



**HAL**  
open science

# Dynamique de la polarisation tout-optique de molécules organiques présentant un photochromisme rapide en phase polymérisée

Aleksandra Apostoluk

► **To cite this version:**

Aleksandra Apostoluk. Dynamique de la polarisation tout-optique de molécules organiques présentant un photochromisme rapide en phase polymérisée. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université d'Angers, 2003. Français. NNT: . tel-00110790

**HAL Id: tel-00110790**

**<https://theses.hal.science/tel-00110790>**

Submitted on 1 Nov 2006

**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.

**Dynamique de la polarisation tout-optique  
de molécules organiques  
présentant un photochromisme rapide  
en phase polymérisée**

**THESE DE DOCTORAT**

Spécialité : Physique

**ECOLE DOCTORALE D'ANGERS**

Présentée et soutenue publiquement

le 27 juin 2003

à l'Université d'Angers

par Aleksandra APOSTOLUK

Devant le jury ci-dessous :

Joseph Zyss	Rapporteur	Professeur	Ecole Normale Supérieure Cachan
Bertrand Poumellec	Rapporteur	Professeur	Université Paris Sud
François Kajzar	Rapporteur	Directeur de Recherche	CEA de Saclay
Céline Fiorini-Debuisschert	Examineur	Ingénieur de Recherche	CEA de Saclay
Bouchta Sahraoui	Examineur	Maître de Conférences	Université d'Angers
Andrzej Miniewicz	Examineur	Professeur	Ecole Polytechnique de Wrocław, Pologne

Directeur de thèse : Mr Jean-Michel Nunzi, Professeur, Université d'Angers

Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications - UMR CNRS 6136  
Université d'Angers, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 ANGERS Cedex 01

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA) de l'Université d'Angers, sous la direction de Monsieur Jean-Michel Nunzi. Je tiens à lui exprimer ici mes sincères remerciements, pour m'avoir fourni un sujet de recherche tout à fait intéressant ainsi que m'avoir fait partager son enthousiasme pour ce domaine de la physique. Je le remercie plus encore de m'avoir permis d'effectuer de nombreux voyages très enrichissants vers des laboratoires extérieurs ainsi que lors de congrès internationaux.

Je remercie vivement Monsieur André Monteil, directeur du laboratoire POMA, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et accordé tout au long de ce travail beaucoup de soutien scientifique et moral.

Je remercie Monsieur Bouchta Sahraoui – j'ai beaucoup profité de ses réflexions et conseils pour résoudre de nombreux problèmes. Je le prie de trouver ici l'expression de ma gratitude et de mon respect. Je le remercie de même pour avoir accepté de faire partie de la Commission d'Examen. Il me faut aussi le remercier pour avoir été mon tuteur dans mes premiers pas d'enseignante. Je le remercie également pour les encouragements amicaux qu'il m'a prodigué pendant ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissante à Mme Céline Fiorini-Debuisschert, du CEA Saclay, d'une part, pour avoir guidé patiemment mes premiers pas sur les sentiers difficiles de la recherche, et d'autre part pour son aide et ses analyses de mes résultats, ainsi que pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Son dynamisme, sa compétence scientifique et ses qualités humaines exceptionnelles m'ont permis de réaliser et mener jusqu'au bout ce travail. Merci encore pour avoir su me supporter aux plus forts moments de doute et pour le souci qu'elle a porté à l'expression en français de mes travaux.

Je remercie Monsieur François Kajzar pour les discussions très constructives et amicales que nous avons eues tout au long de cette thèse ainsi que pour avoir accepté de présider mon jury d'examen. Je le remercie aussi pour l'organisation de la conférence NATO Advanced Research Workshop Organic Nanophotonics 2002 à Aix-en-Provence en 2002, très riche tant scientifiquement qu'humainement.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Joseph Zyss de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, ainsi que Monsieur Bertrand Poumellec de l'Université Paris Sud, pour avoir accepté d'être rapporteurs. Je leur exprime ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Andrzej Miniewicz de l'Ecole Polytechnique de Wroclaw, Pologne, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude en acceptant de participer à mon jury de thèse. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir permis de m'initier au travail de laboratoire et d'avoir encadré mon stage de DEA. Merci également pour les discussions scientifiques enrichissantes et fructueuses que nous avons pu avoir. Sa grande expérience dans le domaine de la physique et de l'optique a été pour moi d'un grand secours et m'a donné l'envie de continuer à faire de la recherche.

Merci à Mme Inta Muzikante pour l'accueil chaleureux dans son laboratoire de Physique de l'Etat Solide, des Matériaux Organiques et Electronique Moléculaire de L'Académie Lettone

des Sciences à Riga, en Lettonie. L'aide qu'elle m'a apporté dans la réalisation de certaines études, m'a été très précieuse. Je dois beaucoup à son mari, Eigels, pour mon encadrement dans le domaine de la spectroscopie Kelvin. Je tiens également à remercier tous les collègues de ce Laboratoire et tout particulièrement Daiga Cepite, Rorijs Robulans, Aivars Vembris et André pour l'agréable atmosphère qu'ils ont su créer.

Un grand merci à mes amis de l'Ecole Polytechnique de Wroclaw en Pologne – Katarzyna Matczyszyn, Jarek Bartkiewicz et Jarek Mysliwiec, pour le soutien constant qu'ils m'ont offerts, et leur amitié fidèle qui m'a toujours été très précieuse. Bon courage à Jarek Mysliwiec pour la dernière année de sa thèse !

Je n'oublie pas Monsieur Jozef Lipinski de l'Ecole Polytechnique de Wroclaw en Pologne, pour l'aide de qu'il m'a apporté en effectuant certains calculs théoriques, malgré ses nombreuses occupations.

Un grand merci à Mme Chantal Arnaud et M Gilles Lemerrier de l'Ecole Supérieure de Lyon, pour les polymères et molécules qu'ils ont synthétisés.

Je suis également reconnaissante à Paul Raimond du CEA Saclay pour la synthèse du DR1–MMA, ainsi que pour ses remarques, sa rigueur scientifique et sa disponibilité à tout moment.

La pluridisciplinarité du sujet de cette thèse m'a donné l'occasion de rencontrer un grand nombre des personnes possédant de très grandes qualités scientifiques et humaines. J'ai eu la chance de bénéficier des compétences scientifiques diverses de l'équipe d'optique nonlinéaire du laboratoire POMA ainsi que des membres du Laboratoire Composants Organiques (CEA de Saclay).

Je remercie Grégory Gadret pour sa gentillesse et bienveillance.

Ce fut un grand plaisir de partager mon bureau avec David Chapron et René Chevalier. Un grand merci à David pour sa patience et pour nos discussions constructives sur des sujets divers. Je lui souhaite une bonne continuation de thèse.

Je remercie René Chevalier et Alain Mahot pour leur patience et leur assistance technique efficace. Je tiens à les remercier aussi pour toutes leurs interventions et inventions techniques, qui m'ont beaucoup facilité la vie.

Je remercie Dominique Guichaