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \omega_1, \omega_2, \omega_3)E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)E_l(\omega_3) \quad (2.21)$$

où les indices i, j, k, l peuvent prendre les valeurs x, y, z et D représente le facteur de dégénérescence. La polarisation non linéaire d'ordre trois, correspondant dans ce cas à la somme des pulsations $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$, se traduit par un terme source dans l'équation de propagation et génère une onde à la fréquence ω_4 .

Comme nous l'avons déjà montré dans l'introduction, $\chi^{(3)}$ est un tenseur de rang 4. Il possède donc au total $3^4 = 81$ composantes. Déterminer la susceptibilité non linéaire d'un milieu revient à déterminer tous les éléments du tenseur.

Il faut donc chercher à réduire le nombre de composantes en déterminant les composantes non nulles et indépendantes. Ceci se fait en étudiant la symétrie de la propriété physique en question. Il existe des symétries naturelles liées au rôle symétrique des champs incidents dans la génération de la quatrième onde et des symétries conditionnelles lorsque

$$\begin{aligned}
 \chi_{yyzz} &= \chi_{zzyy} = \chi_{zzxx} = \chi_{xxzz} = \chi_{xxyy} = \chi_{yyxx} \\
 \chi_{yzzy} &= \chi_{zyzy} = \chi_{zxzx} = \chi_{xzxz} = \chi_{xyxy} = \chi_{yxxy} \\
 \chi_{yzyz} &= \chi_{zyyz} = \chi_{zxzx} = \chi_{xzxz} = \chi_{xyyx} = \chi_{yxyx} \\
 \chi_{xxxx} &= \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz} = \chi_{xxyy} + \chi_{xyxy} + \chi_{xyyx}
 \end{aligned}$$

TAB. 2.1 – Symétrie de Kleinman

le processus étudié est non résonnant (tenseur totalement symétrique) connues sous le nom de règle de *Kleinman* (voir Tableau 2.1). Avec ces symétries le tenseur ne possède plus que 15 composantes indépendantes. De plus, il existe un autre type de symétrie lié au groupe de symétrie auquel appartient le milieu. Enfin, on peut dire que les effets locaux essentiels contribuant aux non-linéarités dans les matériaux isotropes soumis à de courtes impulsions laser sont les déformations des nuages électroniques et les mouvements moléculaires (vibrations, rotations, ...).

Dans le cadre de ce projet, on se limitera à l'étude de milieux considérés isotropes (toutes les directions sont équivalentes) dans des processus non résonnants (symétrie de Kleinman)[44].

En outre, dans l'expression générale $P_i^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l$, la composante $\chi_{ijkl}^{(3)}$ est par nature symétrique par rapport aux indices j, k et l puisque les composantes E_j , E_k et E_l du champ électrique jouent un rôle parfaitement symétrique dans le cadre d'un phénomène de génération de la quatrième onde.

Toutes ces propriétés de symétrie permettent de réduire le nombre de composantes du tenseur $\chi^{(3)}$. On a donc au total 21 composantes non nulles dont trois seulement sont indépendantes, Il suffit donc de déterminer les composantes χ_{xxyy} , χ_{xyxy} , et χ_{xyyx} du tenseur.

Dans les relations du tableau 2.1, les indices x, y, z désignent les composantes du tenseur dans la référence liée au système cristallin. Pour savoir quel type de phénomène non linéaire peut intervenir dans nos expériences sur les semi-conducteurs, il est nécessaire de récapituler, par un bref aperçu, les différents phénomènes non linéaires du 3^{me} ordre.

2.2.4 Aspects physiques du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre trois

Les effets non linéaires du troisième ordre qui nous intéressent sont caractérisés par la susceptibilité du troisième ordre qui est une grandeur complexe :

-> La partie réelle $\chi'^{(3)}$ est responsable de la variation nonlinéaire de l'indice de réfraction tandis que la partie imaginaire $\chi''^{(3)}$ donne lieu aux phénomènes d'absorption non linéaire et aux diffusions stimulées (diffusion Raman et Brillouin). Le signe de $\chi'^{(3)}$ est lié à la nature microscopique des non-linéarités optiques.

-> La valeur de la susceptibilité $\chi^{(3)}$ dépend des fréquences des ondes en interaction. Ainsi en mesurant par exemple $\chi^{(3)}(3\omega, \omega, \omega, \omega)$ par la génération du troisième harmonique et $\chi^{(3)}(3\omega, \omega, -\omega, \omega)$ par mélange quatre ondes dégénéré on obtient deux valeurs différentes à cause des effets de dispersion.

L'interaction entre une onde lumineuse intense et le milieu peut avoir divers effets selon la durée de l'interaction et le temps de réponse des divers phénomènes qui peuvent se produire à la suite de cette interaction. Par exemple, on peut négliger les effets électrostrictifs ou thermiques lorsque la durée de l'impulsion est supérieure à un seuil. Lorsque les sources utilisées émettent des fréquences situées loin des résonances électroniques ou vibrationnelles du milieu (approximation de Born-Oppenheimer), les mouvements des électrons et des noyaux peuvent alors être séparés et on retrouve alors ces deux contributions dans l'expression du tenseur de susceptibilité.

Nous pouvons noter que la polarisation non linéaire peut s'écrire de deux manières selon l'échelle (macroscopique ou microscopique) considérée :

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots + \chi^{(n)}\vec{E}^n \quad (2.22)$$

$$\vec{P} = \rho \left(\chi_{mic}^{(1)}\vec{E}_{loc} + \chi_{mic}^{(2)}\vec{E}_{loc}^2 + \chi_{mic}^{(3)}\vec{E}_{loc}^3 + \dots + \chi^{(n)}\vec{E}_{loc}^n \right) \quad (2.23)$$

où ρ représente la densité volumique des particules et \vec{E}_{loc} le champ local intervenant au niveau de la particule microscopique.

On donne par la suite quelques exemples des effets non linéaires d'ordre 3 qui apparaissent lors d'une interaction entre un faisceau de forte intensité et la matière.

2.3 Les phénomènes non linéaires et leurs applications

On peut résumer les principaux phénomènes non linéaires du troisième ordre dans ce qui suit : [45, 46, 47, 48]

– L'effet Kerr optique

L'effet Kerr optique [49, 50], entraînant l'auto-focalisation ou l'auto-défocalisation liées au changement d'indice de réfraction du milieu étudié, est décrit par la partie réelle du tenseur de susceptibilité $Re [\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)]$.

L'effet Kerr optique correspond à l'existence dans un matériau d'une susceptibilité non linéaire du troisième ordre dont la partie réelle est non nulle. Dans certains cas le matériau acquiert une polarisation non linéaire sous l'excitation d'une onde électromagnétique intense, qui se traduit par une modification de l'indice de réfraction du matériau du type $n = n_0 + n_2|E^2|$. Le premier terme n_0 est l'indice de réfraction linéaire, le second terme $n_2|E^2|$ apporte une contribution supplémentaire à l'indice d'une quantité proportionnelle à l'intensité du champ électrique de l'onde. Ce processus correspond à l'absorption à deux photons et à l'émission d'un photon de même fréquence (celle du laser incident), de sorte que l'énergie du milieu reste inchangée au cours du processus.

Applications : tout phénomène non linéaire en particulier la conjugaison de phase, la bistabilité optique et les solitons.

– L'effet Kerr électro-optique

Le tenseur mis en jeu est $Re [\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)]$.

Cette effet correspond au couplage d'une onde électromagnétique avec un champ continu (l'effet électro-optique du second ordre). Il produit des variations d'indice de réfraction induites par un champ électrique continu ou de fréquence faible devant les fréquences optiques.

Applications : modulation de la lumière (modulateur électro-optique).

– **La diffusion Raman stimulée (processus à deux photons)**

Le tenseur mis en jeu au cours du processus de diffusion Raman stimulée [51, 52, 53] est : $\chi^{(3)}(3\omega \pm \Omega; \omega, -\omega, \omega \pm \Omega)$.

Le principe du processus Raman stimulé est schématisé sur la Figure 2.2. C'est un processus à deux photons dans lequel un photon incident d'énergie $\hbar\omega$ est absorbé et un photon d'énergie $\hbar\omega_s$ est émis alors que le milieu subit une transition de l'état $|a\rangle$ vers l'état $|b\rangle$. Ce niveau d'énergie correspond à l'état rotationnel ou vibrationnel. La conservation de l'énergie implique que $\hbar(\omega - \omega_s) = E_b - E_a = \hbar\omega_{ba}$; ω_{ba} dépend du milieu considéré. La diffusion stimulée Raman Stokes correspond à $\omega_{ba} > 0$ et la diffusion stimulée Raman anti-Stokes à $\omega_{ba} < 0$. Par ce procédé, on peut générer à partir d'une onde à la fréquence angulaire ω , deux ondes de fréquences $\omega \pm |\omega_{ba}|$.

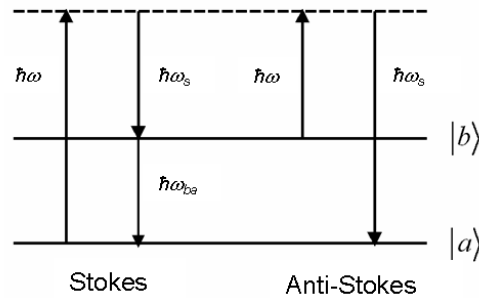


FIG. 2.2 – Description énergétique de l'effet Raman

Applications : amplificateurs et laser Raman, diagnostic laser.

– **La diffusion stimulée Brillouin (processus acousto-optique)**

Le tenseur mis en jeu au cours du processus de la diffusion Brillouin stimulée [54, 55] est : $\chi^{(3)}(3\omega \pm \Omega; \omega, -\omega, \omega \pm \Omega)$. La diffusion stimulée Brillouin est la diffusion de la lumière par une onde acoustique, c'est-à-dire par une onde de pression (et donc de densité) se propageant dans le milieu. Elle se manifeste généralement sur le spectre de transmission de l'onde sonde sous la forme de deux résonances de forme Lo-

rentzienne centrées en $\pm\Omega$ (fréquence de l'onde acoustique). C'est un processus de couplage paramétrique entre une onde optique et une onde acoustique.

Applications : amplificateurs et laser Brillouin.

– **L'absorption à deux photons**

La partie imaginaire du tenseur de susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}$ mis en jeu est :
 $Im [\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)]$.

L'absorption à deux photons [56, 57] est un processus résonnant à deux photons.

Applications : spectroscopie, fluorescence à 2 photons.

– **La génération du troisième harmonique**

Dans le phénomène de la génération du troisième harmonique [58, 59, 60, 61, 62], le tenseur mis en jeu est noté : $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$.

C'est un processus photonique dans lequel trois photons de pulsation ω sont absorbés pour générer un photon à la pulsation 3ω .

Applications : laser dans le domaine UV proche, conversion de fréquences.

– **Le mélange à quatre ondes dégénéré**

Le tenseur mis en jeu est $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, -\omega)$.

Le mélange quatre ondes dégénéré [63, 64] est un processus de couplage de trois ondes de même fréquence dans une disposition géométrique respectant les conditions de l'accord de phase. Deux faisceaux intenses se propagent dans des directions opposées. La réponse P^{NL} résultante génère une quatrième onde qui est conjuguée en phase, en tout point de l'espace, à la troisième onde dans une direction de propagation opposée. Le nom de *miroir conjugué en phase* est souvent donné aux dispositifs décrivant ce processus.

Application : auto-correction de défauts optiques, caractérisations des non-linéarités optiques.

En peut résumer les différents phénomènes non linéaires dans le tableau récapitulatif suivant :

Phénomène	Tenseur	Applications
Effet Kerr optique	$\text{Re}[\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)]$	Conjugaison de phase
Effet Kerr électro-optique	$\text{Re}[\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)]$	Modulation de la lumière
Diffusion Raman stimulée	$\chi^{(3)}(3\omega \pm \Omega; \omega, -\omega, \omega \pm \Omega)$	Laser Raman
Diffusion stimulée Brillouin	$\chi^{(3)}(3\omega \pm \Omega; \omega, -\omega, \omega \pm \Omega)$	Laser Brillouin
L'absorption à deux photons	$\text{Im}[\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)]$	fluorescence à 2 photons
La génération du troisième harmonique	$\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$	Laser UV
Le mélange à quatre ondes dégénéré	$\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, -\omega)$	carctérisations optiques

2.4 La transmission linéaire et non linéaire

2.4.1 Milieu à absorption linéaire

Soit une onde se propageant le long de l'axe z (Figure 2.3) à travers un milieu homogène de longueur L et subissant une absorption linéaire.

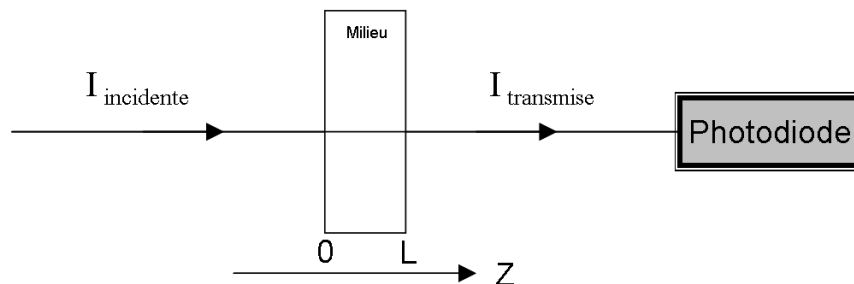


FIG. 2.3 – Schéma de l'absorption linéaire

Cette onde électromagnétique est prise sous la forme suivante :

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = E_i(\vec{r})e^{-i\omega t}\vec{e}_z + c.c. = \vec{A}_i(\vec{r})e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)} + c.c. \quad \text{pour } i = 1, 2, 3 \quad (2.24)$$

Dans le système des unités de Gauss, on a :

$$I = (n_0/2\pi) * |E|^2$$

L'intensité du rayonnement obéit à l'équation (loi de Beer-Lambert) :

$$\frac{dI}{dz} = \alpha I \quad (2.25)$$

où α désigne le coefficient d'absorption linéaire.

La transmission du milieu est donnée par la relation suivante :

$$T = \frac{I(L)}{I(0)} = e^{-\alpha L} \quad (2.26)$$

Pour une longueur donnée L du milieu et lorsque la transmission est constante, le milieu est dit *absorbant linéaire*.

Si $\alpha > 0$, on a une atténuation de l'onde incidente.

Si $\alpha < 0$, on a une amplification de l'onde incidente, qui peut arriver par exemple lorsqu'il y a eu inversion de population par pompage optique.

Si $\alpha = 0$ le matériau est dit transparent à la longueur d'onde donnée λ_0 .

Dans le graphe de l'intensité $I(L)$ en fonction de l'intensité $I(0)$ a l'allure d'une d'équation $y = ax$ où $a = e^{-\alpha LI(0)}$.

2.4.2 Milieu à absorption non linéaire

Soit une onde se propageant le long de l'axe z à travers un milieu de longueur L et qui subit une absorption non linéaire. L'intensité du rayonnement obéit à l'équation [65] :

$$\frac{dI}{dz} = -(\beta I^2) \quad (2.27)$$

où β désigne le coefficient d'absorption non linéaire du milieu lié à la partie imaginaire du $\chi^{(3)}$ par la relation :

$$\beta = 24 \frac{\omega \pi^2}{n^2 c^2} \chi''^{(3)} \quad (2.28)$$

La condition nécessaire pour que l'absorption à deux photons se produise dans les semi-conducteurs à bande interdite est la suivante : l'énergie du photon incidente $h\nu$ doit être inférieure à l'énergie de la bande interdite E_g mais plus grande que la moitié de E_g [56, 66] :

$$E_g/2 < h\nu < E_g \quad (2.29)$$

Dans le cas des semi-conducteurs ZnO étudiés, nous avons $E_g \approx 3,37eV$, donc en utilisant un laser produisant des photons d'énergie $h\nu = 2,3eV$ ($\lambda = 532nm$), la condition 2.29 est vérifiée.

Dans ce cas, la transmission du milieu est donnée par :

$$T = \frac{I(L)}{I(0)} = \frac{1}{\beta L I(0) + 1} \quad (2.30)$$

Cette transmission dépend de l'intensité incidente et le milieu est dit *absorbant non linéaire*. T est une fonction décroissante de $I(0)$. Le graphe théorique de l'intensité à la sortie du milieu en fonction de l'intensité incidente a l'allure de la fonction $y = x/(ax + 1)$, où $a = \beta L$. Le point d'origine ($x=0, y=0$) traduit le fait que pour qu'il y ait absorption il faut la présence d'une onde incidente.

Au fur et à mesure que l'intensité incidente augmente, l'intensité transmise augmente, elle reste cependant inférieure à $I(0)$.

Lorsque l'intensité incidente tend vers l'infini, l'intensité transmise tend vers une limite ($1/\beta L$). En pratique, il est impossible d'appliquer une intensité infinie, cela veut dire qu'au bout d'une certaine valeur de $I(0)$, un phénomène de saturation apparaît.

2.4.3 Milieu à absorption linéaire et absorption non linéaire

En présence de l'absorption linéaire et non linéaire, la variation de l'intensité de l'onde pompée selon l'axe z est donnée par [65, 67, 68] :

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \beta I)I \quad (2.31)$$

où α désigne le coefficient d'absorption linéaire (à un photon), et β le coefficient d'absorption non linéaire (à deux photons).

On a alors :

$$I(L) = \frac{I(0)\alpha \exp(-\alpha L)}{\alpha + \beta I(0)(1 - \exp(-\alpha L))} \quad (2.32)$$

A partir des intensités en $I(0)$ et en $I(L)$, on peut facilement déduire l'expression de la transmission :

$$T = \frac{I(L)}{I(0)} = \frac{\alpha \exp(-\alpha L)}{\alpha + \beta I(0)(1 - \exp(-\alpha L))} \quad (2.33)$$

2.5 Méthodes de mesure des susceptibilités optiques non linéaires

2.5.1 Effet Kerr optique

Considérons une onde plane monochromatique de fréquence ω incidente sur un milieu non linéaire à centre d'inversion ($\chi^{(2)} = 0$). La polarisation induite prend la forme suivante, en se limitant au terme du troisième ordre³ :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) : \vec{E}(\omega) + \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega) : \vec{E}(\omega) \vec{E}^*(\omega) \vec{E}(\omega) + \dots \quad (2.34)$$

Si le milieu est isotrope, on obtient :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 (\chi^{(1)}(\omega) + \chi^{(3)}(\omega) |\vec{E}(\omega)|^2) \vec{E}(\omega) = \varepsilon_0 (\chi^{(1)}(\omega) + \frac{2\chi^{(3)}}{n_0 c \varepsilon_0} I(\omega)) \vec{E}(\omega) \quad (2.35)$$

Ce qui permet de définir un indice effectif :

³les équations abordées dans ce paragraphe sont données dans le système International d'unités SI.

$n^2 - 1 = \chi^{(1)} + \frac{2\chi^{(3)}}{n_0 c \varepsilon_0} I(\omega)$ avec

$$\chi^{(1)} = n_0^2 - 1; n \simeq n_0 + \frac{\chi^{(3)}}{n_0^2 c \varepsilon_0} I(\omega) \quad (2.36)$$

Après avoir effectué un développement limité : $n = n_0 + n_2 I$.

On appelle n_2 *l'indice non linéaire*. Cette relation montre que l'action du faisceau laser sur le milieu peut être décrite par une variation d'indice photoinduite : c'est l'effet Kerr optique. Si $\chi^{(3)} > 0$ est positif, l'indice de réfraction croît avec l'intensité au centre du faisceau, où l'intensité est maximale. Vers les extrémités du faisceau, l'indice décroît. Dans un milieu rendu non homogène par la présence d'un champ extérieure, les rayons lumineux sont des courbes dont la partie convexe est orientée vers les régions d'indice plus faible. Donc par la suite, les régions périphériques du faisceau laser deviennent courbées et se rapprochent de l'axe. Ce phénomène est connu sous le nom d'auto-focalisation. Dans ce cas le milieu joue le rôle d'une lentille convergente.

Inversement, si $\chi^{(3)} < 0$, l'indice de réfraction décroît avec l'intensité, et c'est le phénomène d'auto-défocalisation qui se produit (Lentille divergente).

L'effet Kerr optique entraîne une propagation plus lente de la lumière de forte intensité (lorsque n augmente). Selon le temps de réponse, les origines physiques de l'indice non linéaire peuvent être différentes :

- déformation du nuage électronique (effet Kerr électronique) : $\tau \approx 10^{-15} s$.
- orientation des molécules (effet Kerr d'orientation) : $\tau \approx 10^{-12} - 10^{-11} s$
- électrostriction : $\tau \approx 10^{-6} s$
- variation de la température induite par absorption (effet Kerr thermique) : $\tau \approx 10^{-1} s$

2.5.2 Méthode Z-scan

La méthode Z-Scan [69, 70, 71] est une technique permettant de mesurer la valeur et le signe du coefficient non linéaire de réfraction n_2 , et simultanément de déterminer le coefficient d'absorption non linéaire β . A partir de ces mesures on peut remonter à la susceptibilité non linéaire du milieu. Cette méthode consiste à mesurer la transmittivité d'un

milieu non linéaire à travers un diaphragme en fonction de la position z de l'échantillon par rapport au plan focal de la lentille :

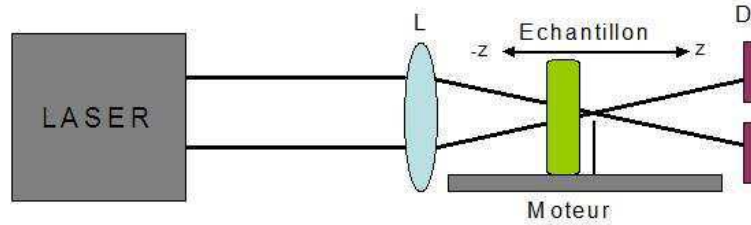


FIG. 2.4 – Montage expérimental de la technique Z-Scan L : lentille convergente, $[-z, z]$: intervalle de déplacement de l'échantillon, D : diaphragme

L'effet non linéaire dépend de l'intensité du faisceau, donc de la position de l'échantillon par rapport au foyer de la lentille. On mesure la variation d'intensité induite sur le faisceau en fonction de la position de l'échantillon par rapport à l'axe z . Le graphe de la transmittivité en fonction de la position de l'échantillon nous donne soit une convergence "sommet-vallée", lorsque le milieu se comporte comme une lentille divergente ($n_2 < 0$), soit une configuration "vallée-sommet", lorsque le milieu se comporte comme une lentille convergente ($n_2 > 0$).

La méthode Z-Scan réalisée sans diaphragme permet de déduire le coefficient d'absorption non linéaire β ; Par la suite, on détermine n_2 puis les parties réelle et imaginaire du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$.

2.5.3 Mélange quatre ondes dégénéré

Le mélange quatre onde dégénéré (en anglais : Degenerate Four Wave Mixing : DFWM) [64, 72, 73] est un processus permettant de mesurer la susceptibilité $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$. Il est dégénéré dans le sens où toutes les ondes qui interagissent dans le milieu non linéaire sont à la même fréquence ω , (Fig.2.5).

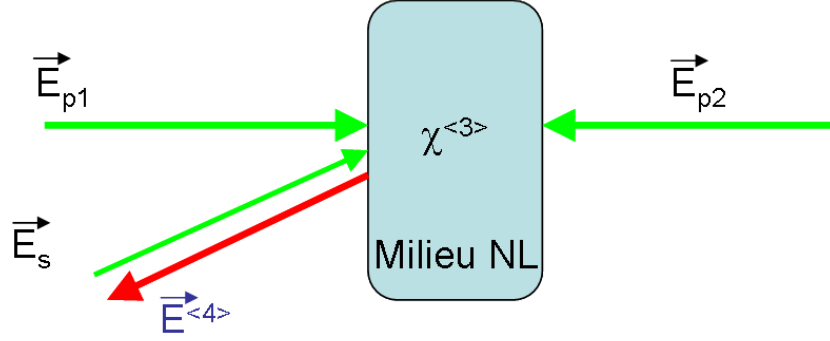


FIG. 2.5 – Montage expérimental du mélange quatre ondes dégénéré

Cette technique consiste à faire interagir deux pompes \vec{E}_{p1} et \vec{E}_{p2} , ainsi qu'une onde signal \vec{E}_s dans un milieu non linéaire. Il résulte de cette interaction une polarisation non linéaire à la fréquence ω de la forme :

$$P^{(3)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega, \omega, -\omega, \omega) A_{p1} A_{p2} A_s^* e^{-i\vec{k}_s \cdot \vec{r}} \quad (2.37)$$

Cette polarisation non linéaire va rayonner un champ dans la direction $-\vec{k}_s$ opposée à la troisième onde qui sera le conjugué en phase de l'onde signal \vec{E}_s . Il est à noter que le mélange quatre ondes est une technique dans laquelle la condition d'adaptation de phase est réalisée automatiquement.

Par définition on appelle *conjugaison de phase* [63, 73], la technique permettant de générer une onde dont l'amplitude est le complexe conjugué d'une onde électromagnétique donnée.

Considérons un champ électromagnétique de la forme :

$$\vec{E}_p(\vec{r}, t) = \vec{A}_p(\vec{r}) e^{i(k_p r - \omega t)} \quad (2.38)$$

Le champ associé à l'onde conjuguée se propage dans le sens $-z$ et a pour expression :

$$\vec{E}_c(\vec{r}, t) = \vec{A}_p^*(\vec{r}) e^{-i(k_p r + \omega t)} \quad (2.39)$$

On a alors :

$$\vec{E}_c(\vec{r}, t) = \vec{E}_p^*(\vec{r}, -t) \quad (2.40)$$

La conjugaison de phase apparaît comme un phénomène de renversement du temps en ce sens que l'onde conjuguée à l'instant t et au point \vec{r} est le complexe conjugué de l'onde incidente à l'instant $-t$ et au même point \vec{r} (on parle quelque fois d'ondes qui remontent le temps).

Un miroir à conjugaison de phase (MCP) possède des propriétés bien spécifique qui le différencie d'un miroir classique. En effet, l'onde incidente sur un MCP n'est pas plane, chaque vecteur d'onde incident sera inversé. Il s'ensuit que si l'onde signal est divergente, l'onde conjuguée sera une onde convergente dont les surfaces d'ondes coïncident avec les surfaces d'onde du signal. Cela permet de corriger un faisceau qui aurait subit une déformation de phase à la traversée d'un milieu aberrant comme le verre dépoli ou l'atmosphère.

2.5.4 Génération du Second Harmonique

La Génération du Second Harmonique (SHG) est une technique permettant le doublement de la fréquence d'une onde se propageant dans un milieu non linéaire considéré. En description photonique, les deux ondes fondamentales (à l'intérieure du matériau non linéaire) possèdent alors la même fréquence ω et s'ajoutent pour produire un rayonnement cohérent à 2ω , Fig.2.6.

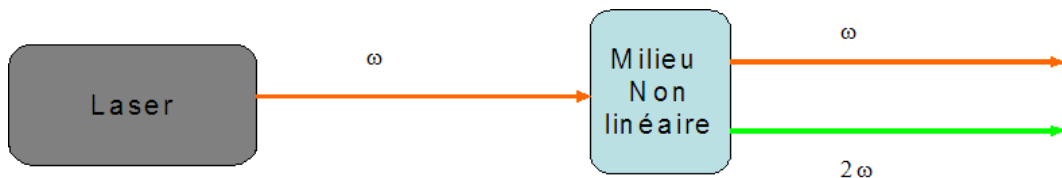


FIG. 2.6 – Principe de la méthode de génération du second harmonique

2.5.5 Génération du Troisième Harmonique

La méthode de génération du troisième harmonique (THG)[34, 74] est une méthode qui nous donnant une mesure directe de la susceptibilité électronique du troisième ordre. La THG est une interaction optique au cours de laquelle trois photons d'énergie $\hbar\omega$ interagissent avec un photon d'énergie $3\hbar\omega$, Fig.2.7.

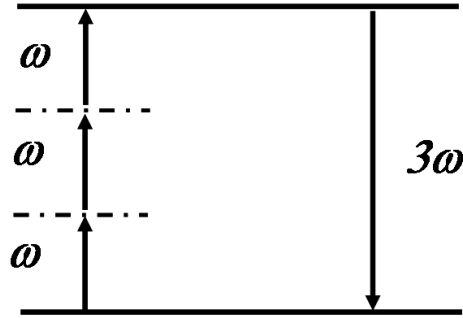


FIG. 2.7 – Description photonique de la génération du troisième harmonique

La relation de conversion de l'énergie s'écrit alors : $\omega + \omega + \omega = 3\omega$. cette interaction est gouvernée par le tenseur de susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$. Ce couplage non linéaire n'est efficace que si la conservation de la quantité de mouvement est vérifiée, soit :

$$\hbar k_\omega + \hbar k_\omega + \hbar k_\omega = \hbar k_{3\omega} \quad (2.41)$$

où $k_i (i = \omega, 3\omega)$ sont les vecteurs d'onde des ondes associées aux quatre photons en interaction.

Cette condition est également appelée *condition d'accord de phase* et elle correspond à la mise en phase de la polarisation non linéaire avec le champ électrique de l'onde rayonné à 3ω .

Cette méthode est bien adaptée pour la spectroscopie non linéaire.

Dans le chapitre 3, nous montrons en détail les techniques de génération du second et troisième harmonique.

Chapitre 3

Techniques Expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées dans cette étude, on cite le phénomène de *Génération du Troisième Harmonique, THG*, et la photoluminescence à base d'oxyde de zinc.

3.1 La préparation des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "*Sputtering*". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes à dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (Figure 3.1). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD)[75] et l'épitaxie à couche atomique(Atomic Layer Epitaxy ALE)[76], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [77, 78, 79, 80], sol-gel [81, 82], spin-coating [83] et dip-coating [84] emploient des solutions comme précurseurs.

Deux techniques de dépôt des couches minces ont été utilisées pendant cette étude : la technique de *Spray* et la technique *Sputtering*. Le choix de ces deux méthodes d'élaborations des couches a été le fruit de la collaboration entre les trois universités déjà cités, Ibn Tofail à Kénitra au Maroc, université d'Angers en France et celle de Nicolas Copernic à Torun en Pologne. Différentes conditions de préparations ont été choisi en guise de bonne

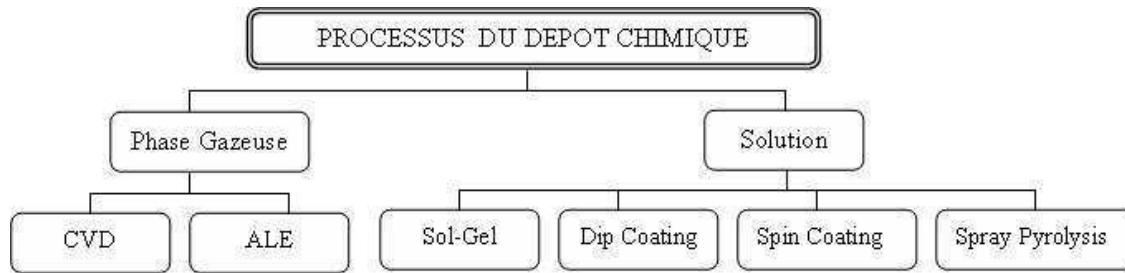


FIG. 3.1 – Méthodes chimiques pour le dépôt des couches minces

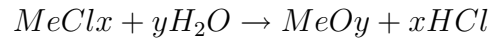
formation du composé qu'on veut élaborer, à savoir le type de substrat, la température de dépôt et de substrat, la concentration du dopant, la nature du dopant...

3.1.1 Technique de pulvérisation chimique réactive : *Spray*

Plusieurs équipes de recherche se sont penchées ces dernières années sur la préparation de couches minces de ZnO par des méthodes simples de fabrication (évaporation, sol-gel, pulvérisation chimique, ...) [85, 86, 87, 88]. Ces méthodes ont l'avantage d'être moins coûteuse, faciles à manier et permettant de déposer des films minces de grande surface. A cause de ces avantages et du temps de dépôt relativement court présenté par la méthode de pulvérisation chimique réactive en phase liquide, nous nous intéressons à l'élaboration des couches minces de ZnO par cette méthode.

La technique de pulvérisation chimique réactive *Spray* est un processus technique de traitement étant utilisée, dans la recherche, pour préparer les couches minces et épaisses. A la différence de beaucoup d'autres techniques de dépôt de couches, la technique de spray représente une méthode de transformation très simple et relativement rentable (particulièrement en ce qui concerne les coûts d'équipement). Elle offre une technique extrêmement facile pour préparer des films de n'importe quelle composition. La technique de spray n'exige pas des substrats ou des produits chimiques de haute qualité. La méthode a été utilisée pour le dépôt de films denses, films poreux et pour la production de poudre. Même des films multicouches peuvent être facilement préparés en utilisant cette technique souple. Enfin, la méthode spray a été employée pendant plusieurs décennies dans l'industrie du verre [89] et dans la production de pile solaire [90].

La déposition des films de ZnO en utilisant la méthode Spray consiste dans l'hydrolyse des chlorures qui s'effectue en phase vapeur selon la réaction suivante :



L'équipement typique de la spray pyrolysis se compose d'un atomiseur (ou pulvérisateur ou gicleur), d'un réchauffeur de substrat, d'un contrôleur de température et d'un moteur d'entraînement. (voir Figure 3.2).

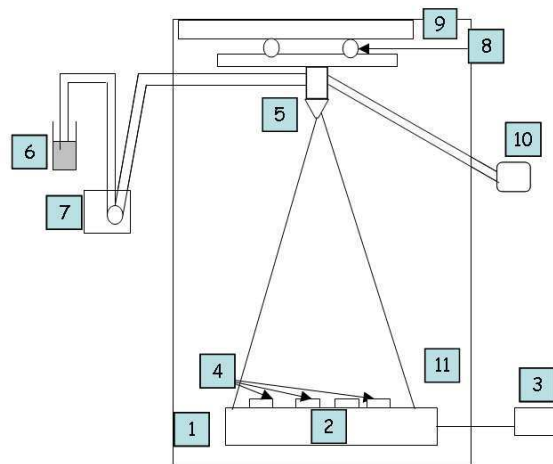


FIG. 3.2 – Schéma de la technique de pulvérisation Spray. 1-Hotte aspirante, 2-Plaque chauffante, 3-Régulateur de température, 4-Substrat, 5-Gicleur, 6-Solution, 7-Pompe Doseuse, 8-Système d'entraînement, 9-Moteur d'entraînement, 10-Pompe à air et 11-Thermocouple de contrôle

- **Pulvérisateur (ou Gicleur)** : Le pulvérisateur est un atomiseur pneumatique en lucite qui est une matière en plastique résistante aux attaques chimiques provoquées par les solutions utilisées. Le gicleur comprend deux canaux, l'un pour la solution et l'autre pour le gaz (air, azote, ...), qui se joignent à l'extrémité inférieure du gicleur, assurant ainsi la pulvérisation de la solution sur les substrats.
- **Système de chauffage** : Cette plaque est fabriqué en verre céran qui est une matière résistante aux changements brusques de température et aux produits chimiques

abrasifs. Elle est munie d'un système de régulation qui minimise les différences de température à l'équilibre provoquées par la solution pulvérisée et le flux du gaz porteur ayant le rôle de chauffer le substrat jusqu'à la température de formation du composé.

- **Thermocouple de contrôle** : Le contrôle de la température de la réaction est assuré par un thermocouple Nickel-Chrome-Nickel, placé sur la plaque chauffante et relié à un thermomètre permettant la lecture directe de la température. Il nous offre également la possibilité de détecter d'une manière relative la température du substrat au cours de la pulvérisation.
- **Moteur d'entraînement** : Il est utilisé pour éviter le refroidissement brusque du support des substrats provoqué par la solution pulvérisée qui est à une température très inférieure à la température du support. Par conséquent, une pulvérisation continue sur un même endroit du support provoque une chute de température de ce dernier.

3.1.2 Technique de pulvérisation Radio Fréquence : *Sputtering*

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible par des atomes ionisés d'un gaz neutre et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Ce processus se déroule toujours dans une chambre à vide où l'on place la cible et le substrat. Les ions de bombardement sont créés à partir d'argon, qui est introduit dans la chambre à vide pour en abaisser la pression. L'application d'une tension variant de 500 à 5000 volts sur la cible, produit une décharge électrique qui ionise l'argon et déclenche alors la formation d'un plasma qu'il faut, par la suite, entretenir. Dans le cas particulier de la formation du ZnO, nous utilisons une cible de zinc, et l'on injecte conjointement à l'argon, de l'oxydène qui s'associe au Zinc pour former des molécules de ZnO. L'intérêt de l'emploi d'une tension RF (13.56 MHz) réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, une auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant. De ce fait, on va pouvoir déposer des matériaux isolants sans accumulation de charges sur la surface de la cible (ce qui provoquerait l'arrêt de la formation de plasma). (voir Figure 3.3).

Mais pour qu'un tel procédé fonctionne, il faut que :

- la décharge soit continuellement maintenue durant toute une période de la forme d'onde AC. Cette condition est vérifiée si la fréquence est supérieure à 1 MHz. dans ce cas, une période est plus courte que le temps nécessaire pour charger l'isolant et éteindre la décharge (temps de 1 à 10 *ms*). La plupart des plasmas sont générés à 13,56 MHz (fréquences réservées aux équipements industriels).
- les électrons perdus par la surface isolante sont périodiquement régénérés. Cette condition est réalisée en régime établi, lorsque la charge positive accumulée à la surface de la cible lors de l'alternance négative est remplacée par des électrons incidents lors de l'alternance positive.
- une configuration de champ électrique soit créée dans la chambre permettant aux ions d'énergie suffisante de bombarder et de pulvériser l'isolant de la cible. Pour vérifier cette condition un champ électrique doit exister en face de la cible pour accélérer les ions avec un énergie suffisante pour pulvériser le matériau de la cible. Un tel champ électrique est produit dans les systèmes RF par un phénomène appelé "*auto polarisant*" ou "*self-bias*".
- la pulvérisation dans la chambre soit limitée sur toutes les surfaces exceptée la cible. Cette condition est remplie si la surface de la cible montée sur une électrode est petite devant la surface de l'autre électrode constituée de la chambre et du porte-substrat ayant un point commun avec la masse du générateur RF.
- la puissance RF soit accordée à la décharge pour optimiser la vitesse de dépôt.

3.2 La caractérisation des échantillons

Il existe beaucoup de techniques de spectroscopie optique dédiées à l'étude et la caractérisation de la structure et de la morphologie, ainsi que différentes propriétés optiques des couches minces. Parmi ces techniques se trouve la diffraction aux rayons X, la microscopie à balayage électronique, la transmission, la photoluminescence, la génération du second et du troisième harmonique SHG, THG.

3.2.1 Diffraction par rayons X

La technique de diffraction par rayons X (Figure 3.4) est une méthode qui se base sur la loi de Bragg relative aux conditions des rayons X par un réseau cristallin qui à la forme

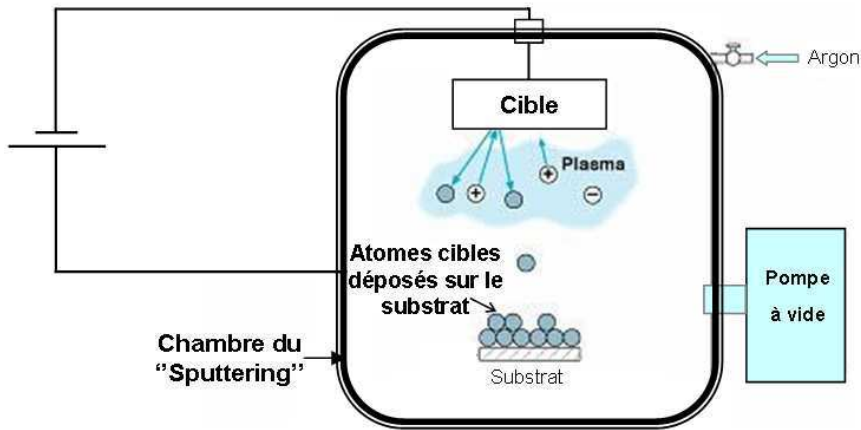


FIG. 3.3 – Schéma de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering"

[91] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

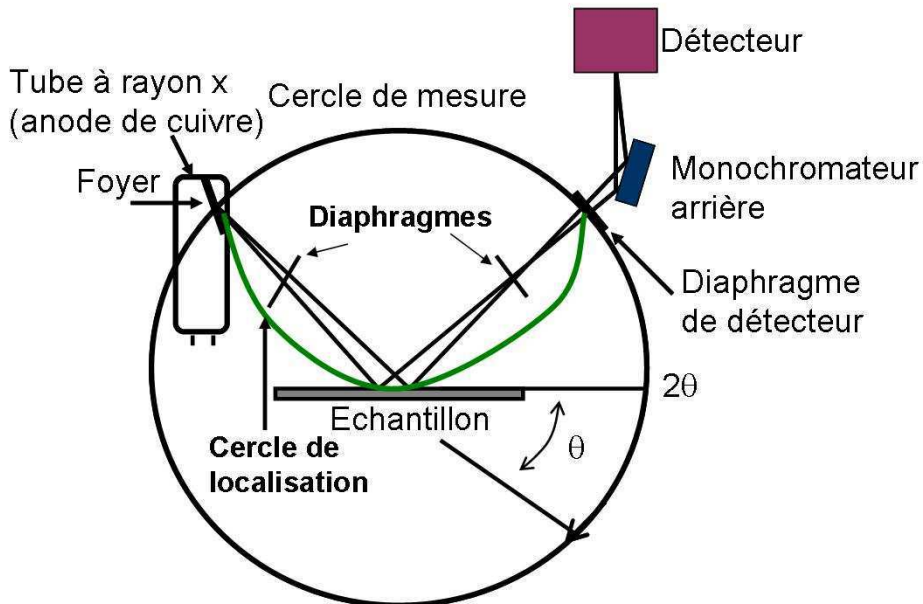


FIG. 3.4 – Schéma de principe du montage d'un diffractomètre RX

Cette technique permet de savoir si les couches sont cristallisées et, le cas échéant, elle fournit de précieuses informations sur les différents composés et/ou phases présents dans

les couches polycristallines. Elle met également en évidence des constatations qualitatives faites à partir de la microscopie électronique au niveau de la texture des couches et de la taille des cristallites.

Le décalage des pics par rapport à la position théorique (de la signature) peut créer des problèmes pour l'identification des phases, mais cela peut aussi être une source d'informations sur les caractéristiques physiques de l'échantillon.

Un diffractomètre Intel (modèle XRG3000) à rayons X (raie K_α du cuivre à $\lambda = 1,5406$) a été utilisé dans la configuration classique dite de Bragg-Brentano (ou $\theta - 2\theta$). La puissance du tube est égale à 1,2 kW (40 kV \times 30 mA). Les informations recueillies concernent le volume de l'échantillon étant donné que la profondeur ainsi que la surface moyennes analysées sont, respectivement de l'ordre d'une dizaine de micromètres et de 1 cm^2 . Les mesures sont réalisées à température ambiante sur un intervalle allant de 20° à 60°, avec un temps d'acquisition de 1 min.

3.2.2 Mesure de la taille des grains

Il est possible, à partir des spectres de diffraction, de calculer la taille des cristallites. Plusieurs paramètres peuvent affecter de manière considérable la largeur des pics de diffraction. Parmi ces paramètres on peut citer :

– **la contrainte :**

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections.

– **la taille des cristallites :**

Plus les cristallites sont petits, plus les pics sont larges. Lorsque l'on est en condition de Bragg pour un plan de famille (hkl) ($2\theta = 2\theta_{hkl}$), les rayons diffractés par deux plans atomiques successifs sont en phase, donc les intensités s'additionnent. Si nous

nous écartons légèrement des conditions de Bragg ($2\theta = 2\theta_{hkl} + \epsilon$), il n'y a alors qu'un léger déphasage α entre les rayons diffractés par deux plans successifs mais les intensités s'additionnent également. En fait, le rayon diffracté par le premier plan atomique sera annulé par le premier rayon en opposition de phase, donc le rayon diffracté par le plan d'équation $k_x + k_y + k_z = m$ avec $m = \pi/\alpha$. S'il y a moins de m plans dans le cristallite, l'intensité ne sera pas nulle pour cet angle de diffraction ($2\theta_{hkl} = \epsilon$), ce sera le cas si le cristallite est plus petit que $m.d$, d étant la distance interréticulaire des plans (hkl). Par rapport à un pic mesuré sur un échantillon présentant des cristallites de taille $\gg m.d$ on observe un élargissement du pic β_{taille} , ou la largeur à mi hauteur, qui est donné par la formule de Scherrer [92, 93] :

$$\beta_{taille} = \frac{f \cdot \lambda}{\tau \cos \theta} \quad (3.2)$$

où f le facteur de forme qui vaut 1 ou 0,9 (selon la forme supposée du cristallite), τ désigne la moyenne volumique de taille du cristallite qui est parfois notée $\langle L \rangle_{Vol}$ et λ la longueur d'onde des rayons X.

– **L'appareil :**

Une part significative de l'élargissement des pics peut être attribuée à l'appareil. Cette élargissement est en général plus faible que celui induit par les deux facteurs précédents et surtout, il est mesurable sur le spectre d'un échantillon monocristallin de grande taille et peu contraint [94].

3.2.3 Microscope à Balayage Electronique (MBE)

La microscopie électronique à balayage est parmi les différentes techniques la plus performante pour l'observation de la texture et de l'étude de la qualité optique de la surface des couches minces. Cette technique est non-destructive et permet des observations superficielles avec une résolution de quelques nanomètres et une profondeur de champ très importante. Son grand avantage est la diversité des informations fournies.

Son principe est basé sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV).

La présentation schématique du principe est illustrée sur la Figure 3.5. Le microscope à balayage que nous avons utilisé est un JEOL (modèle JSM 6400 F).

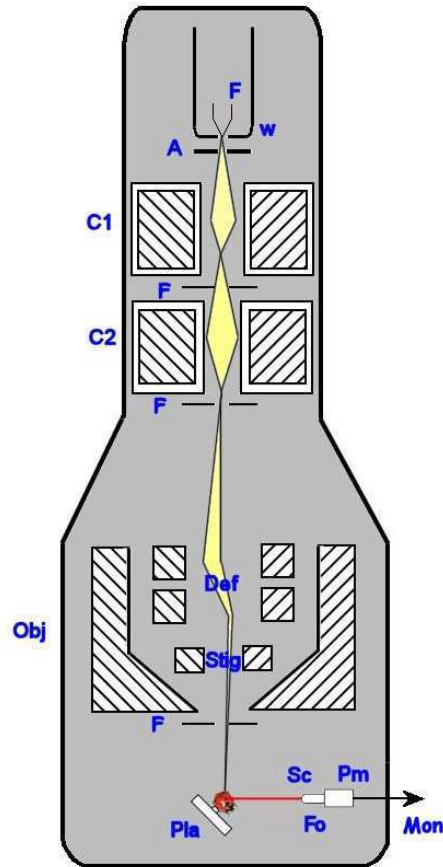


FIG. 3.5 – Schéma du montage d'un Microscope à Balayage Electronique (MBE)

La surface de l'échantillon est balayée ligne par ligne par un faisceau d'électrons à l'aide d'un système de lentilles électroniques. Le diamètre du faisceau varie de 30 à 200 Å suivant la tension d'accélération appliquée sur les électrons.

3.2.4 Microscope à Force Atomique (AFM)

L'AFM ou Microscope à force atomique, caractérise la topographie et les propriétés physique à l'échelle nanométrique. Les images de surfaces obtenues sont proches de la résolution atomique mesurant les forces atomiques à la surface de l'échantillon. Les forces électrostatiques de Van der Waals, capillaires, magnétiques et ioniques, permettent d'obtenir des images de la surface de l'échantillon.

-Principe :

Le principe consiste à balayer la surface de l'objet par un atome unique et détecter l'effet de l'interaction de cet atome avec la surface en terme de force. Ceci est, pour l'instant, impossible à réaliser expérimentalement du fait de la difficulté de manipuler un atome isolé. Prenons le cas d'une pointe placée au voisinage d'un objet. Cette sonde va interagir, par le biais de ses atomes les plus proches de la surface d'un objet, avec les atomes de cet échantillon. On peut alors comprendre que seuls les quelques atomes de l'extrémité de la sonde vont intervenir dans le processus d'interaction avec les atomes de la surface. Ceci est dû au fait que les forces mises en jeu décroissent rapidement quand la distance augmente.

-Montage :

La présentation schématique du principe est illustrée sur la Figure 3.6. Le microscope à force atomique que nous avons utilisé est un (Digital Instruments - USA avec un contrôleur Nanoscope E) travaillant dans un mode de contact et équipé par une sonde OTR8 (Veeco NanProbTM). La force utilisée était à peu près de 10nN. Toutes les mesures ont été faites dans l'air.

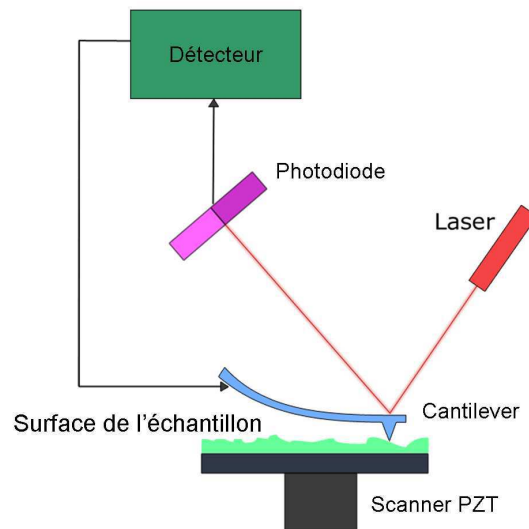


FIG. 3.6 – Schéma du montage d'un Microscope à Force Atomique (AFM)

3.3 La photoluminescence

3.3.1 Introduction

La photoluminescence (PL) est un domaine qui a connu beaucoup d'expansion et de raffinement depuis les années 70. La photoluminescence est une puissante technique de spectroscopie optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est simple : on excite les électrons du milieu étudié à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière (Figure 3.7). En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant. La photoluminescence est un outil servant à étudier la configuration des bandes d'énergie des solides de même que leurs niveaux d'impuretés.

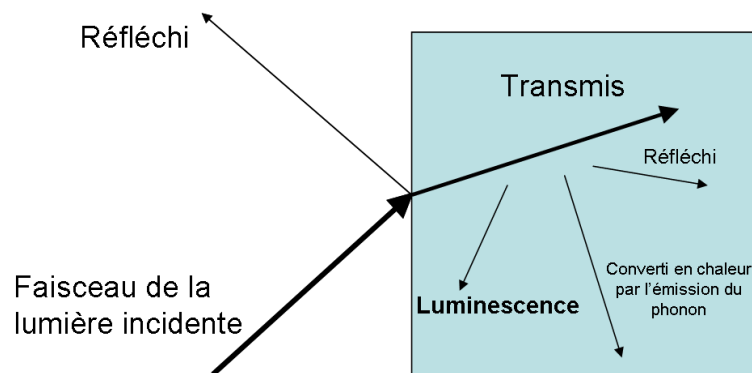


FIG. 3.7 – Principe de la photoluminescence

Il existe d'autres formes de luminescence utilisant d'autres sources d'excitation. Par exemple, l'électroluminescence est la lumière émise par un corps traversé par un courant électrique. La cathodoluminescence résulte du bombardement par un faisceau d'électrons. La triboluminescence est due à une excitation mécanique alors que la chimiluminescence fait suite à une réaction chimique.

3.3.2 Définition

La photoluminescence se produit quand un électron, dans un état excité, revient à l'état initial par l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre les énergies de l'état excité et de l'état initial. Le processus peut être direct ou indirect selon l'énergie de la bande interdite.

La spectroscopie par photoluminescence peut être utilisée pour déterminer l'énergie de la bande interdite puisque la transition la plus usuelle dans les semi-conducteurs se fait entre les bandes de valence et de conduction. Comme les signaux de photoluminescence proviennent de la recombinaison des excitons (paire électrons-trous), alors les énergies des pics des excitons libres de photoluminescence (les émissions) sont plus faibles que, l'énergie de la bande interdite. Les excitons de défaut lié (defect-bound excitons) possèdent également une faible énergie d'émission. En effet, si les excitons sont liés par un niveau profond créé par un défaut localisé, on peut alors observer une émission d'un niveau créé au milieu de la bande interdite. La photoluminescence est très sensible aux états des niveaux profonds [95].

Le diagramme d'un processus d'émission directe, d'un semi-conducteur (à large bande interdite) dopé n, est présenté sur la figure 3.8.

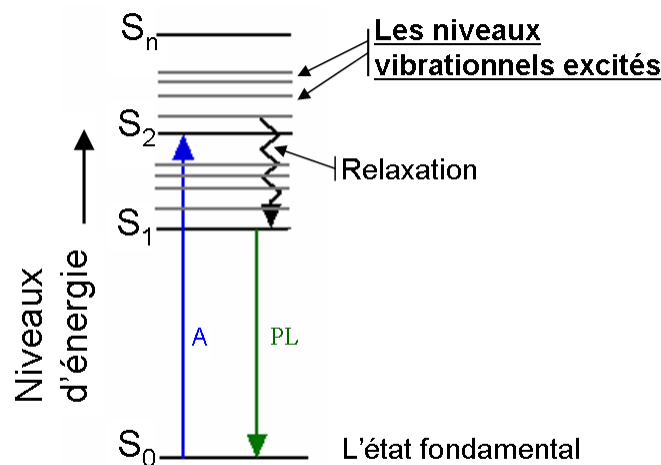


FIG. 3.8 – Schéma de diagramme du principe de la photoluminescence

3.3.3 Théorie

Dans le processus de photoluminescence, des électrons sont excités par la radiation incidente (laser). Le coefficient d'absorption α permet de décrire le changement de l'intensité lumineuse $L(h\nu)$ lorsque la lumière excitatrice traverse l'échantillon :

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad (3.3)$$

Même si la quantité de mouvement du photon $h\nu$ est très petite devant celle de l'électron dans le réseau h/a (a étant le paramètre de maille du réseau), le processus d'absorption du photon doit conserver le vecteur d'onde de l'électron. Pour un photon d'énergie $h\nu$, le coefficient d'absorption α est proportionnel à la probabilité de transition P_{if} d'aller de l'état initial i vers l'état final f . Le coefficient d'absorption est également proportionnel à la densité d'électrons occupant l'état initial n_i , de même qu'à la densité de trous occupant l'état final n_f :

$$\alpha = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (3.4)$$

A étant une constante donnée.

3.3.4 Montage Expérimental

Les mesures de photoluminescence ont été réalisées en utilisant la méthode décrite en [96]. Les mesures ont été faite au laboratoire de physique de l'institut Nicolas Copernic de l'université de Torun, en Pologne. Le montage expérimental est présenté dans la figure 3.9. Le laser Omnichrome HE-Cd ($\lambda=325 \text{ nm}$, 42 mW) a été utilisé pour exciter l'échantillon. La détection a été appliquée en utilisant un amplificateur Lock-in EG&G 7260 avec signal de référence (263 Hz). Pour la région proche infra rouge on a utilisé une photodiode au silicium (Hamamatsu S-8745) avec pré-amplificateur.

Pour la sélection spectrale, un monochromateur à prisme SPM-2 (Karl Zeiss Jena) a été utilisé. Le spectre de photoluminescence a été mesuré dans la bande spectrale $350\text{-}1200 \text{ nm}$ et dans la gamme de température de 13 à 320 K en utilisant un cryostat à hélium. Les résultats obtenus ont été traités par un simple modèle gaussien.

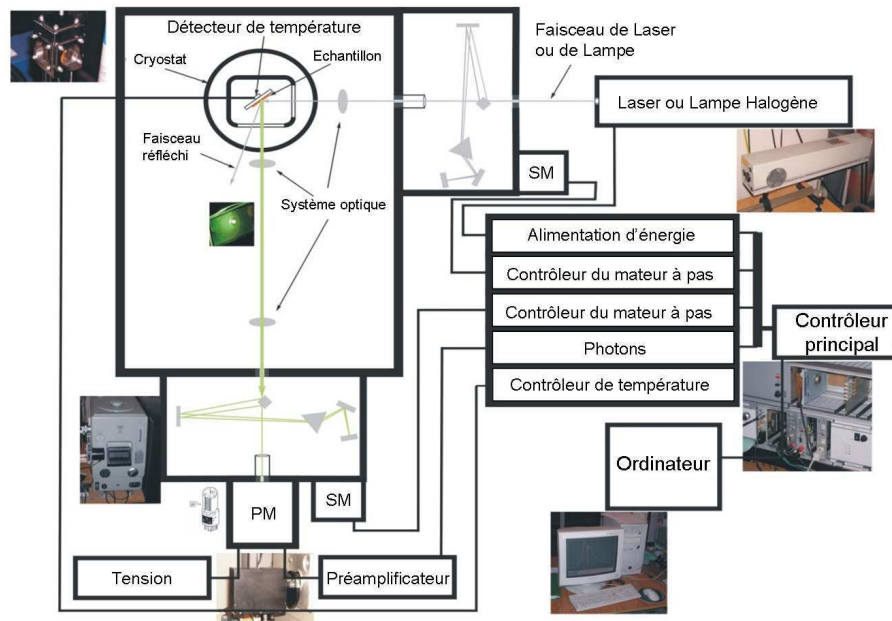


FIG. 3.9 – Schéma du montage expérimental de la photoluminescence. SM : moteur pas à pas, PM : photomultiplicateur

3.4 Spectroscopie en réflexion et en transmission

Les spectroscopies en réflexion (Fig. 3.10) et en transmission (Fig. 3.11) ont été réalisées sur le même montage expérimental, au même laboratoire de physique de l'institut Nicolas Copernic.

La source de lumière (L) utilisée est une lampe halogène de 100 W de puissance nominale. Cette lumière blanche est transformée en lumière monochromatique de longueur d'onde λ par le biais du monochromateur à prisme (SPM-2 Zeiss), puis focalisée sur l'échantillon (S). La lumière réfléchie ou transmise par l'échantillon est détectée par un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R-375 relié pour l'acquisition à un ordinateur commandant également le moteur pas à pas du monochromateur.

Les mesures d'énergies de l'onde transmise ou réfléchie par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde s'effectuent à la température ambiante.

Techniques de caractérisation d'optique non linéaire

Parmi les techniques de caractérisation d'optique non linéaire on mentionne, la génération du second et troisième harmonique, mélange quatre onde dégénère,... Tous ces

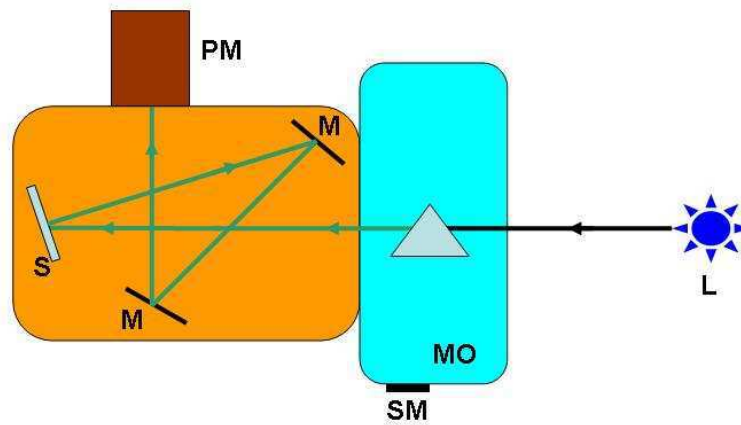


FIG. 3.10 – Schéma du montage expérimental de la spectroscopie en réflexion. S : échantillon, PM : photomultiplicateur, MO : monochromateur, SM : moteur pas à pas, L : source de lumière, M : miroir.

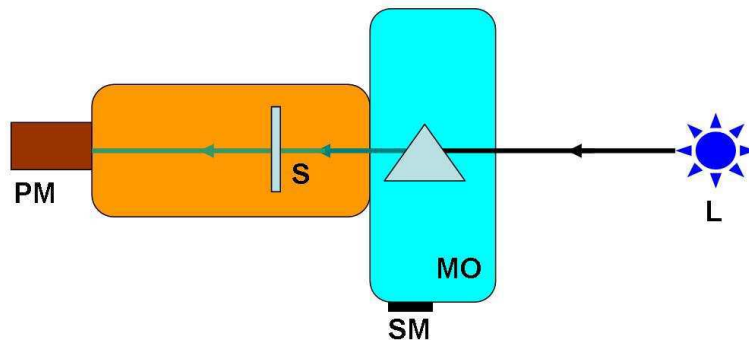


FIG. 3.11 – Schéma du montage expérimental de la spectroscopie en transmission. S : échantillon, PM : photomultiplicateur, MO : monochromateur, SM : moteur pas à pas, L : source de lumière.

techniques sont présentées en détails dans les annexes A et B.

3.5 La Génération du Second Harmonique (SHG)

3.5.1 Introduction

La première observation de la génération de second harmonique a été réalisée par Franken *et al.*, un an après l'invention du laser, à partir d'un cristal de quartz illuminé par un laser à rubis [97]. Le rendement de conversion du faisceau incident (694,3 nm) en un rayonnement de second harmonique ($\approx 347,1$ nm) était alors très faible soit de l'ordre de 10^{-8} .

Les effets optiques non linéaires peuvent être utilisés pour la génération de nouvelles fréquences, qui n'existent pas avec les lasers actuels, en particulier les sources de lumière cohérente bleu ou proche UV. La non linéarité optique résulte de la réponse anharmonique des électrons liés et conduits par la fréquence optique des radiations du champ laser. L'un des plus importants effet est le doublage de fréquence. En général, la conversion de deux photons de fréquence ω , en un photon de fréquence 2ω n'est pas toujours vérifiée. Cependant dans le cas où l'onde harmonique et l'onde fondamentale se propagent en phase à travers un matériau optique non linéaire, des conversions d'énergie importantes sont alors possible.

3.5.2 Susceptibilité non linéaire d'ordre 2

Pour les matériaux possédant un centre d'inversion, la susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ est nulle. Sur les 32 classes de cristaux existantes, 11 possèdent un centre de symétrie. Dans le cas de la génération de second harmonique dans un milieu répondant instantanément au champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, on suppose que la polarisation non linéaire est donnée par la relation :

$$P(t) = \chi^{(2)} E^2(t) \quad (3.5)$$

où le champ appliqué est de la forme :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (3.6)$$

Si on applique maintenant un champ électrique $E(t)$ opposé au même milieu, la polarisation induite devra aussi changer de signe car le milieu est considéré comme centrosymétrique. L'expression 3.5 de la polarisation devra changer comme suit :

$$P(t) = \chi^{(2)} [-E^2(t)] \quad \implies \quad -P(t) = \chi^{(2)} E^2(t) \quad (3.7)$$

Pour un milieu possédant un centre de symétrie, le changement d'orientation du champ électrique appliqué induit la même réponse au sein de ce milieu. Cette considération revient à poser l'égalité entre les relations 3.5 et 3.7, soit $P(t) = -P(t)$. Cette condition n'est vérifiée que pour $\chi^{(2)} = 0$.

3.5.3 Montage Expérimental

Les propriétés de la génération du second harmonique ont été étudiées pour une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm à l'aide d'un laser Nd-YAG Q-Switch (Model : Quantum elite) avec une durée de pulsation de 15 ps , et une puissance de sortie de $1,6 \text{ mJ}$ par impulsion et une fréquence de répétition de 10 Hz (Fig. 3.12).

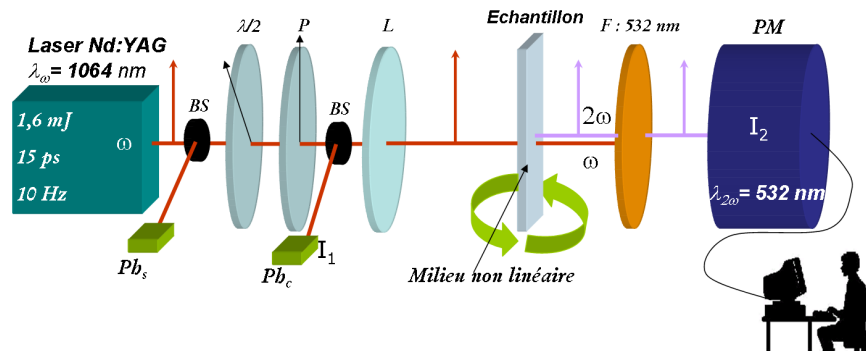


FIG. 3.12 – Schéma du montage expérimental de la génération de second harmonique

La polarisation et l'énergie du faisceau fondamental étaient contrôlées par une lame demi-onde placée entre deux polariseurs de Glan. L'énergie du faisceau d'excitation a été mesurée par un puissance-mètre (Model : Gentec). Le faisceau était focalisé sur l'échantillon en passant par une lentille, de focale 20 cm . Le signal du second harmonique était détecté par un photomultiplicateur à tube (Model : Hamamatsu) et traité par une centrale d'acquisition rapide permettant d'extraire les résultats à l'aide d'un programme développé sous Labview. De plus le milieu non linéaire subit un mouvement rotationnel à l'aide d'un moteur pas à pas.

3.6 La Génération du Troisième Harmonique (THG)

On peut définir la *génération de troisième harmonique* comme étant un processus cohérent de quatre photons dans lequel trois photons de fréquence ω interagissent avec un photon de fréquence 3ω dans un milieu non linéaire.

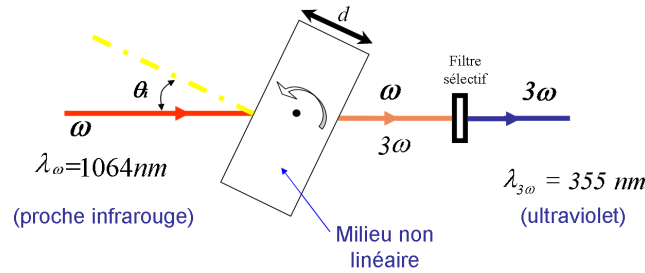


FIG. 3.13 – Schéma de principe de la génération du troisième harmonique

3.6.1 Historique

Les premières expériences sur la génération du troisième harmonique (THG) ont été publiées en 1965 par Maker *et al.* [98, 99], pour un cristal simple (unique) de calcite, puis étendues aux liquides [100, 101]. La dernière publication [101] a rapporté une première démonstration de l'accord de phase dans une solution à colorant, à travers les anomalies liées à la dispersion de l'indice de réfraction. Plus tard, la méthode a été utilisée pour déterminer l'hyperpolarisabilité non linéaire du second ordre $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ dans les solutions et les différentes composantes du tenseur $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ dans les cristaux simples. La technique a eu une renaissance importante au début des années 70 [102, 103]. Puis, au début des années 80, c'est à F. Kajzar *et al.* [104] de donner une première démonstration de la première expérience de génération du troisième harmonique dans des couches minces. La THG a été appliquée pour mesurer la susceptibilité électronique $\chi_{ijk}^{(3)}$, comme la spectroscopie non linéaire étudiée dans les solides [105] et les liquides [106, 107], avec la capacité de déterminer en même temps l'ordre de grandeur et la phase du tenseur $\chi^{(3)}$. Le processus de génération de troisième harmonique se produit dans tous les matériaux y compris dans l'air. Dans les premières expériences de la génération du troisième harmonique, la contribution due à l'air n'était pas prise en considération, jusqu'à ce qu'elle

ait été démontrée par Kajzar et Messier [108]. En effet, l'air peut contribuer de manière significative à modifier l'intensité de la génération du troisième harmonique et ainsi à produire une erreur importante sur la détermination de la susceptibilité non linéaire $\chi^{(3)}$ du matériau étudié.

Parmi les avantages de la génération du troisième harmonique, on peut citer :

1. La détermination de la limite d'absorption du matériau sans causer aucun dommage à la couche mince, avec une radiation puissante du faisceau fondamental,
2. Sa sensibilité, en régime picoseconde, aux effets électronique et non thermiques.

3.6.2 Montage Expérimental

Le montage expérimental pour la mesure du signal du troisième harmonique est présenté dans la Fig. 3.14. On a utilisé un faisceau fondamental d'une longueur d'onde de 1064 nm d'un laser Q-switch Nd :YAG (Model : Quantum elite) avec une durée d'impulsion de 15 ps et une énergie de $1,6 \text{ mJ}$ par impulsion, la fréquence de tir étant de 10 Hz .

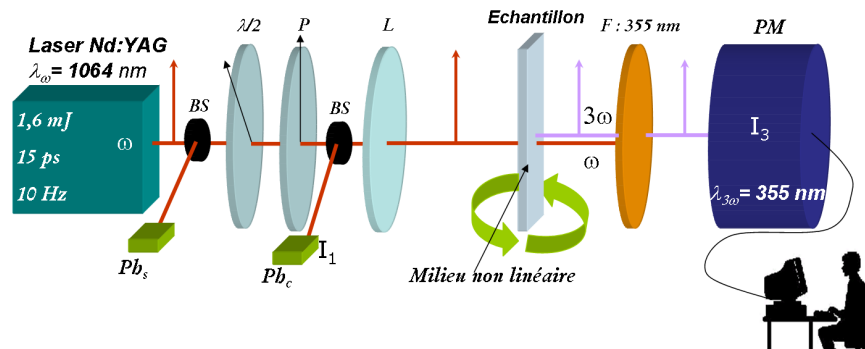


FIG. 3.14 – Schéma du montage expérimental du troisième harmonique

3.7 Le mélange à quatre ondes dégénérée

Dans notre travail de thèse concernant les couches de ZnO dopées et non dopées nous nous avons pas pu avoir du signal c'est à cause des couches minces élaborées sous forme

de nanoparticules. Leur épaisseur était tellement petite qu'on a pas pu pouvoir voir de l'interaction des faisceau fondamentales et le faisceau pompe. Mais dans mon travail de thèse j'ai du utilisé la manip de DFWM dans d'autre travaux en collaborations. (Voir publications) et pour plus de détail sur la méthode de DFWM une présentation plus détaillée est présenté dans l'annexe B.

3.8 La mesure d'énergie du laser

Comme il est nécessaire de contrôler la structure du laser pour le traitement des mesures, il est utile de mesurer l'énergie du laser. Dans notre cas, la distribution transverse de l'intensité laser fluctue peu entre deux réglages du laser et a une forme gaussienne (Fig. 3.15). L'image de la section transverse du faisceau laser enregistrée sur un caméra CCD Hamamatsu Digital Camera C4742-95 (Fig. 3.16) permet de contrôler la distribution de l'intensité laser et d'en déduire l'intensité effective définie par :

$$I_m = \frac{E}{\tau S_m} \quad (3.8)$$

où

E	représente l'énergie de l'impulsion laser
τ	la durée de cette impulsion
$S_m = \pi r_m^2$	la surface moyenne éclairée par le faisceau laser
r_m	le rayon moyen égal à 2σ

Comme la distribution spatiale de l'intensité est gaussienne, elle peut être décrite par :

$$I = I_{max} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.9)$$

L'énergie de l'impulsion du faisceau laser correspond alors à :

$$I_m = I_{max} \exp\left(-\frac{r_m^2}{2\sigma^2}\right) = I_{max} \exp(-2) \quad (3.10)$$

On obtient donc :

$$I_{max} = \frac{I_m}{e^2} \quad (3.11)$$

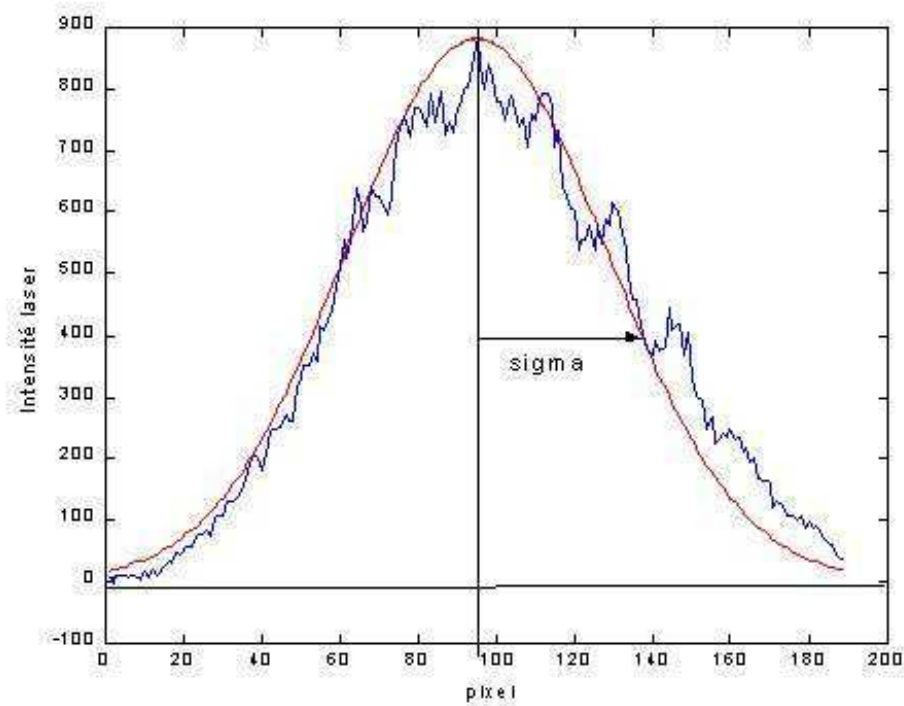


FIG. 3.15 – Distribution transverse de l'intensité laser

Le laser Nd :YAG délivre des impulsions de durée 30 ps avec une énergie maximale de 1.6 mJ . Le rayon moyen de la section transverse mesuré avec une caméra CCD est de l'ordre de 0.65 mm .

A l'aide de ces dispositifs expérimentaux, nous avons pu effectuer des mesures linéaires et non linéaires sur des matériaux semi-conducteurs binaires et ternaires de type II-VI sous forme de couche minces. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

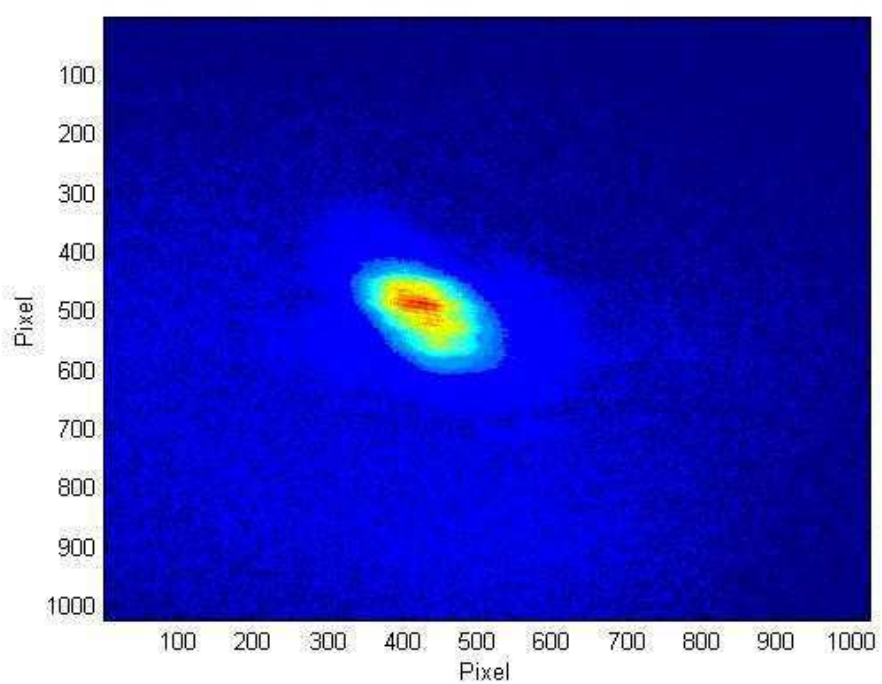


FIG. 3.16 – Image de la section transverse du faisceau laser enregistrée sur un caméra CCD Hamamatsu Digital Camera C4742-95

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

4.1 Introduction

Dans ce travail, nous nous intéresserons à la caractérisation, l'étude et l'amélioration des propriétés optiques à savoir : la transmission, la photoluminescence et les propriétés optiques non linéaires comme la génération du second et du troisième harmonique pour les couches minces de ZnO non dopées et dopées au cérium (Ce) en utilisant les techniques de pulvérisation réactive chimique dite *Spray* et de pulvérisation cathodique : *Sputtering*.

Le mélange utilisé pour élaborer les couches minces est préparée à l'aide de chlorure de zinc et de chlorure de cérium, dissous dans l'eau distillée, qui n'a pas nécessité d'agents dissolvants onéreux. Ceci rend la technique *Spray* économique pour le dépôt des couches minces.

Pour la partie non linéaire, concernant la génération du second et du troisième harmonique, deux points majeurs doivent être respectés afin d'avoir l'efficacité de conversion la plus élevée : augmentation de l'intensité du laser et la nature du matériau. Néanmoins, pour ne pas endommager le matériau, il est recommandé de ne pas augmenter l'intensité laser incidente au-dessus d'un certain seuil. Par conséquent, pour éviter un tel endommagement, l'utilisation d'un matériau à large domaine de transparence est nécessaire. Une énergie incidente moyenne de 1 mJ a été utilisée [109]. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés au ZnO qui possède une large bande interdite. Nous avons également cherché à améliorer ses propriétés optiques en contrôlant les modes et les techniques de préparation pour atteindre d'intéressantes propriétés non linéaires du troisième ordre.

4.2 Élaboration des couches minces

Deux techniques ont été utilisées pour la préparation des couches minces à base de ZnO : la technique de pulvérisation réactive chimique (dite *Spray*) et la technique de pulvérisation cathodique (ou *Sputtering*). Ces couches ont été élaborées par différents paramètres à savoir, débit, pression, température...

Les couches minces du ZnO non dopées et dopées cérium ont été déposées par la technique *Spray* sur un substrat de verre. Avant le dépôt, les substrats ont été nettoyés avec de l'acétone, rincés en eau distillée, puis nettoyés avec de l'isopropanol, et finalement à l'eau distillée. L'appareillage utilisé pour le dépôt des couches du ZnO a été décrit dans le chapitre précédent. La solution de pulvérisation a été préparée à partir d'un mélange de chlorure de zinc de 0.05 M et d'eau désionisée. Le chlorure de cérium a été utilisé comme dopant pour différentes concentrations, 2%, 5%, 10%, 15% et 20%. Une faible quantité d'acide chlorhydrique (HCl) a été ajoutée à la solution afin d'empêcher la formation de l'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂.

Les couches minces de ZnO non dopées élaborées par *Sputtering* ont été déposées sur des substrats de verre et de quartz, en utilisant des cibles sous une pression partielle d'argon de 10⁻³ Torr. La température de substrat et la puissance radiofréquence ont été fixées à 300 °C et 100 W, respectivement. La distance de la cible au substrat était 60 mm.

Des couches minces de ZnO non dopées et dopées au cérium ont été utilisées : ZnO :Ce 2%, ZnO :Ce 5%, ZnO :Ce 10%, ZnO :Ce 15% et ZnO :Ce 20%. Toutes les couches ont été préparées dans les mêmes conditions pour deux températures de dépôt : 450 °C et 500 °C. Une étude comparative en fonction de la température de dépôt et du taux de dopage est présentée dans ce paragraphe.

4.3 Couches minces de ZnO non dopées préparées par *Spray*

4.3.1 Physico-chimie des couches minces

Pour déterminer la cristallinité et l'orientation des couches élaborées, nous avons utilisé la diffraction aux rayons X. Les mesures ont été faites sur des couches de ZnO non dopées

déposées à la température de 450°C.

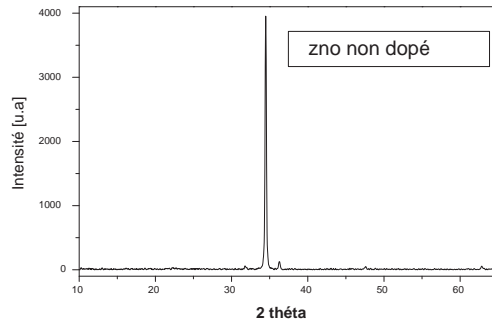


FIG. 4.1 – Spectre de diffraction aux rayons X d’une couche de ZnO

La figure 4.1 montre les différents pics caractéristiques de la structure hexagonale d’oxyde de zinc.

Après analyse de ce spectre, on observe un pic principal à un angle 2θ proche de 34° . Ce pic correspond à une orientation préférentielle au plan (002) suivant l’axe c de la maille hexagonale de ZnO. H. Kim et al. [110] ont observé la même orientation cristalline des couches minces de ZnO déposées sur des substrats de verre par ablation laser (PLD).

La figure 4.2 présente une image de morphologie d’une couche de ZnO non dopée déposée à la température de 450 °C. L’image nous montre la forme hexagonale des cristallites. Cette image corrobore les résultats donnés par diffraction aux rayons X.

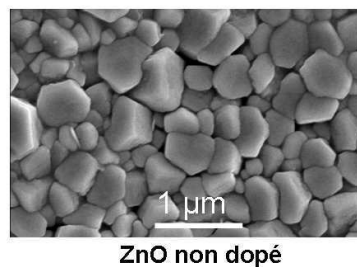


FIG. 4.2 – Image obtenue par MEB d’une couche de ZnO

4.3.2 L'énergie de gap de ZnO non dopé

Des couches de ZnO non dopées et déposées à 450 °C ont été élaborées par la technique *Spray*. Des mesures de photoluminescence ont été effectuées pour étudier la variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température.

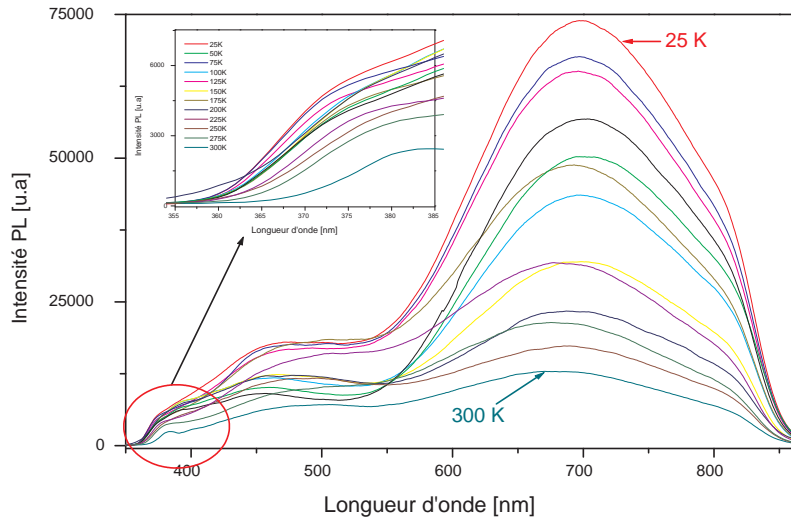


FIG. 4.3 – Spectre de photoluminescence pour la couche de ZnO

Dans la figure 4.3, on présente des spectres de photoluminescence pour une couche de ZnO non dopée déposée sur un substrat de verre à 450 °C, mesurés dans la gamme de température de 25 à 300 K.

La variation des pics de la transition bande à bande avec la température est présentée dans l'agrandissement de la région UV de la figure 4.3. La formule empirique de Varshni (Eq. 4.1) décrit la variation de l'énergie de gap en fonction de la température.

La variation de l'énergie de gap pour les couches non dopées est présenté dans la figure 4.4. Cette valeur de l'énergie de la bande interdite est en bon accord avec celle déjà publiée par d'autres auteurs ($E_g = 3,24 \pm 0,10 \text{ eV}$) [111, 112].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{AT^2}{B + T} \quad (4.1)$$

où A et B désignent des constantes, $E_g(0)$ et $E_g(T)$ les énergies de gap à zéro et à une température donnée, respectivement. Les valeurs des paramètres utilisés dans l'équation 4.1 pour les couches de ZnO non recuites sont : $E_g = 3,281 \text{ eV}$, $A = 0,003 \text{ eV/K}$ et $B = 4415 \text{ K}$.

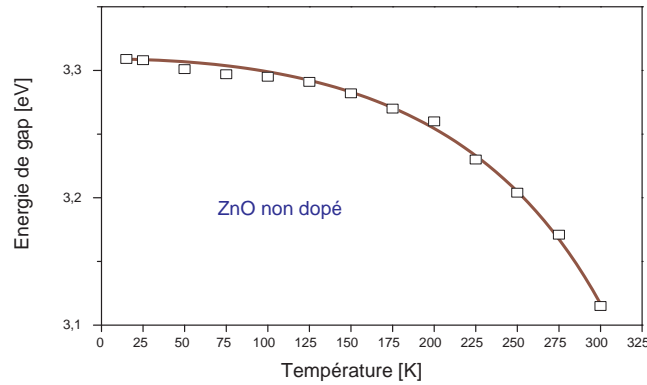


FIG. 4.4 – Variation de la bande interdite pour les couches du ZnO non dopées

4.3.3 Propriétés optiques non linéaires

Un résultat typique pour la génération du troisième harmonique sur une couche mince de ZnO non dopée est schématisé sur la figure 4.5.

La symétrie observée sur les franges de Maker est due à la bonne cristallinité et rugosité de la surface de la couche mince. Ainsi, il existe bien une liaison entre les propriétés structurales et les propriétés optiques linéaires et non linéaires.

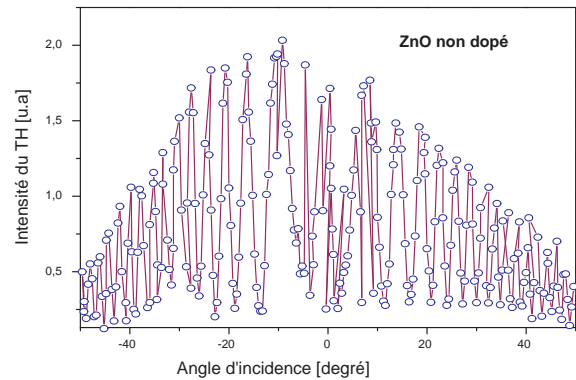


FIG. 4.5 – Franges de Maker obtenues pour une couche de ZnO non dopée et déposée à 450 °C

4.4 Couches minces de ZnO dopées au cérium élaborées par *Spray*

Les importantes propriétés de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois données par les couches minces de ZnO peuvent être utilisées dans plusieurs domaines d'applications. Pour améliorer le comportement électrochimique des couches de ZnO, on a procédé au dopage au cérium qui présente une bonne stabilité électrochimique tout en conservant les propriétés optiques non linéaires du ZnO non dopé.

4.4.1 Physico-chimie des couches minces

a - Diffraction aux Rayons X

Pour les différents taux de dopage au cérium, des couches minces de ZnO, les analyses de diffraction aux rayons X sont illustrées sur les figures 4.6 et 4.7 pour des températures de 450°C et 500°C respectivement.

Ces spectres nous montrent que les couches sont bien cristallisées et possèdent une structure hexagonale suivant la même direction préférentielle (002) que le ZnO non dopé. Le même comportement a été observé par Y. Morinaga *et al.* [113] sur des couches de ZnO dopé au cérium préparées par la technique de *Sputtering*.

4.4. Couches minces de ZnO dopées au cérium élaborées par Spray

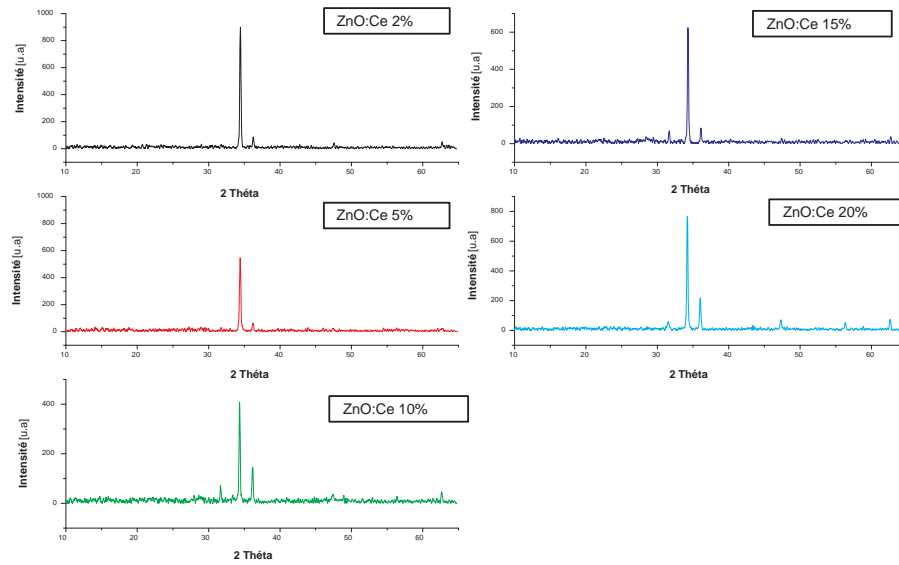


FIG. 4.6 – Spectres de diffraction aux rayons X obtenu pour des couches minces de ZnO différemment dopées au cérium et déposées à 450°C

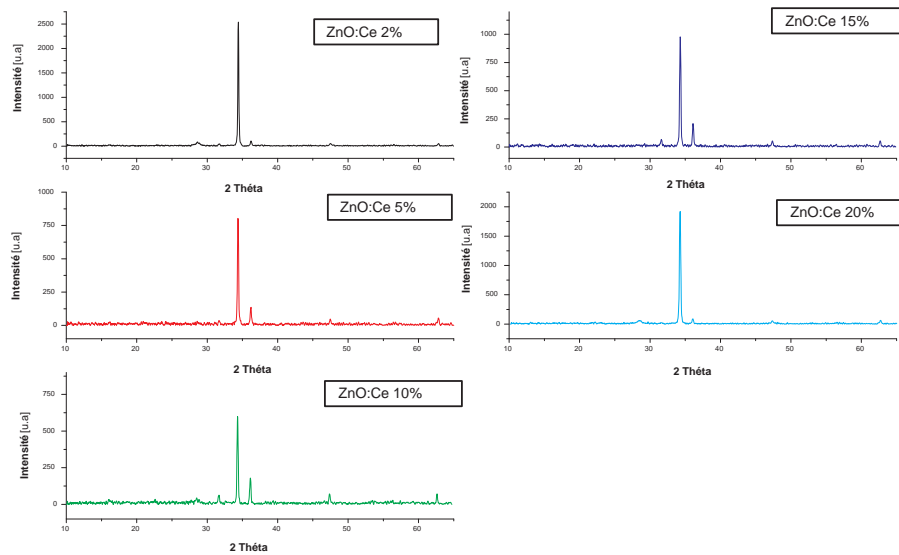


FIG. 4.7 – Spectres de diffraction des rayons X des couches minces de ZnO dopées au cérium pour différents taux de dopage et déposées à 500 °C

A l'aide des spectres de diffraction aux rayons X, nous pouvons observer que seuls les pics liés à la structure de ZnO sont présents. Aucun pic indiquant la formation de l'oxyde de cérium CeO_2 n'est observé. L'augmentation de la température de dépôt conduit à l'augmentation de l'intensité du pic de diffraction des couches déposées à $500\text{ }^\circ\text{C}$ comparée aux couches déposées à $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Les figures 4.8 et 4.9 montrent un décalage de la position du pic (002) vers les faibles angles indiquant une dilatation de la maille cristalline. Cette dilatation de la maille peut être expliquée par la substitution du Zinc de rayon atomique de $0,075\text{ nm}$ par le cérium de rayon atomique plus grand : $0,115\text{ nm}$ [114].

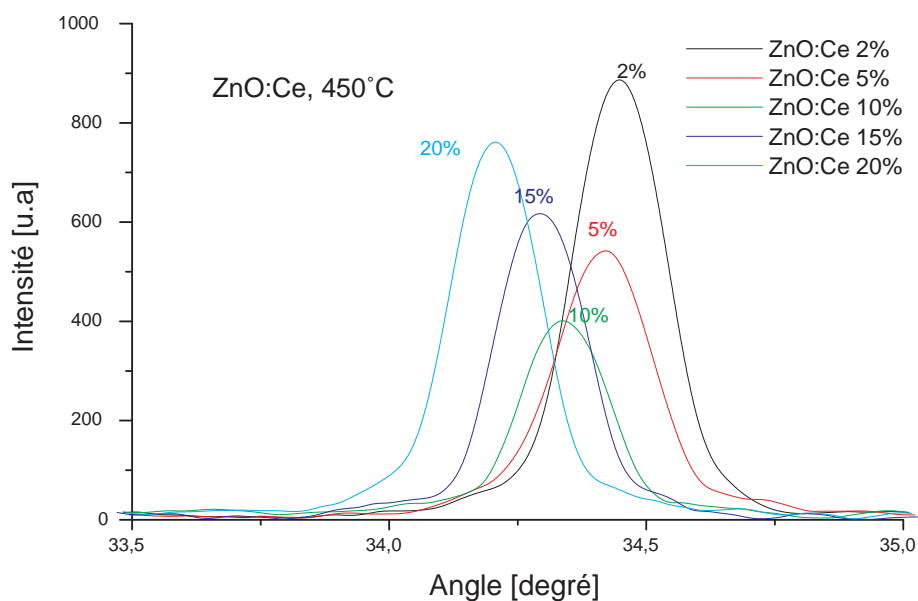


FIG. 4.8 – Position des pics de diffraction aux rayons X et leur intensités pour les couches de ZnO :Ce déposée à la température de $450\text{ }^\circ\text{C}$

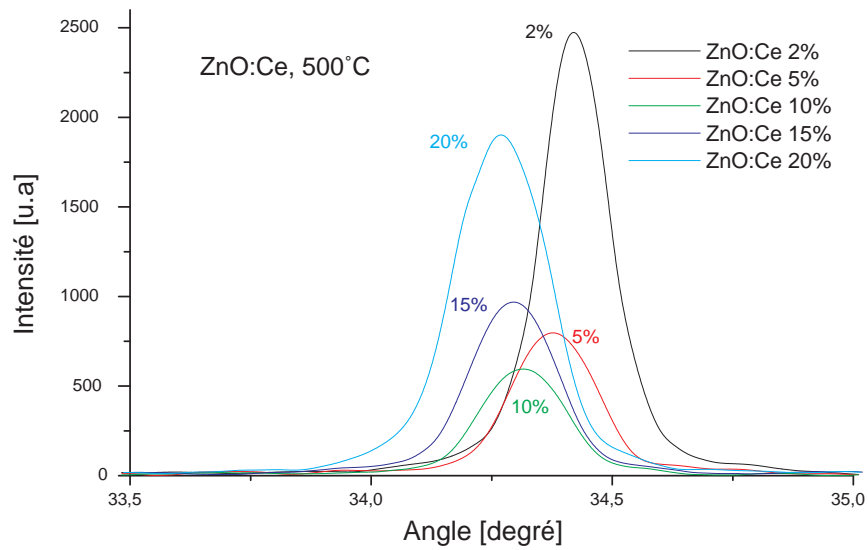


FIG. 4.9 – Position des pics de diffraction aux rayons X et leur intensités pour les couches de ZnO :Ce déposée à la température de 500 °C

c - La taille des grains

A l'aide des valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM) (voir figure 4.10) et la formule de Scherrer, on a obtenu les valeurs des tailles de grains illustrées dans la figure 4.11 pour les couches minces de ZnO :Ce déposée à 450 °C et 500 °C. Les résultats obtenus confirment les observations des rayons X. Les couches dopées à 2% et 20%, déposées à la température de 500°C présentent les tailles les plus grandes présentant ainsi une meilleure cristallinité par rapport aux autres couches dopées au cérium.

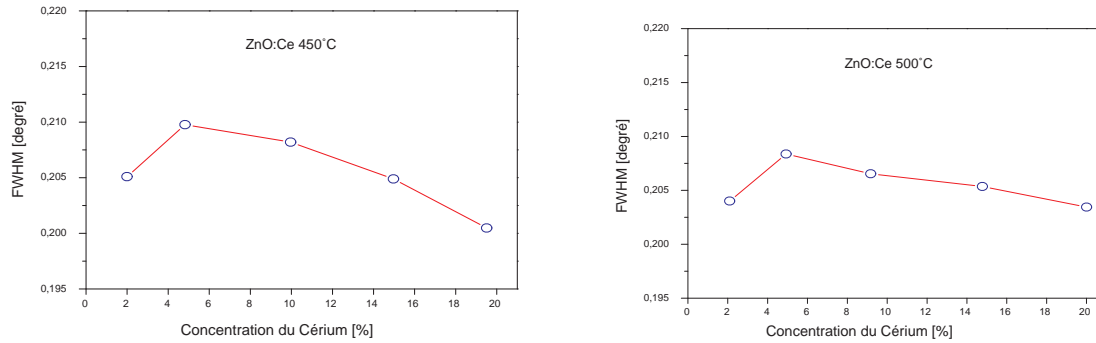


FIG. 4.10 – Largeur à mi-hauteur du pic (002) du ZnO en fonction du dopage du cérium pour les couches déposées aux températures de 450 °C et 500 °C

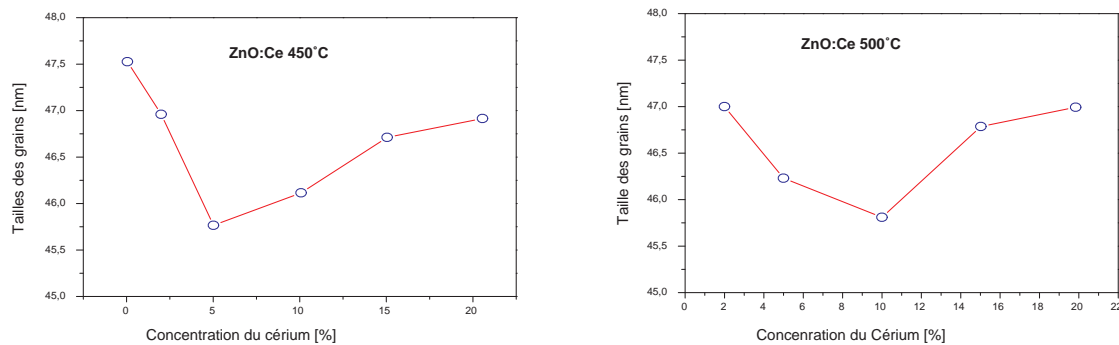


FIG. 4.11 – Variation des tailles de grains des couches minces de ZnO :Ce pour différents taux de dopage et déposées aux températures de 450 °C et 500 °C

4.4.2 Propriétés optiques

L'étude de la photoluminescence, de la transmission, de la rugosité et de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois a été réalisée pour les couches minces dopées au cérium.

a - La photoluminescence

L'étude de la photoluminescence de ZnO est intéressante du fait qu'elle peut fournir des informations sur la qualité des matériaux [115]. Les spectres de photoluminescence pour les couches de ZnO :Ce pour différentes taux de dopage déposées à 450 °C et à 500

4.4. Couches minces de ZnO dopées au cérium élaborées par Spray

°C sont schématisés sur les figures 4.12 et 4.13.

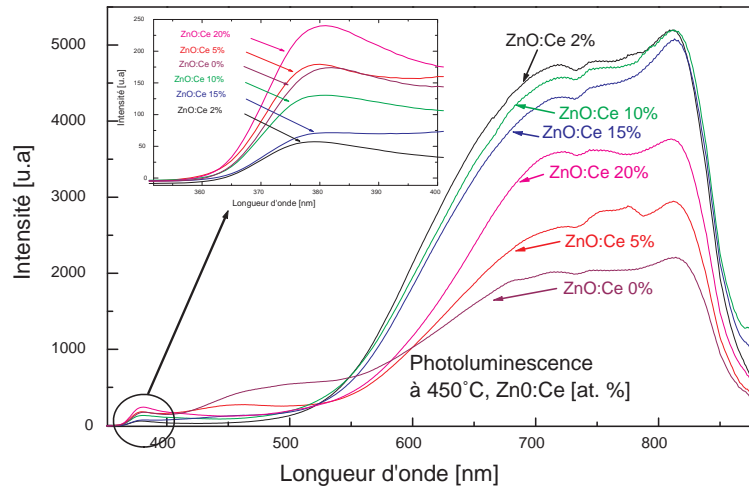


FIG. 4.12 – Spectres de photoluminescence des couches de ZnO :Ce pour différents taux de dopage et déposées à la température de 450 °C

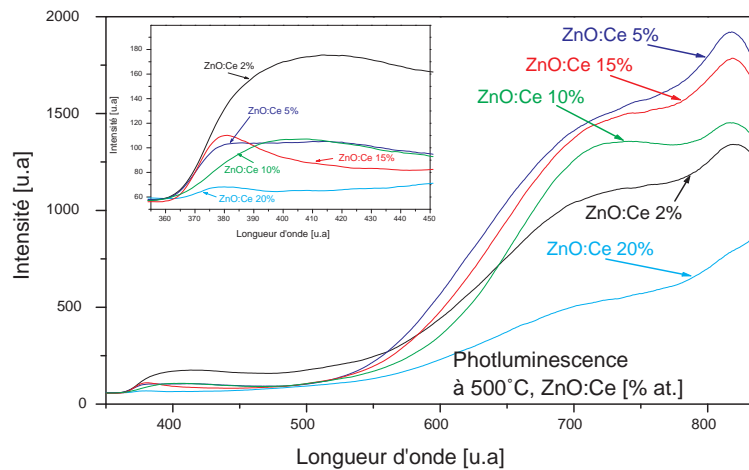


FIG. 4.13 – Les spectres de photoluminescence des couches de ZnO :Ce pour différents taux de dopage et déposées à la température de 500 °C

Les spectres de photoluminescence (PL) des couches minces de ZnO dopées nous montrent trois régions principales d'émission. La première émission dans l'UV, à 382 *nm*, est liée à la transition bande à bande. Elle nous fournit des informations sur la qualité cristalline de nos films observée précédemment par la diffraction aux rayons X. Les deux autres émissions, dans le bleu-vert, à environ 520 *nm* et dans le rouge à 680 *nm*, sont des caractéristiques de l'émission de l'oxyde de zinc dans ses régions. Les origines de ces émissions ont été discutées par différents auteurs. La plupart d'entre eux attribuent ces mêmes émissions aux défauts cristallins dans la couche [116, 117], et aux centres d'activation. Pour d'autres auteurs, les origines de ces émissions ont également été attribuées à la recombinaison d'électron-phonon, à la déformation du réseau de la maille, aux lacunes d'oxygène et aux interstices du zinc introduits pendant la croissance des échantillons [118, 119].

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que la température de dépôt laisse toujours apparaître trois émissions dans les couches de ZnO dopées. La température a un effet sur l'intensité des transitions.

Un tracé de ces spectres pour la région de l'UV et pour une concentration de cérium de 2%, est illustré sur la figure 4.14. On présente sur cette figure la transition bande à bande qui est une transition intrinsèque du ZnO. Comme prévu, l'intensité de cette transition est plus élevée, pour les couches déposées à 500 °C que pour celles déposées à 450 °C. Ceci explique la meilleure qualité cristalline des couches déposées à 500 °C. Les couches dopées génèrent des pics ou des émissions attribuées à la présence du cérium. La déconvolution de ce pic dans les deux spectres, donne naissance à trois pics, le premier et le second sont associés au ZnO [120], et le troisième pic qui probablement associé à une transition intrinsèque du cérium.

4.4. Couches minces de ZnO dopées au cérium élaborées par Spray

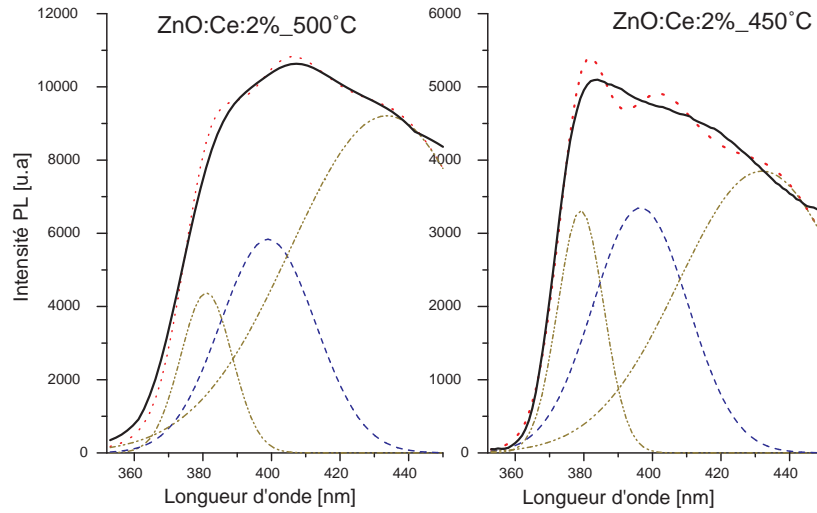


FIG. 4.14 – Résultats des tracés pour la transition bande à bande pour la couche du ZnO :Ce 2% déposée à 450 °C et à 500 °C

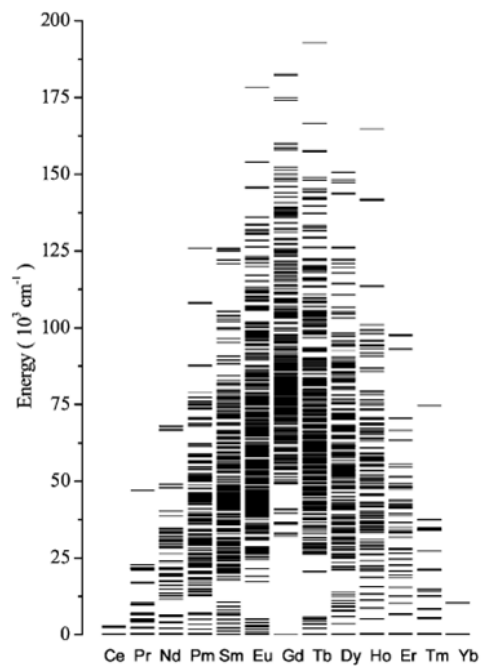


FIG. 4.15 – Diagramme énergétique

b - Propriétés optiques non linéaires

Cette partie concerne les propriétés optiques non linéaires du troisième ordre. On rapporte dans ce qui suit les mesures des susceptibilités non linéaires du troisième ordre de l'oxyde de zinc non dopé et dopé au cérium en utilisant la technique de génération du troisième harmonique (THG) à une longueur d'onde fondamentale de 1064 nm en régime picoseconde.

La génération du troisième harmonique (THG) décrit le processus dans lequel un champ optique fondamental de fréquence ω génère, à travers un milieu non linéaire, un champ optique cohérent de fréquence 3ω . Elle nous permet de déterminer la contribution purement électronique de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois. En régime picoseconde les autres contributions comme les effets thermiques, moléculaires ou autres sont négligées.

Il existe deux points majeurs qui contribuent à l'obtention d'une forte efficacité de conversion :

1. L'augmentation de l'intensité laser ;
2. L'utilisation de matériaux possédant un $\chi^{(3)}$ important.

Les mesures de la THG ont été réalisées par la rotation de l'échantillon dans une gamme angulaire de $\pm 50^\circ$ autour d'un axe, perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau fondamental. Les valeurs de $\chi^{(3)}$ des couches minces du ZnO dopées Ce, ont été évaluées en comparant le signal de THG avec celui de la silice pure (SiO_2), connue comme matériau de référence pour la génération du troisième harmonique et mesuré dans les mêmes conditions ($\chi^{(3)}(\text{SiO}_2) = 3,11 \cdot 10^{-14}$ [esu]).

Les données ont été corrigées en prenant en compte la contribution de l'air. Le résultat expérimental de l'intensité de la THG en fonction de l'angle d'incidence est présenté dans la figure 4.16.

Les données expérimentales ont été analysées en utilisant un modèle théorique sous MatLab. Les valeurs du $\chi^{(3)}$ ont été calculées par l'équation 4.2 [121, 122, 36]. Un calcul détaillé de la formule est donné dans l'Annexe A.

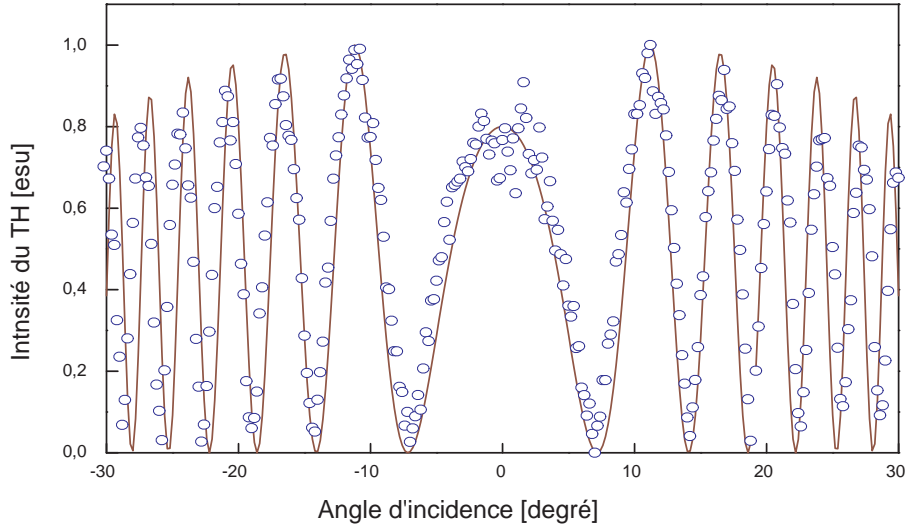


FIG. 4.16 – Franges de Maker obtenues pour un substrat de silice pure

$$I_{3\omega} = \frac{576\pi^6}{n_{3\omega}n_{\omega}^3\lambda_{\omega}^2c^2}|\chi^{(3)}|^2I_{\omega}^3L^2\frac{\sin^2(\Delta KL/2)}{(\Delta KL/2)^2} \quad (4.2)$$

où $I_{3\omega}$ désigne l'intensité de la THG, L la distance parcourue par le faisceau et ΔK le déphasage entre les faisceaux fondamental et du troisième harmonique.

Une série de mesures pour des couches de ZnO :Ce déposées à 450 °C et 500 °C a été réalisée. On a étudié l'influence du dopant ainsi que l'effet de la température de dépôt sur les propriétés optiques non linéaires du troisième ordre.

Notre objectif est déterminer les conditions optimales pour obtenir une importante valeur de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3, $\chi^{(3)}$.

Nous présentant dans les figures suivantes (de 4.18 à 4.30) les résultats obtenus pour les différentes analyses.

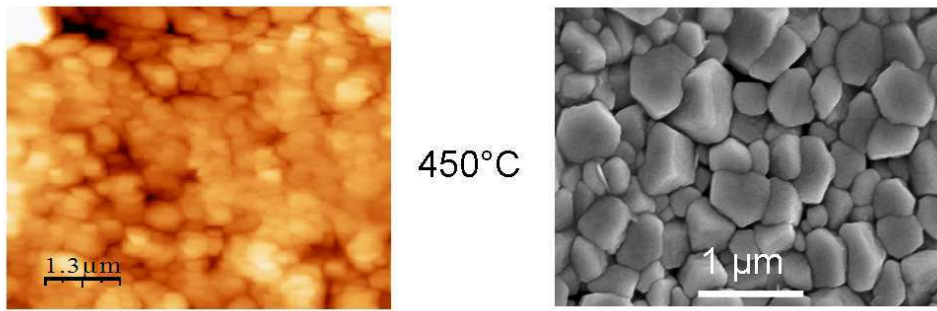


FIG. 4.17 – AFM, MEB obtenues pour une couche de ZnO non dopée déposée à 450 °C

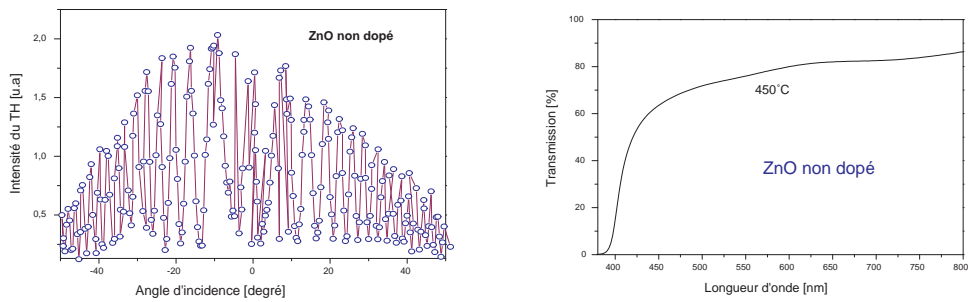


FIG. 4.18 – Transmission et Franges de Maker obtenues pour une couche de ZnO non dopée déposée à 450 °C

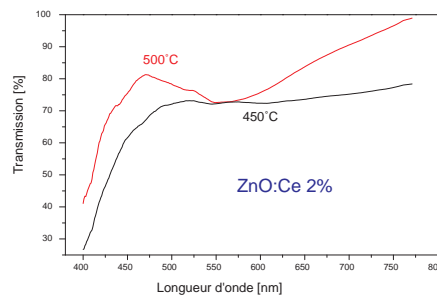


FIG. 4.19 – Transmission obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 2% déposées à 450 °C et à 500 °C

4.4. Couches minces de ZnO dopées au cérium élaborées par Spray

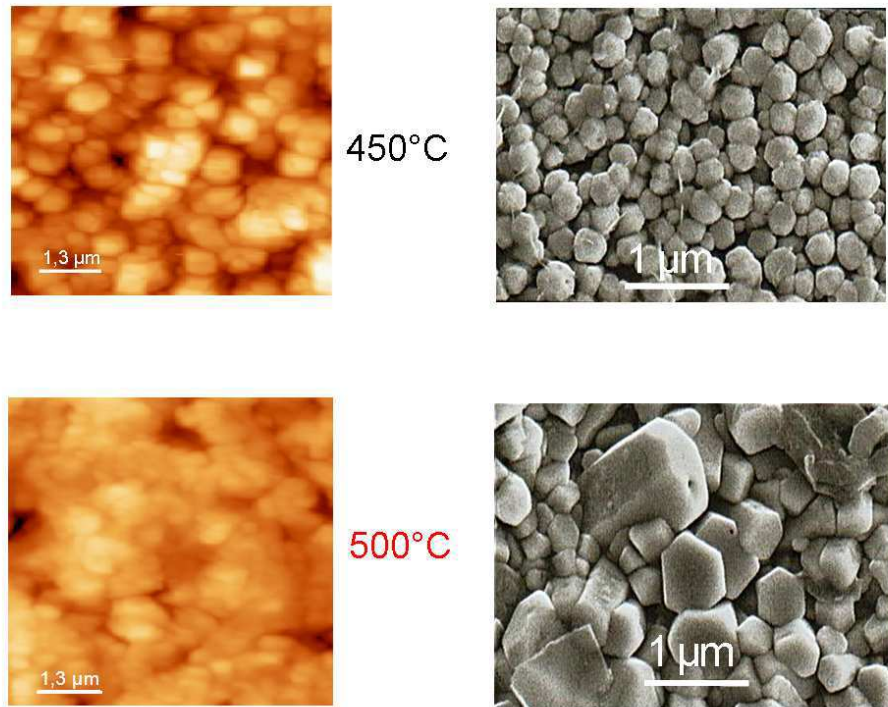


FIG. 4.20 – AFM, MEB obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 2% déposées à 450 °C et à 500 °C

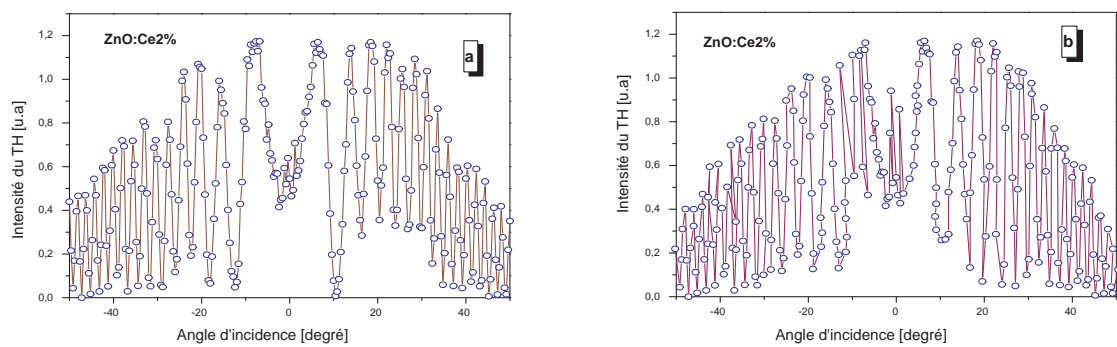


FIG. 4.21 – Franges de Maker obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 2% déposées à 450 °C et à 500 °C

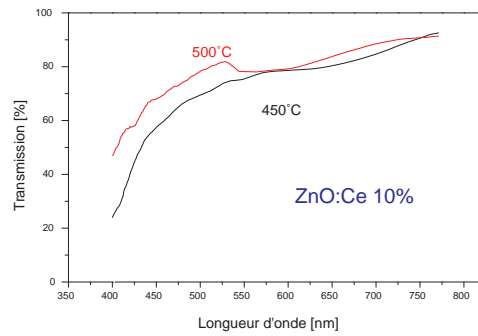


FIG. 4.22 – Transmission obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 10% déposées à 450 °C et à 500 °C

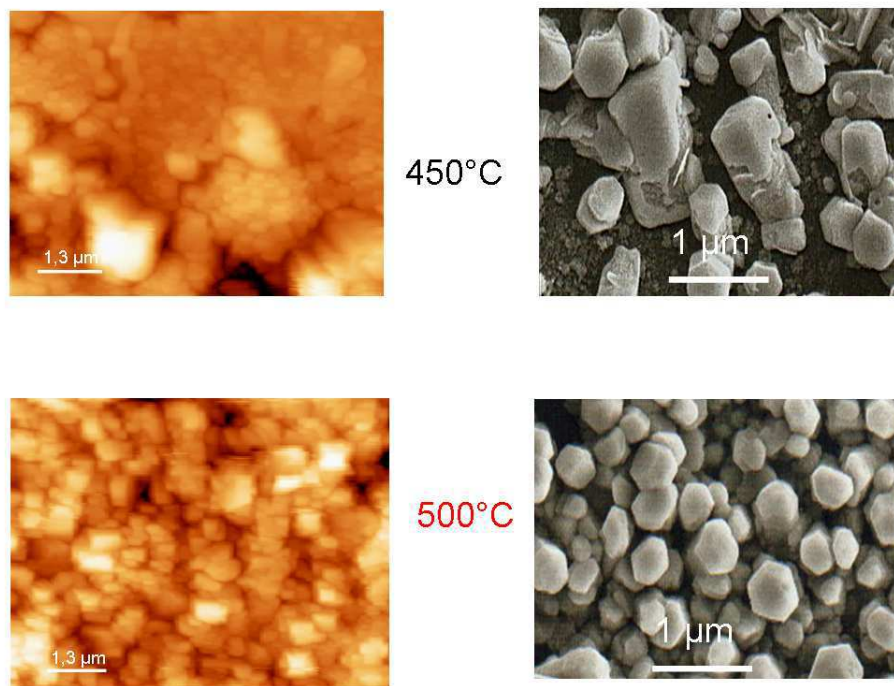


FIG. 4.23 – AFM et MEB obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 10% déposées à 450 °C et à 500 °C

4.4. Couches minces de ZnO dopées au cérium élaborées par Spray

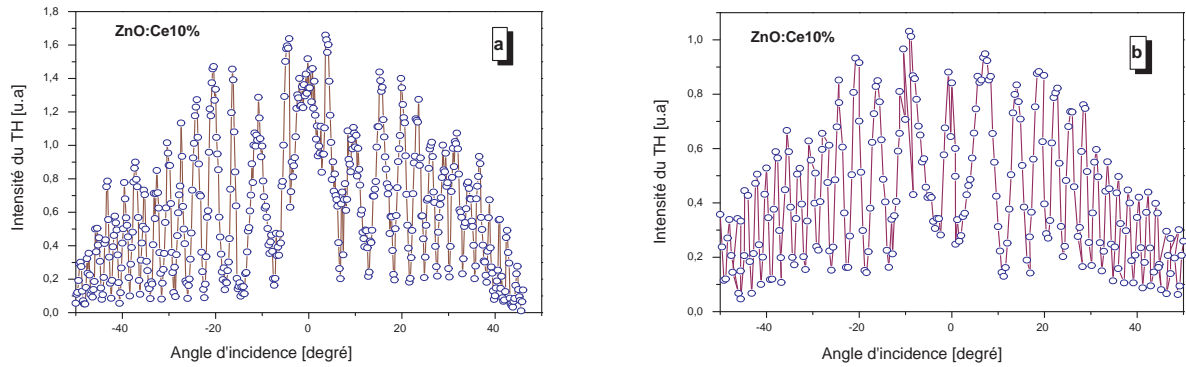


FIG. 4.24 – Franges de Maker obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 10% déposées à 450 °C et à 500 °C

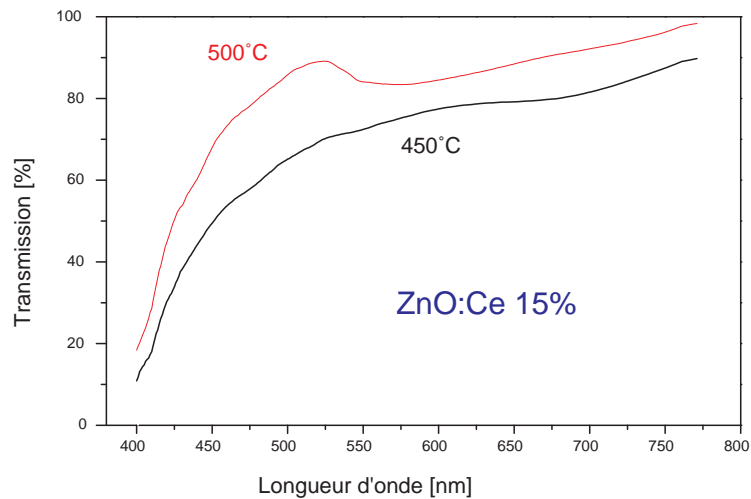


FIG. 4.25 – Transmission obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 15% déposées à 450 °C et à 500 °C

Le calcul des susceptibilités non linéaires d'ordre trois a été effectué par la formule 4.2. Les différents résultats de $\chi^{(3)}$ obtenus sont présentés dans le tableau 4.1.

Le changement du comportement des franges de Maker ainsi que la variation de la susceptibilité non linéaire d'ordre 3, pour les différentes couches dopées et déposées à 450 °C et à 500 °C, sont liés à la qualité des surfaces des couches minces.

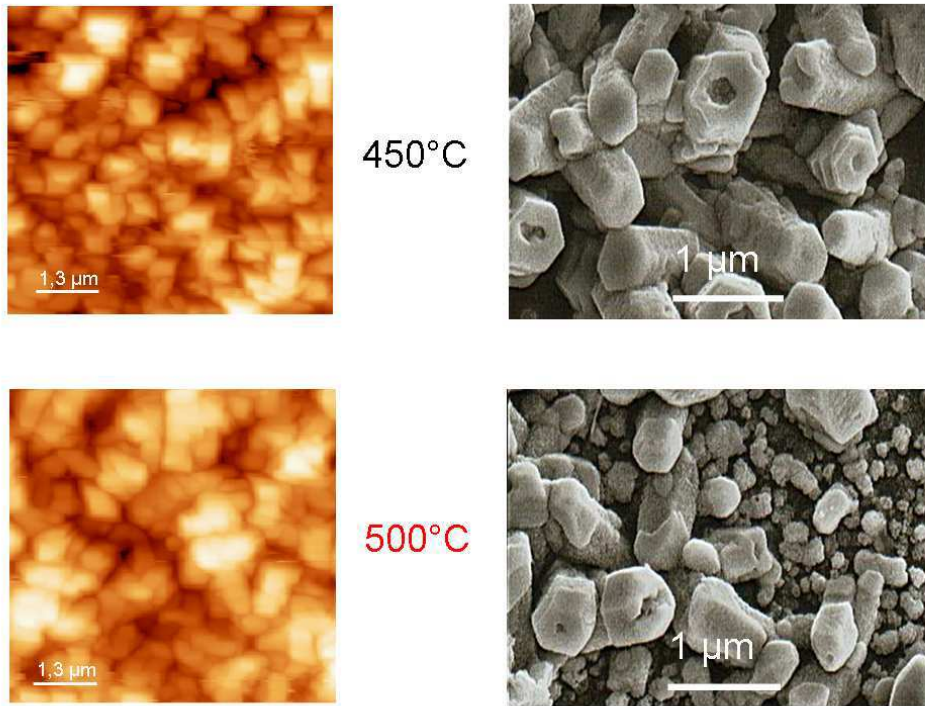


FIG. 4.26 – AFM et MEB obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 15% déposées à 450 °C et à 500 °C

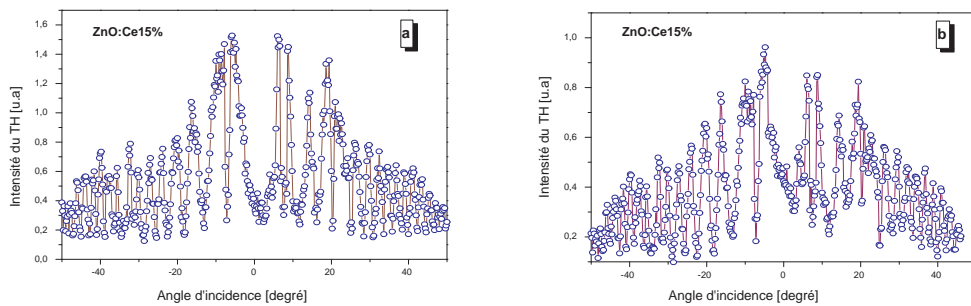


FIG. 4.27 – Franges de Maker obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 15% déposées à 450 °C et à 500 °C

4.4. Couches minces de ZnO dopées au cérium élaborées par Spray

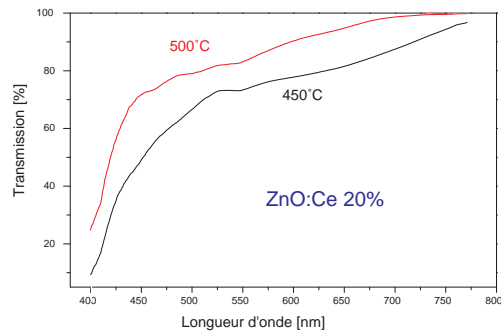


FIG. 4.28 – Transmission obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 20% déposées à 450 °C et à 500 °C

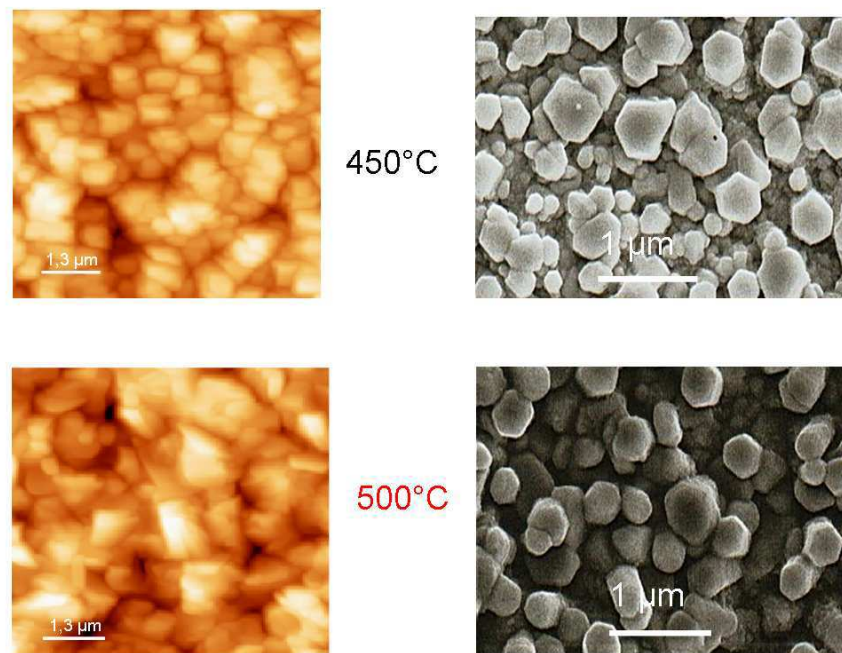


FIG. 4.29 – AFM et MEB obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 20% déposées à 450 °C et à 500 °C

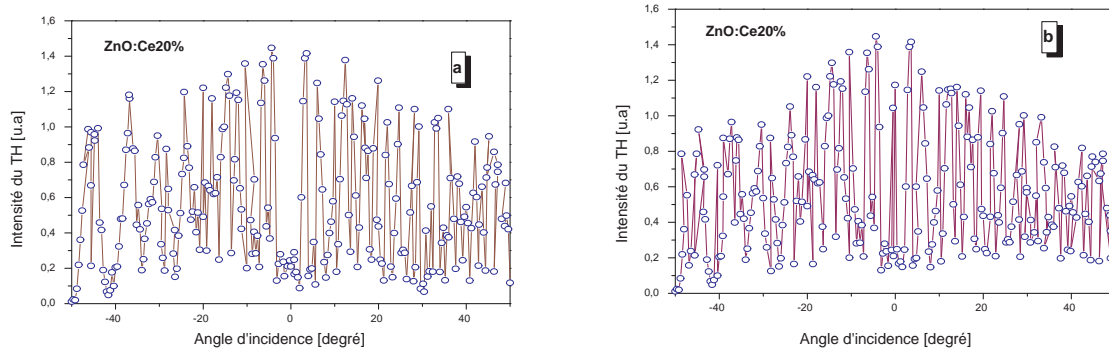


FIG. 4.30 – Franges de Maker obtenues pour les couches de ZnO :Ce à 20% déposées à 450 °C et à 500 °C

On constate d’après le tableau 4.1, présentant les rugosités de surfaces, ainsi que les images AFM et MEB, que la non symétrie ainsi que l’inhomogénéité des franges de Maker sont liées aux taux de rugosité de surface. Cette différence de rugosités est également responsable de la décroissance progressive de l’intensité du spectre de transmission dans le domaine du visible et proche UV.

L’effet de la température sur la cristallinité et la morphologie de surface des couches ont des conséquences importantes sur la variation des susceptibilités non linéaires. Les couches élaborées à 500 °C sont mieux cristallisées et présentent une surface moins rugueuse que les couches obtenues à 450 °C.

On peut constater que la valeur obtenue de la susceptibilité non linéaire d’ordre trois diminue pour les deux températures de dépôt pour les couches dopées jusqu’à 10% puis augmente pour les concentrations élevées. La plus grande valeur de $\chi^{(3)}$ enregistrée, était obtenue pour les couches du ZnO dopées à 2% et pour un dopage supérieur à 15% au cérium et déposée à 500 °C. Ceci est confirmé par une forte efficacité de conversion qui nécessite des couches de surfaces lisses et homogènes. (voir figure 4.31).

4.4. Couches minces de ZnO dopées au cérium élaborées par Spray

Echantillon	Température [T, °C]	Rugosité [R, nm]	Susceptibilité : $\chi^{(3)}$ ($\times 10^{-14}$) [esu]
ZnO non dopé	450	60	92,80
ZnO non dopé	500	79	94,96
ZnO :Ce 2%	450	79	6,38
ZnO :Ce 2%	500	29	32,00
ZnO :Ce 10%	450	120	4,49
ZnO :Ce 10%	500	84	17,10
ZnO :Ce 15%	450	93	5,27
ZnO :Ce 15%	500	69	28,20
ZnO :Ce 20%	450	103	5,90
ZnO :Ce 20%	500	56	28,70

TAB. 4.1 – La rugosité et la température des couches de ZnO :Ce

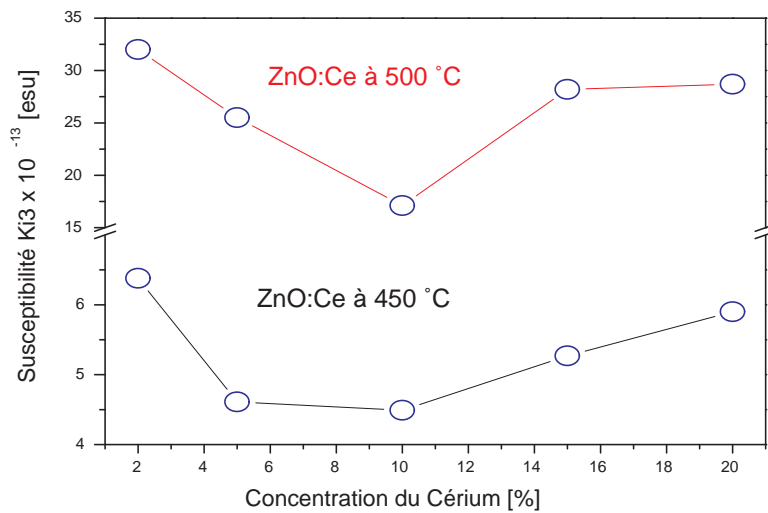


FIG. 4.31 – Valeurs du $\chi^{(3)}$ pour différentes couches minces de ZnO dopées Ce et non dopées et pour différentes températures de dépôt à 450 °C et 500 °C

4.5 Couches minces de ZnO non dopées déposées par *Sputtering*

4.5.1 Physico-chimie des couches minces

Des couches minces de ZnO ont été élaborées par la technique *Sputtering* pour différentes températures.

Les effets de la nature de substrat, et de température de recuit sur les paramètres de la cristallinité [123], et sur les propriétés optiques des couches minces de ZnO ont été étudiés dans cette partie .

Les couches minces déposées sur les substrats de verre manifestent un effet sur la texture de la couche. Le recuit des couches minces de ZnO ayant des épaisseurs plus élevées, augmenter la taille des cristallites, ce qui engendre une augmentation de l'intensité de la cathodoluminescence (CL).

La morphologie de surface des couches minces de ZnO avec différentes épaisseurs déposées sur différents substrats a été caractérisée par le microscope à force atomique (AFM). Les couches minces de ZnO ont été soumises à une excitation de 4 KeV pour l'étude de la cathodoluminescence.

La dépendance de la cristallinité et la taille des cristallites de ZnO sont mis en évidence par les images AFM illustrées dans la la figure 4.32. L'état de surface ainsi que la taille des grains ont été mesurées dans différentes parties de la surface de la couche mince.

La rugosité et la taille des grains en fonction de l'épaisseur de la couche ainsi que le type du substrat et les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 4.2.

La première partie du tableau 4.2 présente les données concernant les couches minces de ZnO déposées dans les conditions optimales, sur des substrats de verre. On peut observer que le minimum de rugosité et une faible granulométrie ont été obtenues pour la couche d'épaisseur 18 *nm*. Ces observations sont conformes aux résultats obtenus par transmission optique (voir Fig. 4.33) [124]. Le même phénomène a été observé par Gorla

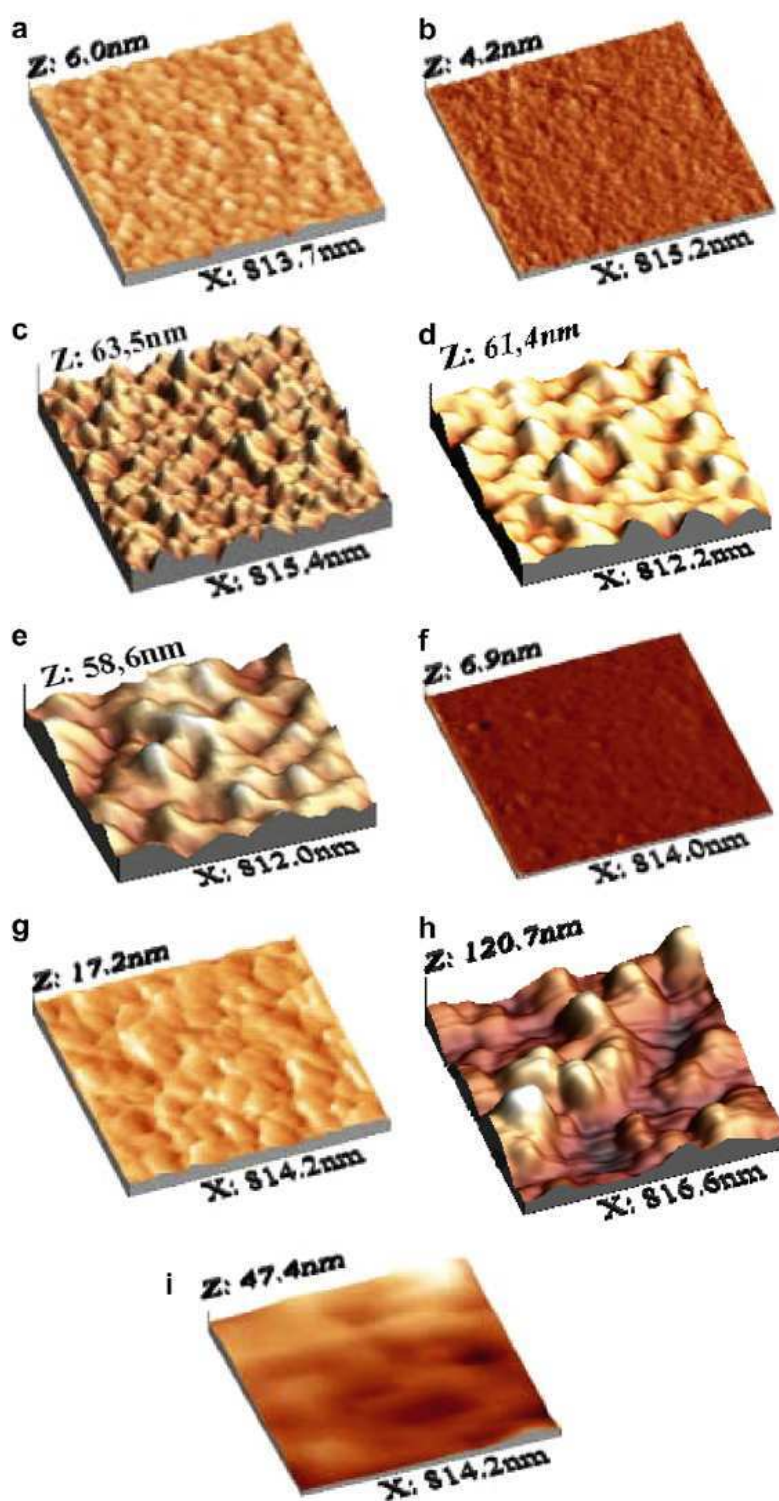


FIG. 4.32 – Images AFM des couches minces de ZnO

Échant.	Structure	Épaisseur [nm]	Recuit	Rugosité [nm]	Taille des grains [nm]
(a)	ZnO/Verre	10	-	1,6	40 ± 5
(b)	ZnO/Verre	18	-	1,3	10 ± 2
(c)	ZnO/Verre	120	-	8,00	93 ± 14
(d)	ZnO/Verre	245	-	12,20	83 ± 12
(e)	ZnO/Verre	600	-	10,00	100 ± 16
(f)	ZnO/ITO/Verre	600	-	0,89	16 ± 1
(g)	ZnO/Quartz	600	-	2,1	65 ± 10
(h)	ZnO/Quartz	600	à $T = 850$ °C dans la vapeur de Zn	2,8	170
(i)	ZnO/Quartz	600	à $T = 850$ °C sous air	1,1	300

TAB. 4.2 – La rugosité et la taille moyenne des grains des couches de ZnO en fonction de l'épaisseur de la couche, la nature de substrat et la température de recuit

et al. sur des couches minces de ZnO déposées sur le saphir [4], avec une rugosité d'environ $d = 10$ nm.

La substitution du verre par le quartz ainsi que le recuit ont engendré une augmentation de la taille des cristallites. La couche de meilleure cristallinité est obtenue pour un recuit à $T = 850$ °C sous l'air. Pour améliorer la qualité de surface des couches minces à base de ZnO, nous avons pensé à déposer nos couches sur une couche mince conductrice et transparente d'oxyde d'indium dopée étain (ITO) qui présente une bonne adhérence sur le substrat.

Le déplacement du spectre de transmission est le résultat d'une variation du gap optique, qui est liée au taux de cristallinité des couches. (Ces valeurs du gap optique sont liées aux transitions des queues de bandes dans la bande interdite).

Une meilleure qualité est obtenue pour la couche déposée sur ITO. On peut conclure que les couches déposées sur le substrat d'ITO peuvent avoir éventuellement des bonnes propriétés structurelles et optiques.

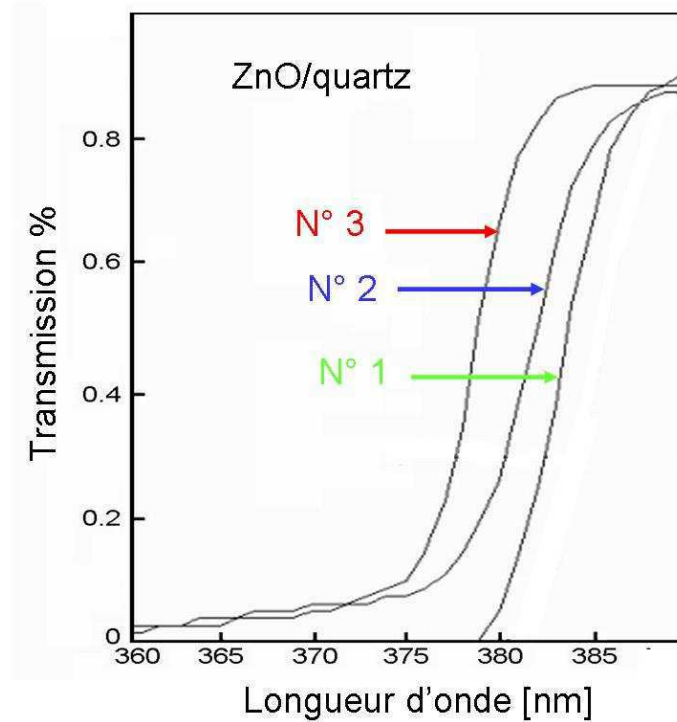


FIG. 4.33 – Transmission des couches de ZnO déposées sur quartz, N°1 : sans recuit, N°2 : recuit sous air à 600°C pendant 3h, N°3 : recuit sous air à 850°C pendant 3h

D'ailleurs, on constate que, les propriétés spectroscopiques dépendent considérablement de la cristallinité des couches minces. En particulier, l'intensité de la cathodoluminescence pour les trois différentes couches minces de ZnO déposées sur le substrat de quartz qui augmente avec la croissance de la taille de cristallite (voir Fig. 4.34). Ceci concerne les bandes de transitions luminescentes de niveaux excitoniques et des deux niveaux profonds déjà observées en de tels matériaux [124] autour de 370-380 nm, 430-440 nm et 500-560 nm, respectivement. L'émission du vert de la cathodoluminescence avec un maximum de au-dessus de $\lambda = 500$ nm est associée aux lacunes d'oxygènes V_o . L'émission du bleu dans la région de 430-440 nm est due aux atomes accepteurs, c.à.d. les lacunes de Zinc V_{Zn} qui sont formés en présence d'un excès d'oxygène dans la maille de ZnO. L'émission UV à 372-380 nm est due a une recombinaison radiative des excitons liés.

Le déplacement du spectre de cathodoluminescence (voir inset figure 4.34), en la va-

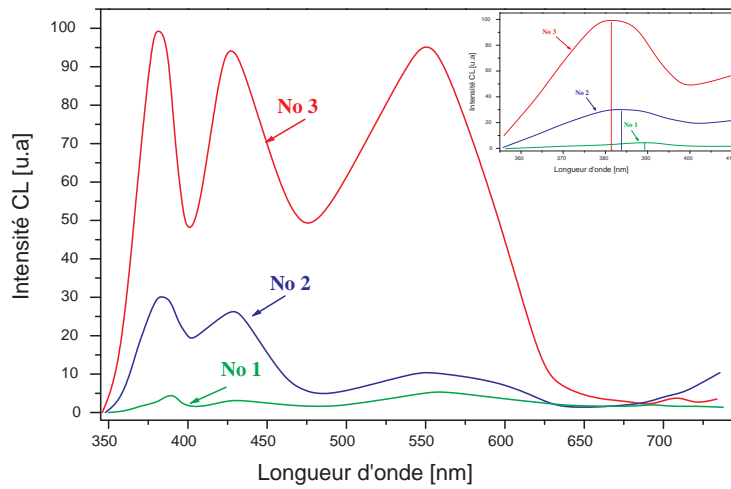


FIG. 4.34 – Spectres de cathodoluminescence des couches minces de ZnO déposées sur un substrat de quartz : No.1- échantillon d'épaisseur $d = 600 \text{ nm}$ non recuit ; No.2- échantillon d'épaisseur $d = 600 \text{ nm}$ recuit dans l'air à $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3h ; No.3- échantillon d'épaisseur $d = 600 \text{ nm}$ recuit dans l'air à $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$

riation de la transition bande à bande traduit la variation du gap optique déjà observée par les spectres de transmission.

4.5.2 Les résultats de la GSH :

Une étude des non-linéarités des couches minces de ZnO élaborées par la technique *Sputtering* a été effectuée. Les mesures des propriétés non linéaires du second ordre des différentes couches de ZnO sont illustrées sur les figures 4.35 à 4.37.

L'étalonnage des mesures de second harmonique a été réalisé en utilisant une lame de Quartz de coupe 'Y'. Le Quartz constitue un échantillon de référence car son coefficient d_{11} est bien connu.

Une analyse des données expérimentales a été réalisée en utilisant un modèle théorique sous MatLab. Les valeurs de $\chi^{(2)}$ ont été calculées par l'équation suivante [36] :

4.5. Couches minces de ZnO non dopées déposées par Sputtering

$$I_{2\omega} = \frac{2\pi^2}{\varepsilon c \lambda^2 n_{\omega}^2 n_{2\omega}} |\chi^{(2)}|^2 I_{\omega}^2 L^2 \frac{\sin^2(\Delta K L / 2)}{(\Delta K L / 2)^2} \quad (4.3)$$

où $I_{2\omega}$ désigne l'intensité de la SHG, L l'épaisseur des échantillons et ΔK le déphasage entre les faisceaux fondamental et du deuxième harmonique.

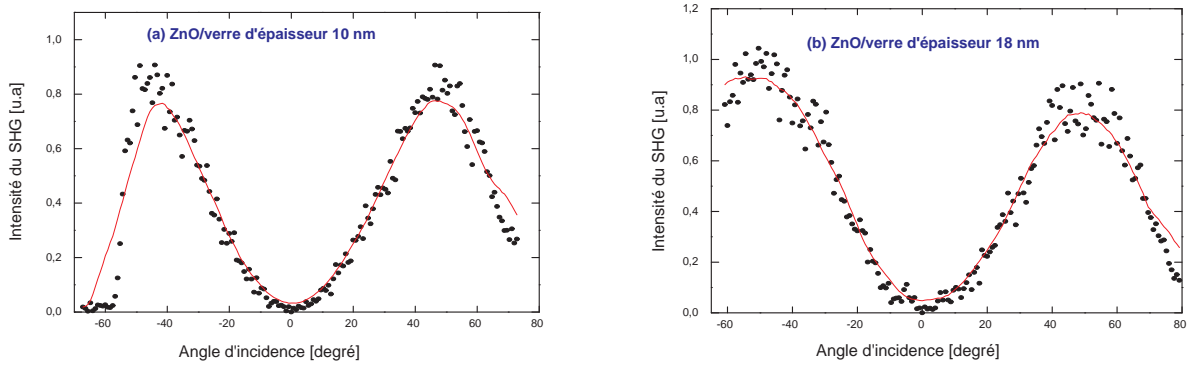


FIG. 4.35 – Résultats de SHG obtenus pour une couche de ZnO de 10 nm d'épaisseur (a) et de 18 nm (b)

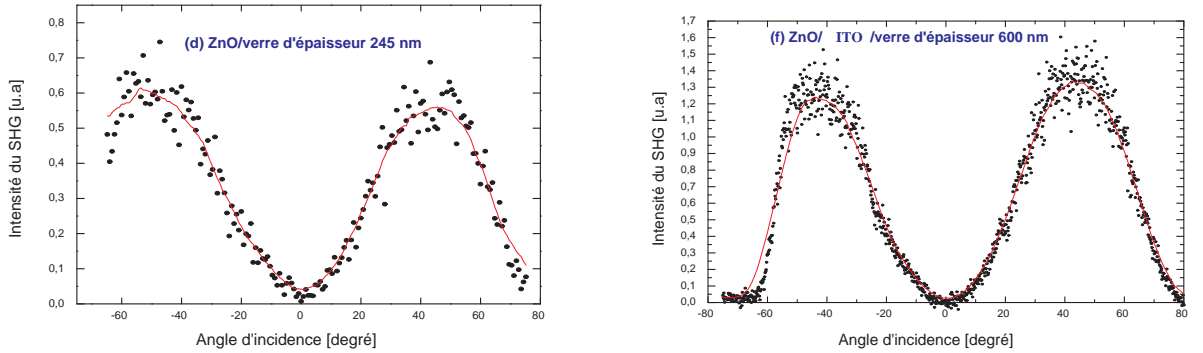


FIG. 4.36 – Résultats de SHG obtenus pour une couche de ZnO de 120 nm d'épaisseur (c) et de 245 nm (d)

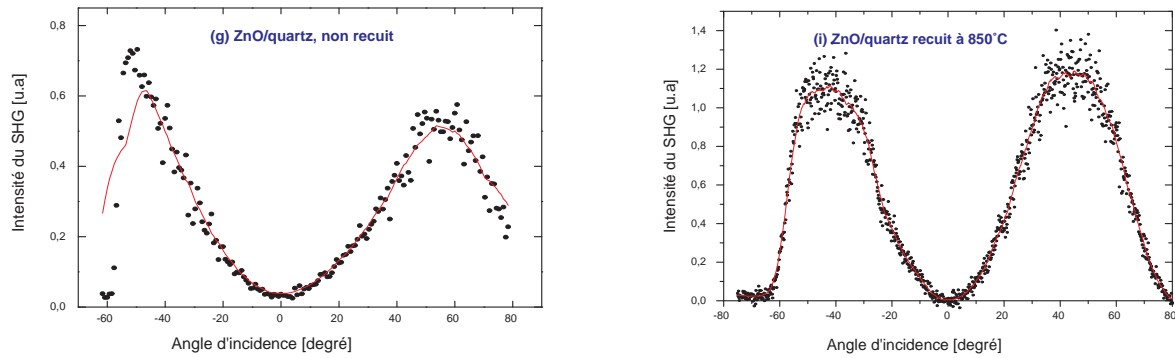


FIG. 4.37 – Résultats de SHG obtenus pour des couches de ZnO déposées sur quartz, recuites à 600 °C et à 850 °C sous air

Les différents résultats concernant les valeurs de susceptibilité non linéaire d'ordre 2 sont illustrés sur les figures 4.38 et 4.39

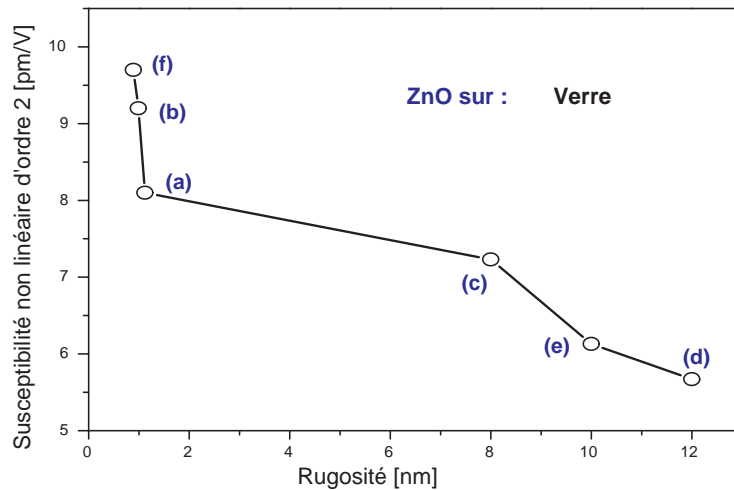


FIG. 4.38 – Valeurs de susceptibilité non linéaires d'ordre 2 pour différentes couches minces de ZnO déposées sur le verre

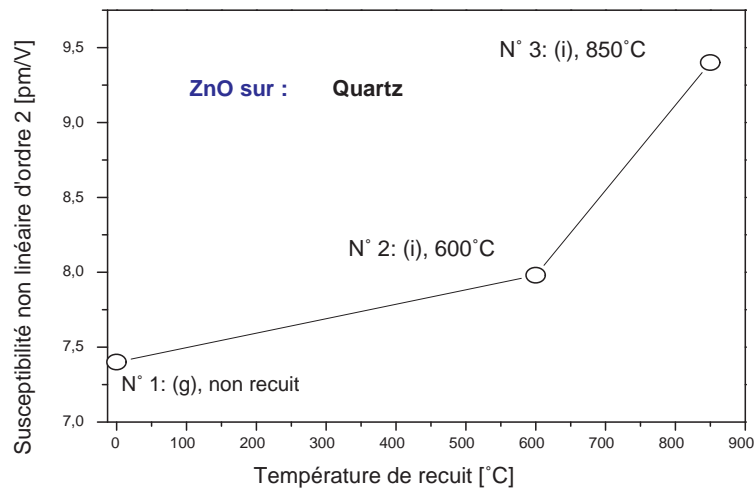


FIG. 4.39 – Valeurs de susceptibilité non linéaires d'ordre 2 pour différentes couches minces de ZnO déposées sur le quartz

L'analyse spectrale de ces résultats nous montre qu'il y a une forte relation entre le signal du second harmonique et la structure des couches minces ainsi que la rugosité de surface. Lorsque la rugosité diminue la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 augmente ; Ceci est dû à la bonne qualité de la surface ainsi qu'une bonne répartition des cristallites. Ce résultat est en bon accord avec les mesures de la cathodoluminescence faites sur les couches recuites à 850°C et qui présentent de fortes intensités lumineuses traduisant une meilleure cristallinité.

Une amélioration des propriétés optiques non linéaires du second ordre a été observée sur les couches déposées sur différents substrats. Une nette augmentation du second harmonique est enregistrée sur des couches recuites à des températures élevées (Quartz) et sur des substrats conducteurs (ITO). Un travail systématique sur la nature des substrats peut être développé pour mieux optimiser les propriétés optiques non linéaires du second ordre.

4.5.3 Les non-linéarités du troisième ordre : GTH :

Dans cette partie l'étude des propriétés optiques non linéaires du troisième ordre a été faite pour deux séries de couches minces de ZnO, déposées respectivement sur le verre et le quartz. D'après le tableau 4.2 un recuit a été fait pour les couches minces déposées sur le quartz pour étudier l'influence de la température de recuit ainsi que la rugosité de surface sur les non-linéarités optiques du troisième ordre.

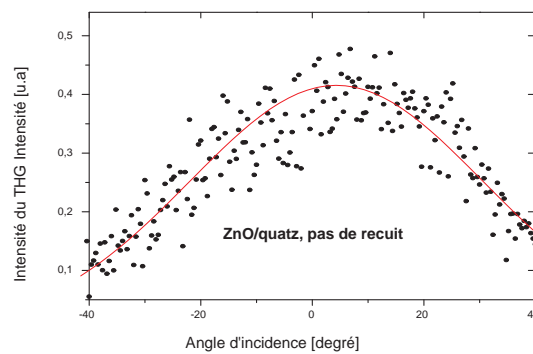


FIG. 4.40 – Intensité de la troisième harmonique pour une couche de ZnO non recuite, échantillon (g)

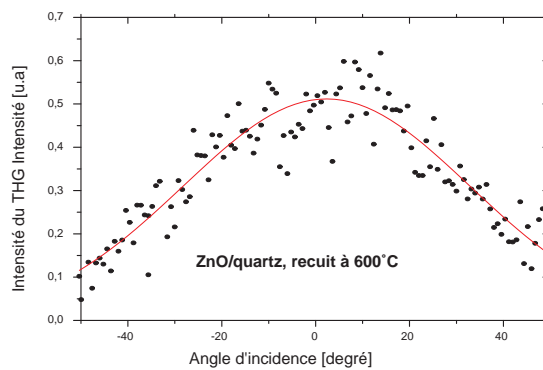


FIG. 4.41 – Intensité de la troisième harmonique pour une couche de ZnO recuite sous air à $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 3 heures, échantillon (i)

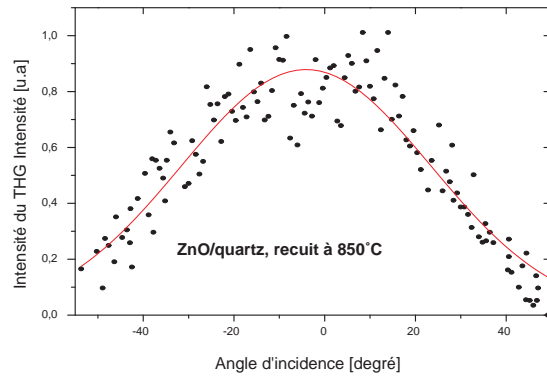


FIG. 4.42 – Intensité de la troisième harmonique pour une couche de ZnO recuite sous air à $T = 850$ °C, échantillon (i)

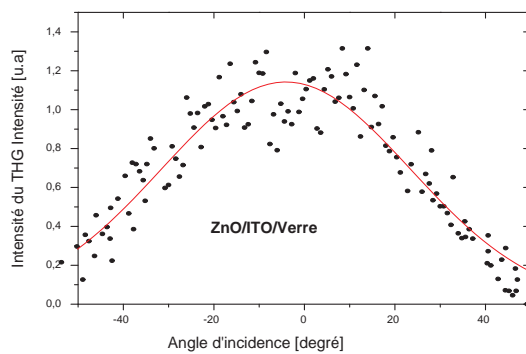


FIG. 4.43 – Intensité de la troisième harmonique pour une couche de ZnO déposée sur ITO puis verre, échantillon (f)

L'analyse de ces résultats montre qu'une forte intensité du troisième harmonique est enregistrée pour la couche de ZnO déposée sur ITO, et sur la couche déposée sur le quartz et recuite à 850 °C. Ceci est traduit par une forte susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$.

On donne par la suite les valeurs de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois pour ces couches (voir figures 4.44 et 4.45). En utilisant le model théorique de Reintjes [36], on obtient :

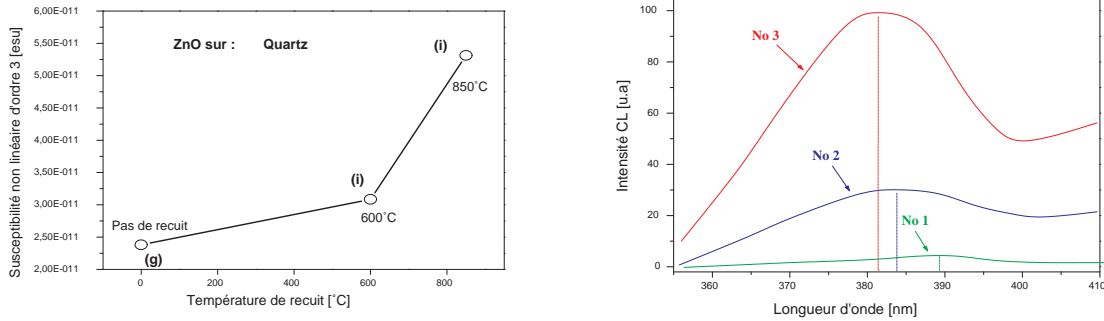


FIG. 4.44 – Valeurs de $\chi^{(3)}$ et les transition bande à bande pour les couches de ZnO déposées sur le quartz

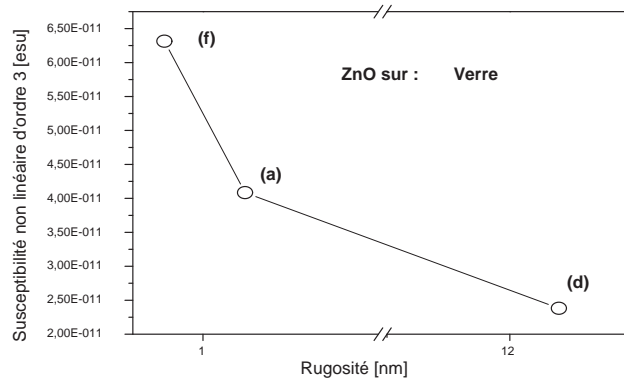


FIG. 4.45 – Valeurs de $\chi^{(3)}$ pour les couches de ZnO déposées sur le verre

Il a été montré d'après l'étude spectrale de la cathodoluminescence que, la température de recuit fait augmenter l'émission bande à bande ce qui traduit par une forte cristallinité des couches minces. Le même résultat a été observé concernant la susceptibilité non linéaire d'ordre trois qui varie en fonction de la température de recuit. Les non-linéarités optiques sont fortement liées à la qualité cristalline des couches minces.

Une étude comparative des meilleurs résultats obtenus par les deux méthodes, *Spray* et *Sputtering* est donnée dans le tableau 4.3.

Films de ZnO	Année	Préparation	Technique	$\chi^{(3)}$ [esu]
R. Adair et al. [37]	1989	Cristaux	Z-Scan	$0,12 \times 10^{-12}$
G.I. Petrov et al. [38]	2003	PLD	THG	$1,20 \times 10^{-12}$
C.Y. Liu et al. [39]	2004	MOCVD	THG	$3,77 \times 10^{-12}$
A. Zappettini et al. [40]	2004	Cristaux	THG	$2,20 \times 10^{-12}$
V. Narayanan et al. [41]	2005	PLD	THG	$9,56 \times 10^{-12}$
L. Castaneda et al. [42]	2006	Spray	THG	$0,72 \times 10^{-12}$
Notre travail	2005	Spray	THG	$0,94 \times 10^{-12}$
	2007	Sputtering	THG	$63,1 \times 10^{-12}$

TAB. 4.3 – Comparaison des différents résultats obtenus pour les non-linéarités du troisième ordre, effectués par de nombreux auteurs, pour les couches minces de ZnO non dopées élaborées par différentes méthodes

D'après le tableau 4.3, on peut remarquer que la qualité des couches obtenues par *Sputtering* se traduit au niveau de la génération de la troisième harmonique par des valeurs de susceptibilités supérieures aux valeurs obtenues par les autres techniques.

La valeur de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre enregistrée par les couches élaborées par la technique *Spray* est comparable à celle obtenue par des couches minces élaborées par *MOCVD*

4.6 Conclusions

Une optimisation des paramètres de préparation des couches minces par la technique de pulvérisation chimique réactive (*Spray*) a été faite. L'étude était faite en fonction du débit, de la température de dépôt (ou de substrat), de la pression de l'air et la concentration du dopant.

Dans ce travail nous avons mis en évidence pour la première fois les propriétés non linéaires dans les couches minces de ZnO dopées cérium élaborées par pulvérisation chi-

mique réactive (*Spray*). Le dopage au cérium conserve la cristallinité de l'oxyde de zinc et les propriétés optiques.

La caractérisation physico-chimique a montré que les couches minces obtenues sont cristallisées avec une bonne adhérence et une bonne qualité de surface en fonction de la concentration du dopant ainsi que la température de dépôt.

Il a été montré que les couches de ZnO dopées au cérium possèdent de fortes propriétés optiques non linéaires du troisième ordre. Une forte susceptibilité non linéaire d'ordre trois a été obtenue même pour des taux de dopages élevés.

La susceptibilité non linéaire du troisième ordre obtenue, dépend de la rugosité de surface des couches, déterminée par les clichés AFM et la transmission optique.

La rugosité des couches obtenue par spray est assez importante ce qui c'est répercuté négativement sur les résultats de transmission de luminescence et de génération du troisième harmonique. Pour remédier à ce problème nous avons utilisé la technique de pulvérisation cathodique *Sputtering*, cette technique connue par l'élaboration des couches minces de bonne qualité de surface.

La caractérisation physico-chimique a montré que les couches minces obtenues par la technique (*Sputtering*) sont cristallisées avec une bonne adhérence et un état de surface dépend de la température et la nature du substrat.

L'études des propriétés optiques de ces couches a montré que la nature du substrat ainsi que la température de recuit jouent un rôle déterminant dans son amélioration. Une forte intensité de cathodoluminescence dans l'UV et de fortes intensités de second et troisième harmoniques ayant des valeurs de susceptibilités de $\chi^{(2)} = 9,7 \text{ pm/V}$ et $\chi^{(3)} = 6,31 \cdot 10^{-11} [\text{esu}]$ ont été enregistrées.

Conclusion générale

Ce travail de thèse en cotutelle concerne plus spécifiquement les matériaux semi-conducteurs binaires à large bande interdite $A^{II}B^{VI}$. L'objectif principal du présent travail était d'optimiser les propriétés optiques linéaires et non linéaires de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) par la variation de plusieurs paramètres à savoir : température de substrat et de recuit, nature de substrat, taux de dopage, techniques d'élaboration...

La première contribution est une étude bibliographique sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de zinc, ainsi que de ses applications potentielles. Dans le souci d'une meilleure compréhension des interactions lumière-matière intervenant au sein de ce matériau, les propriétés structurales, électroniques et optiques ont été développées également. Une initiation à l'optique non linéaire, a également permis de compléter cette étude en introduisant les outils mathématiques nécessaires et l'ensemble des processus physiques intervenant dans ce domaine.

L'incorporation du cérium en tant que dopant dans la matrice du ZnO a conduit à l'augmentation de sa stabilité électrochimique. La préparation des couches minces a été réalisée en utilisant deux techniques connues : la technique de pulvérisation chimique réactive "*Spray*" et la technique de pulvérisation cathodique "*Sputtering*". En vue de l'amélioration de la qualité des couches minces obtenues, une optimisation de l'influence des conditions et paramètres de dépôt a été menée sur ces deux techniques, notamment en fonction de la nature et de la température du substrat, du débit de pulvérisation, de la température de recuit et la concentration du dopant.

La caractérisation par diffraction aux rayons X a montré que les couches obtenues sont cristallisées dans une structure hexagonale quelque soit la technique utilisée, avec une orientation préférentielle suivant un axe perpendiculaire au substrat.

Une bonne corrélation entre les clichés obtenus par microscope électronique à balayage (MEB) et les spectres obtenus par la diffraction aux rayons X a été observée et a permis de mettre en évidence la qualité des couches minces préparées.

Les spectres de photoluminescence (PL) des couches minces de ZnO dopées ont montré trois émissions principales :

- une raie à 382 nm caractérisant la transition bande à bande de l'oxyde de zinc,
- deux raies caractéristiques à 520 et 680 nm.

Nous avons noté que l'émission bande à bande est très sensible à la qualité cristalline des couches.

Les propriétés optiques non linéaires évaluées dans ce travail se sont avérées être fortement corrélées à la qualité des couches minces préparées par les deux techniques utilisées : Spray et Sputtering. Concernant les couches élaborées par la technique Spray, les paramètres variés lors de l'élaboration étaient la température de dépôt et la concentration du dopant. Les études menées ont montré que la qualité cristalline joue un rôle prédominant dans la variation des propriétés optiques non linéaires du troisième ordre. L'augmentation de la température de dépôt accroît la cristallinité des couches minces conduisant ainsi à une augmentation de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre (3). L'ajout de Cérium en tant que dopant dans ces couches a introduit une variation de la susceptibilité $\chi^{(3)}$. La valeur optimale a été obtenue pour une concentration de 2% où $\chi^{(3)} = 0,32 \times 10^{-12}$ [esu].

S'agissant de la technique de Sputtering, sur l'ensemble des facteurs examinés, la température de recuit ainsi que la rugosité de la surface sont apparus comme étant des paramètres pertinents. Les études accomplies ont montré que l'augmentation de la température de recuit a conduit à une amélioration des susceptibilités optiques non linéaires du troisième ordre de ces matériaux. Des résultats allant dans le même sens ont été obtenus avec une diminution de la rugosité des surfaces des couches minces déterminées par microscopie à force atomique (AFM). Cette tendance a également été confirmée par les spectres de transmission optique.

La comparaison de ces deux techniques a montré que les couches minces élaborées par Sputtering présentent la meilleure qualité de surface et une bonne cristallinité, et conduit par conséquent à l'obtention de non linéarités optiques plus importantes.

Dans la perspective d'avoir de plus fortes réponses optiques non linéaires des couches minces d'oxyde de zinc, nous nous sommes proposé de modifier la surface du substrat en introduisant une couche intermédiaire telle que l'ITO pour influencer sur la croissance cristalline des couches. Les résultats prometteurs obtenus avec cette dernière ont montré que la rugosité était presque nulle, et que la qualité cristalline était conservée. Cette couche présente l'avantage d'être conductrice, et peut par conséquent être utilisée pour étudier les propriétés de conduction des dépôts. L'influence d'autres couches intermédiaires (métalliques ou autres) est envisagée.

Bibliographie

- [1] X. Nguyen Phu, J.L. Ferrier, J. Gazengel, G. Rivoire, *Opt.Comm.*, 68, (1988)
- [2] P. Chavel, S. Laval, J. Taboury, *Fonctions optiques dans l'ordinateur*, *Rev. Phys. App.*, 22, 10 (1987)
- [3] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17, 339 (1997)
- [4] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback and H. Shen, *J. App. Phys.*, 85, 2595 (1999)
- [5] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 48, 1, 249 (2001)
- [6] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, 380 (1994)
- [7] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29, 6529 (1994)
- [8] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma and M. Kawasaki, *J. App. Phys.*, 94, 7768 (2003)
- [9] J.F. Guillemoles, A. Lusson, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6, 379(1994)
- [10] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75, 190 (2000)
- [11] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 212, 451 (2004)
J. Chim. Phys., 96, 232, (1999)
- [12] M. Addou, A. Mounim, B. Idrissi, M. Regragui, A. Bougrine and A. Kachouane, *J. Chim. Phys.*, 96, 232, (1999)
- [13] S. Matnuzzi, F. Cabane, *Int. Conf. Solar Energy. Ed* (1997)
- [14] C.X. Qui and I. Shih, *Solar Energy Materials*, 13, 75 (1986)
- [15] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58, 938 (2004)
- [16] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing (1995)
- [17] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38, 1349 (2002)
- [18] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Vol. 5, Masson & Cie, Paris (1962)

-
- [19] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61, 15019 (2000)
- [20] V. Srikant, D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447 (1998)
- [21] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid films 1, 102 (1986)
- [22] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping, physica status solidi b, 229, 2, 911 (2001)
- [23] Handbook of Chemistry and Physics, 56th Edition, Ed. R.C. Weast, CRS Press, (1975)
- [24] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, Thin Solid Films, 348, 165 (1999)
- [25] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna, Cryst. Res. Technol., 35, 1193 (2000)
- [26] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80, 3518 (2002)
- [27] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D : Appl. Phys., 31, L71 (1998)
- [28] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li and J. Xu, Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B169, 59 (2000)
- [29] R. Adair, L. L. Chase, and S. A. Payne, Nonlinear refractive index of optical crystals, Phys. Rev. B, 39, 3337 (1989)
- [30] X.J. Zhang, W. Ji, and S.H. Tang, Determination of optical nonlinearities and carrier lifetime in ZnO, J. Opt. Soc. Am. B, 14, 1951 (1997)
- [31] J.C. Johnson, K.P. Knutsen, H.Q. Yan, M. Law, Y.F. Zhang, P.D. Yang, and R.J. Saykally, Ultrafast carrier dynamics in single ZnO nanowire and nanoribbon lasers, Nano Lett. 4, 197 (2004)
- [32] C.K. Sun, S.Z. Sun, K.H. Lin, K.Y.J. Zhang, H.L. Liu, S.C. Liu, and J.J. Wu, Ultrafast carrier dynamics in ZnO nanorods, Appl. Phys. Lett. 87, 023106 (2005)
- [33] J.-H. Lin, Y.-J. Chen, H.-Y. Lin, and W.-F. Hsieh, Two-photon resonance assisted huge nonlinear refraction and absorption in ZnO thin films, J. Appl. Phys. 97, 033526 (2005)
- [34] F. Kajzar and J. Messier, Phys. Rev. A32, 2352 (1985)
- [35] X.H. Wang, D.P. West, N.B. McKeown, and T.A. King, J. Opt. Soc. Am. B, 7, 1895 (1998)

- [36] J.F. Reintjes, *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases*, Academic, Orlando (1984)
- [37] R. Adair, L.L. Chase and S.A. Payne, *Phys. Rev. B*, 39, 3337 (1989)
- [38] G.I. Petrov, V. Shcheslavskiy, V.V. Yakovlev, I. Ozerov, E. Chelnokov, W. Marine, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 3993 (2003)
- [39] C.Y. Liu, B.P. Zhang, N.T. Binh, Y. Segawa, *Opt. Comm.*, 237, 65 (2004)
- [40] A. Zappettini, F. D'Amore, S.M. Pietralunga, A. Terio, M. Martinelli, D.F. Bliss and M.J. Callahan, *Phys. stat. sol. c*, 1, 32, 997 (2004)
- [41] V. Narayanan and R.K. Thareja, *Opt. Comm. Articl in Press* (2005)
- [42] L. Castaneda, O.G. Morales-Saavedra, D.R. Acosta, A. Maldonado and M. de la L. Olvera, *Phys. stat. sol. a*, 203, 8, 1971 (2005)
- [43] X.Q. Zhang, Z.K. Tang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, *J. Phys. Condens. Matter*, 15, 5191 (2003)
- [44] D.A. Kleinman, *Nonlinear dielectric polarisation in optical media*, *Phys. Rev.*, 126, p. 1977, (1962)
- [45] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Second Edition, Academic press, New York, (2003)
- [46] F. Sanchez, *Optique non linéaire*, Universités physique, Ellipse, Paris, (1999)
- [47] *Optoelectronique moleculaire*, Observatoire Français des techniques avancée, Masson, Paris, (1993)
- [48] Y.R. Shen, *The principals of nonlinear optics*, John Wiley & Sons, Inc. (1984)
- [49] K. Kasatani, *Subpicosecond degenerate four-wave mixing and optical Kerr effect of organic dyes in excited states*, *J.Luminescence*, 87-89 pp. 889-891, (2000)
- [50] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 2nd ed., Wiley, New York, (1975)
- [51] G. Rivoire, R. Dupeyrat, *Effet Raman stimulé*, *C.R. Acad. Sc.* 256, pp. 1947-1949, (1963)
- [52] G.Rivoire, R.Dupeyrat, *Mesure du coefficient d'amplification pour une raie de fluorescence de la vapeur d'iode, excitée par la raie $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ du mercure*, *C.R. Acad. Sc.* 256, pp. 2575-2577, (1963)
- [53] P. Cerny, P.G. Zverev, H. Jelinkova, T.T. Basiev, *Efficient Raman shifting of picosecond pulses using $BaWO_4$ crystal*, *Optics Comm.* 177, pp. 397-404, (2000)

-
- [54] B.Y. Zeldovich, V.I. Popovichev, V.V. Ragulskii, F.S. Faisallov, Connection between the wave fronts of the reflected and exciting light in stimulated Mandel'shtam-Brillouin scattering, *JETP Lett.* 15, pp. 109-112, (1972)
- [55] H.S. Kim, K.D. Kyeong, G. Lim, B.H. Cha, J. Lee , The influence of laser gain on stimulated Brillouin scattering in an active medium, *Optics Comm.* 167, pp. 165-170, (1999)
- [56] E.W. Van Stryland, H. Vanherzeele, M.A. Woodall, M.J. Soileau, A.L. Smirl, S. Guha, Th.F. Boggess, Two photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors, *Optical Engineering* 24, pp. 613-623, (1985)
- [57] T. Roth, R. Laenen, Absorption of free carriers in diamond determined from the visible to the mid-infrared by femtosecond two-photon absorption spectroscopy, *Optics Comm.* 189, pp. 289-296, (2001)
- [58] P.D. Maker, R.N. Terhune, C.M. Savage, *Proceeding Third Conference on Quantum Electronics*, Paris, (1963)
- [59] P. Grivet, N. Bloembergen, Eds., *Columbia University Press*, New York, pp. 1559, (1964)
- [60] R.B. Miles, S.E. Harris, Optical third harmonic generation in Alkali Metal Vapors, *IEEE J. Quant. Electron.* 9, pp. 470-484, (1973)
- [61] F. Kajzar, J. Messier, Third harmonic generation in liquid, *Phys.Rev. A*, 32, pp. 2352,(1985)
- [62] S. Morino, T. Yamashita, K. Horie, T. Wada, H. Sasabe, Third-order nonlinear optical properties of aromatic polyisoimides, *Reactive and Functional Polymers* 44, pp. 183-188, (2000)
- [63] R.A. Fisher, *Optical phase conjugation*, Academic Press, (1983)
- [64] B. Sahraoui, Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre dans des nouveaux dérivés du tétrathiafulvalène, Thèse N : 239, Université d'Angers, (1996)
- [65] J. H. Bechtel and W. Smith, Two photon absorption limiting in semiconductors with picosecond laser pulses, *Phys. Rew. B* , Vol. 13, N°8, 3515-3522, (1976)
- [66] B. Mombelli, *Processus optiques dans les solides*, Masson (1995)
- [67] B. Sahraoui, R. Chevalier, X. Nguyen Phu, and G. Rivoire, Influence of free carrier concentration on absorption and third order susceptibilities of n-type ZnSe crystals, *J. Applied Physics*, 80 (9), 4854-4858, (1996).

- [68] G. S. He, G. C. Xu, P. N. Prasad, B. A. Reinhardt, J. C. Bhatt, and A. G. Dillard, Two photon absorption and optical-limiting properties of novel inorganic compounds, *Optics Letters*, Vol. 20, N°. 5, 435, (1995)
- [69] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, J.D. Hagan, E.W. Van Stryland, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam, *J.Quantum Electronics*, 26, pp. 760-769, (1990)
- [70] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, E.W. Van Stryland, High sensitivity, single beam n_2 measurements, *Opt.Lett.* 14, pp. 955-957, (1989)
- [71] A.A. Said, M. Sheik-Bahae, J.D. Hagan, T.H. Wei, J. Wang, J. Yound, E.W. Van Stryland, Determination of bound-electronic and free carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe and ZnTe, *J.Opt.Soc.Am.B* 9, pp.405-414, (1992)
- [72] A. Yariv, D.M. Pepper, Amplified reflexion, phase conjugation and oscillation in degenerate four wave mixing, *Opt.Lett.* 1, pp. 16-18, (1977)
- [73] M. Pepper, Nonlinear optical phase conjugation, *Opt. Eng.* Vol. 21, N°2, 155, (1982)
- [74] J. Jerphangnon, S. K. Kurtz, Maker Fringes : a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystal, *J.Appl.Phys.* 60, pp. 1, (1986)
- [75] Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama and H.J. Yanagita, *Phys. Status Solidi a*, 148, 485 (1995)
- [76] T. Suntola, *Thin Solid Films* 1, 216 , 84 (1992)
- [77] J. Aronovich, A. Ortiz, and R.H. Bube and *J. Vac. Sci. Technol.*, 16, 994 (1979)
- [78] S.A. Stidenikin, N. Golego and M.J. Cocivera, *Appl. Phys.*, 84, 2287 (1998)
- [79] A. Bougrine, M. Addou, A. El Hichou, A. Kachouane, J. Ebothé, M. Lamrani and L. Dghoughi, *Phys. Chem. News*, 13, 36 (2003)
- [80] D. Perednis, and L.J. Gauckler, *J. of Electroceramics*, 14, 103 (2005)
- [81] C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward, and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 1-3, 294 (1994)
- [82] D.P. Norton, Y.W. Heo, M.P. Ivill, K. Ip, S.J. Pearton, *MF, materialstoday*, (2004)
- [83] C.C. Chen, M.M. Nasrallah, and H.U. Anderson, *J. Electrochem. Soc.*, 12, 140, 3555 (2003)
- [84] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, and C.S. Ashley, *Thin Solid Films*, 1, 201, 97 (1991)

-
- [85] J. Aranovich, A. Ortiz, R.H. Bube, *J. of Vac. Sc. and Tech.*, 4, 16, 994 (1979)
- [86] M. Krunks and E. Mellikov, *Thin Solid Films*, 270, 1-2, 33 (1995)
- [87] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothe, A. Kachouane and M. Troyon, *Mat. Chem. and Phys.*, 80, 2, 438 (2003)
- [88] F. Paraguay, W. Estrada, D.R. Acosta, E. Andradeb and M. Miki-Yoshida *Thin Solid Films*, 350, 1-2, 192 (1999)
- [89] J.M. Mochel, US Patent, 2, 564, 707 (1951)
- [90] J.E. Hill, and R.R. Chamberlin, US Patent 3, 148, 084 (1964)
- [91] J.C. Manificier, J.P. Fillard, *Thin Solid Films*, 77, 67 (1981)
- [92] P. Scherrer, *Göttinger Nachr*, 2, 98 (1918)
- [93] B. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., Addison-Wiley Publishing Company, Reading MA, (1978)
- [94] C. Wagner, E. Aqua, *Advanced in X-Ray analysis*, Vol. 7, Plenum, New York, (1964)
- [95] G.D. Gilliland, *Photoluminescence Spectroscopy of crystalline semiconductors*, Material Science and Engineering R : Reports, Elsevier Science S.A. (1997)
- [96] M. Wojdyla, B. Derkowska, M.Rebarz, A. Bratkowski and W. Bala, Stationary and modulated absorption spectroscopy of copper phthalocyanine (CuPc) layers grown on transparent substrate, *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.* 7, p. 463, (2005)
- [97] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters and M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 7, 117, (1961)
- [98] P.D. Maker, R.W. Terhune and M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 14, 681, (1965)
- [99] P.D. Maker and R.W. Terhune, *Phys. Rev.* 137, A801, (1965)
- [100] P.P. Bey, J.F. Giuliani and H. Rabin, *Phys. Rev. Lett.* 19, 819, (1967)
- [101] R.K. Chang and R.K. Galbraith, *Phys. Rev.* 171, 993, (1968)
- [102] J.P. Hermann, D. Ricard and J. Ducuing, *J. Appl. Phys. Lett.* 23, 178, (1973)
- [103] J.P. Hermann and J. Ducuing, *J. Appl. Phys.* 45, 5100, (1974)
- [104] F. Kajzar, J. Messier J. Zyss and I. Ledoux, *Opt. Commun.*, 45, 133, (1983)
- [105] F. Kajzar and J. Messier, *Thin Sol. Films*, 132, 11, (1985)
- [106] G.R. Meredith, B. Buchalter and C. Hanzlik, *J. Chem. Phys.* 78, 1533, (1983)
- [107] G.R. Meredith, B. Buchalter and C. Hanzlik, *J. Chem. Phys.* 78, 1543, (1983)
- [108] F. Kajzar and J. Messier, *J. Phys. Rev. A* 32, 2352, (1985)

- [109] W. Kautek, J. Kruger, M. Lenzner, S. Srtania, C. Spielmann and F. Krausz, *App. Phys. Lett.* 69, 3146, (1996)
- [110] H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore and D.B. Chrisey, *Thin Solid Films* 377, 798-802, (2000)
- [111] D. Zhang, Q. Wang, Z. Xue, *Appl. Surf. Sci.*, 207, 20 (2003)
- [112] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 943 (2001)
- [113] Y. Morinaga, K. Sakuragi, N. Fujimura and T. Ito, *Journal of Crystal Growth*, 174, 691 (1997)
- [114] J. Mass, P. Bhattacharya, R. Katiyar, *Mater. Sci. Eng.*, 103B, 9 (2003)
- [115] K.S. Kim, H.W. Kim, N.H. Kim, *Physica B*, 334, 343 (2003)
- [116] K. Vanheusden, C. Seager, W. Warren, D. Tallant, J. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68, 403 (1996)
- [117] B. Jin, H. Woo, S. Im, S. Bae, S. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 169/170, 521 (2001)
- [118] K. Vanheusden, W. Warren, C. Seager, D. Tallant, J. Voigt, *J. Appl. Phys.* 79, 7983 (1996)
- [119] J. Lim, K. Shin, H.W. Kim, C. Lee, *J. Lumin.* 109, 181 (2004)
- [120] B.C. Chang Y. Xiao, G. Wu and L. Zhang *Adv. Funct. Mater.* 14 No.9, 913 (2004)
- [121] F. Kajzar, J. Messier, *Phys. Rev. A*, 32, 2352 (1985)
- [122] F. Kajzar, J.D. Swalan (Eds.), *Organic Thin Films for Waveguiding 271 Nonlinear Optics*, Gordon and Breach Publishers, (1996)
- [123] V. Kapustianyk, B. Turko, A. Kostruba, Z. Sofiani, B. Derkowska, S. Dabos-Seignon, B. Barwiski, Yu. Eliyashevskiy and B. Sahraoui, *Opt. Com.* 269, 2, 346-350, (2007)
- [124] M.R. Panasiuk, B.I. Turko, V.B. Kapustyanyk, G.A. Lubochkova, V.P. Rudyk, A.P. Vaskiv, V.M. Davydov, *Funct. Mater.* 12, 3 (2005)

Liste des publications et communications

1 Articles

1. M. Alaoui Lamrani, M. Addou, **Z. Sofiani**, B. Sahraoui, J. Ebothé, A. EL Hichou, N. Fellahi, J. C. Bernéde, R. Dounia,
" Cathodoluminescent and nonlinear optical properties of undoped and Erbium doped nanostructured ZnO films deposited by Spray Pyrolysis.",
J. Opt. Comm., Article in press, (2007)
2. **Z. Sofiani**, A.M. Lamrani, B. Derkowska, R. Adhiri, L. Dghoughi, N. Fellahi M. Addou, W. Bala and B. Sahraoui,
" Third Harmonic Generation in undoped and X doped ZnO films (X : Ce, F, Er, Al, Sn) deposited by Spray Pyrolysis",
J. Appl. Phys., 101, 1-5, (2007)
3. V. Kapustianyk, B. Turko, A. Kostruba, **Z. Sofiani**, B. Derkowska, S. Dabos-Seignon, B. Barwiski, Yu. Eliyashevskiy and B. Sahraoui
"Influence of size effect and sputtering conditions on the crystallinity and optical properties of ZnO thin films",
Opt. Com. 269, 2, 346-350, (2007)
4. M. Wojdyla, W. Bala, B. Derkowska, Z Lukasiak, R. Czaplicki, **Z. Sofiani**, S. Dabos-Seignon and B. Sahraoui,
"Photoluminescence and Third Harmonic Generation in ZnPc Thin Films",

- Nonlinear Optics and Quantum Optics**, vol. 35, pp. 103-119, (2006)
5. **Z. Sofiani**, S. Dabos-Seignon, B. Derkowska, P. Dalasinski, M. Wojdyla, A.M. Lamrani, L. Dghoughi, M. Addou, W. Bala and B. Sahraoui,
" *Optical And Structural Properties Of ZnO :Ce Layers Grown By Spray Pyrolysis Method* ",
Optics Communications 267, 433-439, (2006)
 6. B. Derkowska, M. Wojdyla, P. Rytlewski, R. Czaplicki, **Z. Sofiani**, M. Addou, W. Bala and B. Sahraoui,
" *Third order nonlinear optical effects in copper phthalocyanines (CuPc) using DFWM and THG techniques* ",
Opt. Com. (Article in press) (2006)
 7. B. Sahraoui, **Z. Sofiani**, A. Migalska-Zalas, I.V. Kityk, S.W. Traczyk, J. Berdowski, J.-L. Fillaut and J. Perruchon,
" *Design and Synthesis of C₆₀-TTF and Ruthenium Oligothiénylacetylide Complexes : New Nanosized Materials for Nonlinear Photo Induced Effects* ",
Chinese Journal of Light Scattering, 17, 297-298, (2005)
 8. A. Migalska-Zalas, **Z. Sofiani**, I.V. Kityk, S. Traczyk, V. Yuvshenko, J.-L. Fillaut, J. Perruchon, T.J.J. Muller and B. Sahraoui,
" *χ^2 Grating in Ru Derivative Chromophores Incorporated within the PMMA Polymer Matrices* ",
J. Phys. Chem. B, 108, 14942-14947 (2004)

2 Communications

1. M. Alaoui-Lamrani, M. Addou, L. Dghoughi, J. C. Bernède, **Z. Sofiani**, B. Sahraoui, A. El Hichou, J. Ebothé and R. Dounia.

"Structural, morphological and cathodoluminescent properties of undoped and Erbium doped nanostructured ZnO deposited by Spray Pyrolysis"

Les xèmes journées maghrébines des sciences des matériaux (JMSN) 24-26 Nov., Mekness, Morocco (2006)

2. M. Addou, M. Alaoui Lamrani, L. Dghoughi, **Z. Sofiani**, R. Dounia, B. Sahraoui and N. Fellahi

"Thin solid film ZnO :Ce for nonlinear optical studies",

Les xèmes journées maghrébines des sciences des matériaux (JMSN) 24-26 Nov., Mekness, Morocco (2006)

3. B. Sahraoui, **Z. Sofiani**, B. Derkowska, M. Wojdyla, R. Czaplicki, P. Rytlewski, M. Addou and W. Bala,

"Third-order nonlinear optical properties of CuPc : influence of thickness and concentration",

SPIE International Congress on Optics and Optoelectronics 13-17 August, (Invited), San Diego, California, USA (2006)

4. V. Kapustianyk, B. Turko, A. Kostruba, **Z. Sofiani**, B. Derkowska, S. S.Dabos, B. Barwilski, W.Bala, M. Addou and B. Sahraoui,

"Experimental investigations of the linear and nonlinear optical properties of transparent ZnO thin films grown by two different methods"

6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing, June, Lvive, Ukraine (2006)

5. **Z. Sofiani**, B. Derkowska, P. Dalasilski, M. Wojdyla, K. Bartkiewicz, W. Bala, S.S. Dabos, B.Sahraoui, A.M. Lamrani, L. Dghuoghi, and M.Addou

"Band-edge photoluminescence in ZnO :Er layers grown by spray pyrolysis deposition",

International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 11-14 June, Gdansk, Poland (2006)

6. **Z. Sofiani**, B. Derkowska, W. Bala, M. Addou, and B. Sahraoui

- "Nano-materials based on zinc oxide semiconductors : influence of the dopants on the optical properties"*,
Optique'06, 19-20 April, INPT, Rabat, **Morocco (2006)**
7. **Z. Sofiani**, B. Derkowska, Z. Lukasiak, M.A. Lamrani, L. Dghoughi, W. Bala, M Addou and B Sahraoui,
"Influence of cerium and aluminium on linear and nonlinear optical properties in thin layers based on zno nanostructures",
The third International Conference of the African Materials Research Society 7-10 December, Marrakech, **Morocco, (2005)**
8. **Z. Sofiani**, B. Derkowska, P. Dalasilski, Z. Lukasiak, M.A. Lamrani, L. Dghoughi, W. Bala, M. Addou and B. Sahraoui,
"Linear and nonlinear optical studies of ZnO :Ce nanostructures",
SPIE International Congress on Optics and Optoelectronics, 28 August- 02 September, (invited), Warsaw, **Poland (2005)**
9. **Z. Sofiani**, B. Derkowska, P. Dalasilski, Z. Lukasiak, K. Bartkiewicz, A.M. Lamrani, L. Dghoughi, W. BaLa, M. Addou, I.V. Kityk and B. Sahraoui,
"Grown of ZnO : Ce Layers by Spray Pyrolysis Method for Nonlinear Optical Studies",
ICTON, IEEE 277-271, 3-7 July, Barcelona, **Spain (2005)**
10. **Z. Sofiani**, B. Derkowska, J. Luc, P. Dalasilski, Z. Lukasiak, M. Wojdyla, K. Bartkiewicz, S. Dobos-Seignon, W. Bala, M. Addou and B. Sahraoui,
"Optical properties of ZnO layers grown by spray pyrolysis method",
ICONO "International Conference on Coherent and Nonlinear Optics", 11-15 May, St. Petersburg, **Russia (2005)**
11. A. Migalska-Zalas, **Z. Sofiani**, B. Sahraoui, J. Berdowski and I.V. Kityk,
"Induced Optical Second harmonic generation using electromagnetic and acoustic fields in Ru-derivatives incorporated in PMMA Matrices",

VII International Workshop on Nonlinear Optics Applications : NOA, 17-20 June, Konstancin, **Poland (2004)**

12. B. Sahraoui, **Z. Sofiani**, A. Migalska-Zalas, I.V. Kityk, S.W. Tkaczyk and J. Berdowski, J.-L. Fillaut, and J. Perruchon,

"Design and Synthesis of C60-TTF and Ruthenium Oligothiénylacetylide Complexes : New nanosized Materials for nonlinear photo induced effects",

II International Conference on optoelectronics and Spectroscopy of Nano-structured Thin Films and Materials, ICOSFM, 2-5 August, Beijing, **China (2004)**

Annexe A

La Génération du Troisième Harmonique : THG

On déterminera dans cette annexe comment déterminer la susceptibilité non linéaire d'ordre trois $\chi^{(3)}$ liée à la génération de la troisième harmonique $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$.

L'expression des intensités des harmoniques sont obtenues en se basant sur les équations de Maxwell, dans lesquelles la polarisation non linéaire du milieu réagit comme un terme source.

L'étude du phénomène de troisième harmonique revient à résoudre l'équation A.1 dans un milieu non linéaire, homogène, non magnétique et non conducteur.

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (\text{A.1})$$

avec

c : la vitesse de la lumière dans le vide [m/s].

\vec{P}^{NL} : la polarisation non linéaire du milieu.

$n(3\omega)$: l'indice de refraction non linéaire à la fréquence 3ω

Nous considérons des solutions pour l'équation (A.1) de la forme :

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \{ E_1 e^{-i(\omega_1 t)} \vec{e}_1 + E_3 e^{-i(\omega_3 t)} \vec{e}_3 + c.c \} \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{P}^{NL} = \frac{1}{2} \{ P_1^{NL} e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} \vec{e}_1 + P_3^{NL} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} \vec{e}_3 + c.c \} \quad (\text{A.3})$$

avec :

$$E_i = A_i e^{ik_i z}$$

alors l'équation (A.2) devient :

$$\vec{E} = \frac{1}{2} \{ E_1 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} \vec{e}_1 + E_3 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} \vec{e}_3 + c.c \} \quad (\text{A.4})$$

A_1 et A_3 sont les amplitudes du champ incident ou fondamental et du champ harmonique respectivement.

Rappel :

$$\text{div} \vec{A} \equiv \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_i}{\partial x_i} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

Maintenant on substitue les équations (A.3) et (A.4) dans l'équation d'onde (A.1). Puisque les champs dépendent seulement de la coordonnée longitudinale z , on peut remplacer alors $\vec{\nabla}^2$ par d^2/dz^2 . On obtient alors :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \{ A_1 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + A_3 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} + c.c \} \\ &= \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{\partial A_1}{\partial z} e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + A_1 i k_1 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + \frac{\partial A_3}{\partial z} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} + A_3 i k_3 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} + c.c \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 A_1}{\partial z^2} e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + i k_1 \frac{\partial A_1}{\partial z} e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} - A_1 k_1^2 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + i k_1 \frac{\partial A_1}{\partial z} e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 A_3}{\partial z^2} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} + i k_3 \frac{\partial A_3}{\partial z} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} - A_3 k_3^2 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} + i k_3 \frac{\partial A_3}{\partial z} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} + c.c \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Après simplification nous aboutissons à l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A_1}{\partial z^2} e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + i k_1 \frac{\partial A_1}{\partial z} e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} - \frac{1}{2} A_1 k_1^2 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A_3}{\partial z^2} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} + i k_3 \frac{\partial A_3}{\partial z} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} - \frac{1}{2} A_3 k_3^2 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} + c.c \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Concernant le terme $\frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}$:

$$\begin{aligned} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= \frac{1}{2} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \{ A_1 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + A_3 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} \} \\ &= \frac{1}{2} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} A_1 \omega_1^2 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + \frac{1}{2} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} A_3 \omega_3^2 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Sachant que :

$$k = \frac{n\omega}{c} \quad \text{alors} \quad \frac{n_i^2 \omega_i^2}{c^2} = k_i^2$$

L'équation (A.7) devient :

$$\frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{2} A_1^2 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} + \frac{1}{2} A_3^2 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} \quad (\text{A.8})$$

Il est toujours permis de négliger le terme du second ordre devant celui du premier ordre. Cette approximation est connue par l'approximation des enveloppes lentement variables :

$$\left| \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \right| \ll \left| \frac{\partial A}{\partial z} \right|$$

On additionne les équations A.6 et A.8 et on obtient :

$$\frac{\overrightarrow{\nabla}^2 \overrightarrow{E}}{\partial z^2} + \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \overrightarrow{E}}{\partial t^2} = ik_1 \frac{\delta A_1}{\delta z} e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} \overrightarrow{e}_1 + ik_3 \frac{\delta A_3}{\delta z} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} \overrightarrow{e}_3 + c.c. \quad (\text{A.9})$$

Pour le second terme de l'équation A.1 on a :

$$-\frac{4\pi}{c^2} \overrightarrow{\mathcal{P}}^{NL} = -\frac{1}{2} \frac{4\pi}{c^2} \{ \mathcal{P}_1^{NL} e^{-i\omega_1 t} \overrightarrow{e}_1 + \mathcal{P}_3^{NL} e^{-i\omega_3 t} \overrightarrow{e}_3 + c.c. \} \quad (\text{A.10})$$

Par identification des équations A.9 et A.10, on trouve :

$$\frac{\overrightarrow{\nabla}^2 A_1 e^{i(k_1 z - \omega_1 t)}}{\partial z^2} + 2ik_1 \frac{\partial A_1}{\partial z} e^{i(k_1 z - \omega_1 t)} = -\frac{4\pi}{c^2} \omega_1^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathcal{P}_1^{NL} e^{-i\omega_1 t} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\overrightarrow{\nabla}^2 A_3 e^{i(k_3 z - \omega_3 t)}}{\partial z^2} + 2ik_3 \frac{\partial A_3}{\partial z} e^{i(k_3 z - \omega_3 t)} = -\frac{4\pi}{c^2} \omega_3^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathcal{P}_3^{NL} e^{-i\omega_3 t} \quad (\text{A.12})$$

Ce qui donne :

$$\frac{\overrightarrow{\nabla}^2 A_1}{\partial z^2} + 2ik_1 \frac{\partial A_1}{\partial z} = -\frac{4\pi}{c^2} \omega_1^2 \frac{\delta^2}{\delta t^2} \mathcal{P}_1^{NL} e^{-i2k_1 z} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\overrightarrow{\nabla}^2 A_3}{\partial z^2} + 2ik_3 \frac{\partial A_3}{\partial z} = -\frac{4\pi}{c^2} \omega_3^2 \frac{\delta^2}{\delta t^2} \mathcal{P}_3^{NL} e^{-ik_3 z} \quad (\text{A.14})$$

D'après l'expression générale de la polarisation, on peut écrire :

$$\vec{\mathcal{P}}^{(3)}(\omega) = \sum_{\omega=\omega_1+\dots+\omega_3} \chi^{(3)}(\omega; \omega_1, \dots, \omega_3) \vec{E}_1(\omega_1) \dots \vec{E}_3(\omega_3)$$

Pour le phénomène du troisième harmonique dans notre cas la polarisation sera :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^{NL}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_1 + \omega_1) &= \frac{1}{4} \chi^{(3)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_1, \omega_1) A_1 A_1 A_1 (e^{+ik_1 z})^3 \\ &= \frac{1}{4} \chi^{(3)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_1, \omega_1) A_1^3 (e^{+ik_1 z})^3 \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

A partir des équations A.14 et A.15, on obtient :

$$\begin{aligned} 2ik_3 \frac{\partial A_3}{\partial z} &= \frac{4\pi}{c^2} \omega_3^2 \frac{\delta^2}{\delta t^2} \left(\frac{1}{4} \chi^{(3)} A_1^3 e^{+i3k_1 z} \right) e^{-ik_3 z} \\ &= \frac{\pi}{c^2} \omega_3^2 \chi^{(3)} A_1^3 e^{-i(k_3 - 3k_1)z} \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Ce qui donne :

$$\frac{\partial A_3}{\partial z} = i \frac{\pi}{2c^2} \frac{\omega_3^2}{k_3} A_1^3 \chi^{(3)} e^{-i(\Delta k)z} \quad (\text{A.17})$$

Or comme on sait que :

$$k = \frac{n\omega}{c} \quad \text{et} \quad \omega = \frac{2\pi}{\lambda} c$$

$$\text{Alors} \quad \frac{\omega^2}{k} = \frac{\omega^2}{n\omega} c^2 = \frac{\omega c^2}{n} = \frac{2\pi c^2}{\lambda n}$$

Par suite, on écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_3}{\partial z} &= \frac{i\pi}{c^2} \frac{2\pi c^2}{2\lambda_3 n_3} A_1^3 \chi^{(3)} e^{-i(\Delta k)z} \\ &= \frac{i3\pi^2}{\lambda_1 n_3} A_1^3 \chi^{(3)} e^{-i(\Delta k)z} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

où n_3 désigne l'indice de refraction à 3ω et Δk le vecteur de déphasage pour le processus de troisième harmonique.

Dans notre laboratoire, on travaille avec un champ de pompage relativement petit, alors les ondes seront non déplétées dans le milieu. Par la suite, la solution de l'équation A.18 pour un milieu non linéaire, qui s'étend de $Z = 0$ à $Z = L$, est donnée par l'intégration de l'équation A.18 :

$$\begin{aligned}
A_3(L) &= \int_0^L \frac{i3\pi^2}{c\lambda_1 n_3} A_1^3 \chi^{(3)} e^{-i(\Delta k)z} dz \\
&= \frac{i3\pi^2 \chi^{(3)}}{c\lambda_1 n_3} A_1^3 \frac{1}{i\Delta k} \left[e^{-i(\Delta k)z} \right]_0^L \\
A_3(L)^2 &= \left(\frac{i3\pi^2 \chi^{(3)}}{c\lambda_1 n_3} A_1^3 \right)^2 \left[\frac{1 - e^{-i(\Delta k)L}}{i(\Delta k)L} \right]^2
\end{aligned} \tag{A.19}$$

L'intensité de l'onde ω_3 est donnée par la grandeur du vecteur de Poyting donnée par :

$$I_3 = \frac{n_3 c}{2\pi} |A_3|^2$$

Donc l'équation A.19 devient :

$$\begin{aligned}
I_3(L) &= \frac{n_3 c}{2\pi} \left[\frac{-9\pi^4 I_1^3}{\lambda_1^2 c^2 n_3^2} \right] \left(\frac{2\pi}{n_1 c} \right)^3 \cdot (\chi^{(3)})^2 \cdot \left(\frac{e^{-i\Delta k L} - 1}{-i\Delta k L} \right) \\
I_3 &= \frac{576\pi^6}{n_3 \cdot n_1^3 \cdot \lambda_1^2 \cdot c^2} \cdot I_1^3 \cdot |\chi^{(3)}|^2 \cdot \left| \frac{e^{-i\Delta k L} - 1}{-\Delta k L} \right|^2
\end{aligned} \tag{A.20}$$

Le module au carré qu'on voit dans l'équation A.20 peut s'exprimer par :

$$\left| \frac{e^{-i\Delta k L} - 1}{-\Delta k L} \right|^2 = L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2}$$

L'expression du champ I_3 est donnée par cette relation :

$$I_3 = \frac{576\pi^6}{n_3 \cdot n_1^3 \cdot \lambda_1^2 \cdot c^2} \cdot I_1^3 \cdot |\chi^{(3)}|^2 \cdot L^2 \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2} \tag{A.21}$$

où

- ♠ n_1 et n_3 sont les indices de réfraction à la fréquence ω et 3ω respectivement,
- ♠ L le chemin parcourus dans l'échantillon,
- ♠ Δk le déphasage du processus du troisième ordre,
- ♠ $\chi^{(3)}$ la susceptibilité nonlinéaire d'ordre trois.

Une représentation graphique du modèle théorique choisi est donné dans la page suivante :

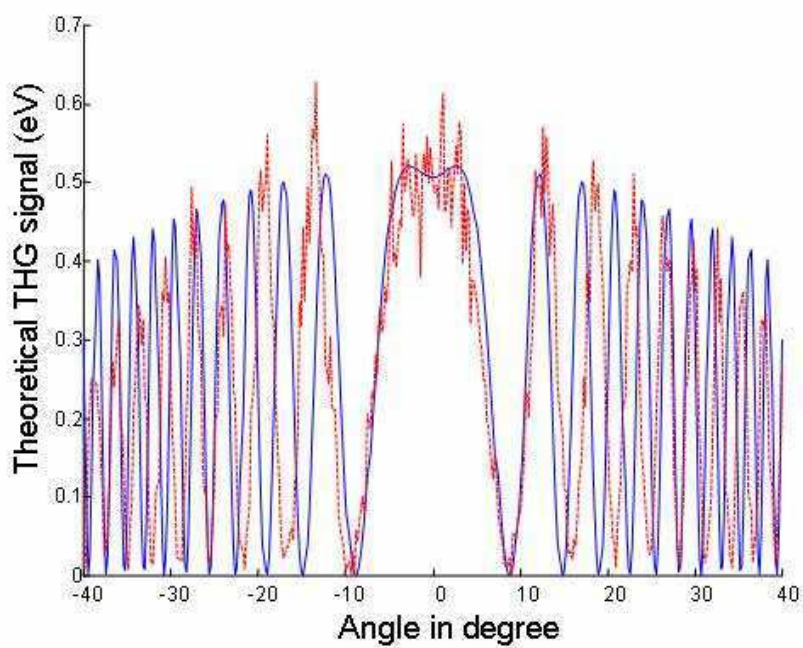


FIG. A.1 – Représentation graphique du modèle théorique choisi

Annexe B

Le Mélange Quatre Ondes Dégénéré (DFWM)

Introduction

Le mélange quatre ondes dégénéré (DFWM) est un processus qui permet de mesurer la susceptibilité $\chi^{(3)}$.

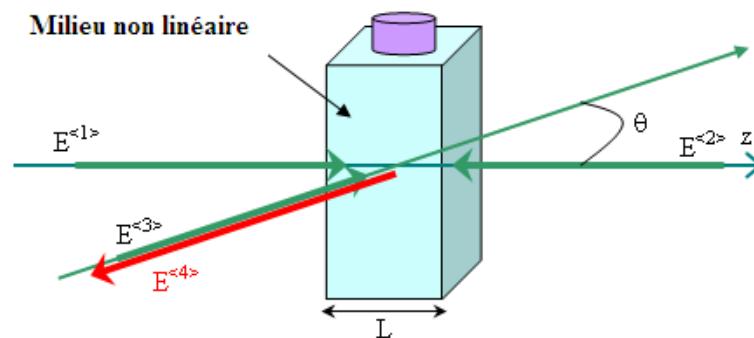


FIG. B.1 – Schéma de principe du mélange quatre ondes dégénéré

Le principe est le suivant : on envoie sur un milieu non linéaire deux ondes pompes E_1

et E_2 conjuguées l'une de l'autre et dirigées en sens inverse. Une onde sonde E_3 , de même pulsation ω , fait un angle de 12° avec les deux premières. Ces trois ondes interagissent entre elles et avec le milieu. Sous cet effet le milieu se polarise. La polarisation non linéaire du troisième ordre donne naissance à une quatrième onde E_4 , conjuguée de l'onde E_3 et de même pulsation ω . Ainsi, les trois faisceaux d'entrée et le faisceau de sortie ont la même pulsation c'est-à-dire la même longueur d'onde.

Il existe un autre type de montage où la fréquence du faisceau sonde est légèrement différente de la fréquence des deux ondes pompes, ce mélange quatre ondes est dit quasi-dégénéré. L'onde E_4 est identique à l'onde sonde E_3 et refait exactement le trajet inverse de E_3 . Tout se passe comme si E_4 retraçait l'histoire de E_3 . Le mélange quatre ondes dégénéré se comporte donc comme un véritable miroir mais pour lequel le faisceau incident et le faisceau réfléchi a exactement la même surface d'onde.

L'apparition de la quatrième onde E_4 peut être interprétée de trois manières différentes :

- Les deux ondes pompes interagissent avec le milieu et créent un réseau sur lequel vient se diffracter l'onde sonde, et qui donne naissance à la quatrième onde ;
- Les étapes de production du quatrième faisceau sont analogues à celles de la production d'un hologramme (l'holographie se fait en deux étapes, l'inscription de l'hologramme à l'aide d'une onde de référence et de l'onde émise par l'objet, et la reconstruction à l'aide d'une seconde onde de référence qui vient lire l'hologramme inscrit) : deux des trois ondes incidentes interfèrent et créent un réseau d'illumination qui engendre dans le milieu non linéaire un réseau d'indice de réfraction non linéaire et/ou un réseau d'absorption. La troisième onde est diffractée par le réseau et sa diffraction détermine la création de la quatrième onde.
- L'interaction de l'onde sonde avec l'une des ondes pompes produit une figure d'interférences qui est un hologramme. La quatrième onde se forme lorsque l'autre onde pompe qui se propage en sens inverse de la première onde pompe vient lire l'hologramme. En fait les deux ondes pompes, forment chacun un hologramme avec le faisceau objet et ce sont deux ondes E_4 et E'_4 confondues qui sont émises.

Montage expérimental

Le montage, utilisé pour la mesure du signal de la quatrième onde par mélange quatre ondes dégénéré, est représenté sur la Fig. B.2. L'ensemble du dispositif expérimental repose sur une table de granit. Les réglages nécessaires sont d'une grande finesse : il faut que les

faisceaux incidents coïncident temporellement et spatialement dans le milieu non linéaire pour avoir le maximum d'efficacité.

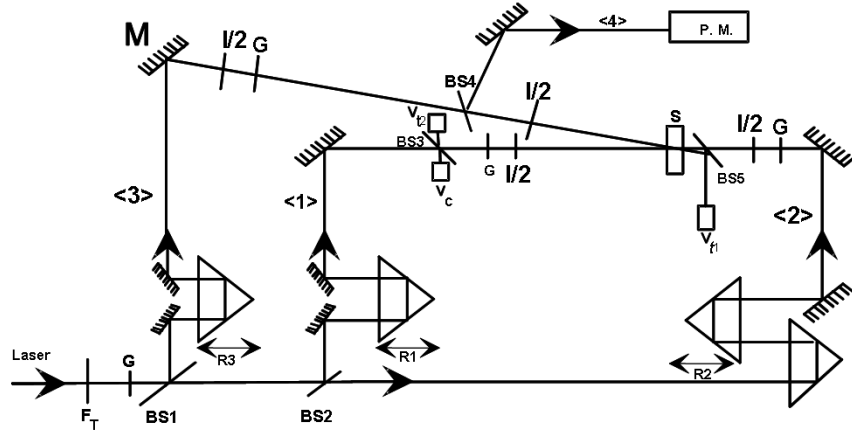


FIG. B.2 – Montage expérimental du mélange quatre ondes dégénéré

Une première lame séparatrice BS1 de taux de réflexion 6% sépare le faisceau incident pour former l'onde sonde 3. Une seconde lame séparatrice BS2 de 50% sépare le faisceau transmis par BS1 pour former les ondes pompes 1 et 2. Celui-ci est dirigé sur l'échantillon par un ensemble de pièces optiques : lame de verre séparatrice BS, polariseur de Glan G, lentilles L, photodiode de contrôle V, lignes de retards R et des lames-demi onde $\lambda/2$ (sur le schéma : $l/2 = \lambda/2$). Les ondes pompes sont représentées par $\langle 1 \rangle$ et $\langle 2 \rangle$, tandis que $\langle 3 \rangle$ et $\langle 4 \rangle$ sont respectivement l'onde sonde et l'onde signal. Les intensités des ondes incidentes sont telles que $I_1 = I_2$ et $I_3 = 0,01I_1$. L'énergie de l'onde signal est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur P.M.

La réflectivité est donné par la relation :

$$R = \frac{I_4(0)}{I_3(0)} \quad (\text{B.1})$$

Approche théorique

En tenant compte des absorptions linéaire et non linéaire, les équations de Maxwell conduisent au système suivant [1,2] :

$$\frac{\partial A_i^{\langle 1 \rangle}}{\partial z} = -\frac{\alpha}{2} A_i^{\langle 1 \rangle} + iH\chi_{ijkl}^{(3)} \left(A_k^{\langle 1 \rangle} A_l^{\langle 1 \rangle*} + 2A_k^{\langle 2 \rangle} A_l^{\langle 2 \rangle*} \right) A_j^{\langle 1 \rangle}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial A_i^{<2>}}{\partial z} &= \frac{\alpha}{2} A_i^{<2>} - iH\chi_{ijkl}^{(3)} \left(2A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + A_k^{<2>} A_l^{<2>*} \right) A_j^{<2>} \\
 \frac{\partial A_i^{<3>}}{\partial z} &= -\frac{\alpha}{2} A_i^{<2>} + 2iH\chi_{ijkl}^{(3)} \left(2A_j^{<1>} A_k^{<2>} A_l^{<4>*} + A_j^{<3>} A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + A_j^{<3>} A_k^{<2>} A_l^{<2>*} \right) \\
 \frac{\partial A_i^{<4>}}{\partial z} &= -\frac{\alpha}{2} A_i^{<4>} - 2iH\chi_{ijkl}^{(3)} \left(A_j^{<1>} A_k^{<2>} A_l^{<3>*} + A_j^{<4>} A_k^{<1>} A_l^{<1>*} + A_j^{<4>} A_k^{<2>} A_l^{<2>*} \right)
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

avec $H = \frac{12\pi^2}{n\lambda}$ et où α désigne le coefficient d'absorption linéaire.

En l'absence d'absorption non linéaire, le tenseur de susceptibilité d'ordre trois est une grandeur réelle. Dans ce cas, si l'absorption linéaire existe mais est faible et en supposant que les ondes ont les mêmes polarisations rectilignes et si $I_3 \ll I_1, I_4 \ll I_1, I_1(0) = I_2(l)$, on obtient alors :

$$R = \frac{p^2 + \frac{\alpha^2}{4}}{\left[p(\text{ctg}(pl)) + \frac{\alpha}{2} \right]^2} \tag{B.3}$$

avec $p^2 = \left[\frac{48\pi^3}{n^2 c \lambda} \chi^{<3>} \right]^2 I_1(0)^2 \exp(-\alpha l) - \frac{\alpha^2}{4}$ et $p^2 \geq 0$

Dans le cas d'une absorption linéaire relativement forte ($p^2 < 0$), la solution du système B.2 est donnée par :

$$R = \frac{p^2 + \frac{\alpha^2}{4}}{\left[q(\text{ctg}(ql)) + \frac{\alpha}{2} \right]^2} \quad \text{ou } q = ip \tag{B.4}$$

Supposons maintenant que le milieu étudié est caractérisé par un coefficient d'absorption linéaire α et un coefficient d'absorption non linéaire β . En présence de l'absorption non linéaire, $\chi^{<3>}$ est une grandeur complexe. La partie imaginaire χ'' de la susceptibilité $\chi^{<3>}$ est liée au coefficient d'absorption non linéaire par la relation suivante :

$$\beta = 24 \frac{\omega \pi^2}{n^2 c^2} \chi'' \tag{B.5}$$

Une transformation du système B.2 conduit aux équations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial A_1}{\partial z} &= -\frac{\alpha}{2} A_1 + iH\chi^{<3>} (A_1 A_1^* + 2A_2 A_2^*) A_1 \\
 \frac{\partial A_2}{\partial z} &= \frac{\alpha}{2} A_2 - iH\chi^{<3>} (2A_1 A_1^* + A_2 A_2^*) A_2 \\
 \frac{\partial A_3}{\partial z} &= -\Phi A_3 + 2iH\chi^{<3>} A_1 A_2 A_4^* \\
 \frac{\partial A_4}{\partial z} &= \Phi A_4 - 2iH\chi^{<3>} A_1 A_2 A_3^*
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

où $\chi^{<3>} = \chi'^{<3>} + i\chi''^{<3>}$ et $\phi = \frac{\alpha}{2} iH\chi^{<3>} (A_1 A_1^* + 2A_2 A_2^*)$

Le système B.6 peut être résolu analytiquement, si les grandeurs $I_1 + I_2$ et $I_1 \cdot I_2$ sont considérées comme des constantes :

soit
$$K^2 = \left(\frac{4\pi H}{nc}\right)^2 (\chi'^2 + \chi''^2) I_1(0) I_2(0)$$

et
$$\Psi = -(\phi + \phi^*) = -\alpha - 2\beta(I_1(0) + I_2(0))$$

Si $\psi^2 - 4K^2 < 0$, c'est-à-dire si l'absorption est relativement faible par rapport au changement d'indice de réfraction, le réflectivité du mélange quatre ondes dégénéré peut être exprimée sous la forme suivante :

$$R = \frac{K^2}{\left[p(\text{ctg}(pl)) + \frac{\psi}{2}\right]^2} \quad (\text{B.7})$$

où
$$p^2 = K^2 - \frac{\psi^2}{2}$$

Si $\psi^2 - 4K^2 > 0$, le système B.6 conduit alors à la formule suivante :

$$R = \frac{K^2}{\left[q(\text{ctgh}(pl)) - \frac{\psi}{2}\right]^2} \quad (\text{B.8})$$

où
$$q^2 = \frac{\psi^2}{2} - K^2$$

Puisque la valeur du χ'' peut être déterminée par la mesure de l'absorption non linéaire, le seul paramètre inconnu dans les équations (B.7 et B.8) est la partie réelle χ' de la susceptibilité. Comme χ' apparaît dans ces formules par son carré, la valeur absolue de χ' peut être déduite de la mesure DFWM. Pour déterminer le signe de la partie réelle du $\chi^{<3>}$, il faut effectuer une expérience complémentaire (un test d'auto-focalisation ou de Z-scan par exemple). L'étude détaillée des limites de validité de ces modèles théoriques sont publiés dans [3].

Référence

[1] B. Sahraoui and G. Rivoire, Degenerate four wave mixing in absorbing isotrop media, *Opt. Commun.* 138, 109, (1997)

[2] J.H. Bechtel and W. Smith, Two photon absorption limiting in semiconductors with picosecond laser pulses, *Phys. Rev. B* 13, 8, 3515, (1976)

[3] Lefkir, Thèse de l'université d'Angers, (1995)

Résumé

Les semi-conducteurs transparents de type $A^{II} B^{IV}$, continuent à susciter une attention considérable du point de vue fondamental et application, principalement en raison de leurs propriétés très exploitées. Une considération particulière a été portée sur l'oxyde de zinc qui est un semi-conducteur de type n possédant d'excellentes propriétés électriques, catalytiques et optiques, qui lui confèrent la possibilité d'être exploité dans de nombreux domaines tel que l'optoélectronique. Dans cette perspective, nous avons étudié l'influence du dopage, des températures de dépôt et de recuit, la nature du substrat et des techniques de dépôt sur la réponse optique non linéaire du ZnO. Nous avons constaté que la réponse non linéaire dépend énormément de ces paramètres. En particulier, nous avons démontré que la réponse non linéaire dépend de la qualité structurale et optique des couches minces.

Mots-clés: Nanomatériaux, ZnO, Caractérisation, Propriétés optiques.

Abstract

Transparent conducting films continue to receive considerable attention from both fundamental and application point of view primarily because of their useful properties. Of particular interest is zinc oxide a n type semiconductor that exhibits excellent optical, electrical, catalytic and gas sensing properties and has a gamut of applications in the various fields, as well as the optoelectronic devices. From this point of view, we studied the influence of doping agent, deposition and annealing temperatures, substrate type and deposition techniques on the nonlinear optical response of ZnO. We noted that the nonlinear answer depends extremely on these parameters. In particular we showed that the nonlinear answer depends upon the structural and optical quality of the films.

Keywords: Nanomaterials, ZnO, Characterization, Optical properties.

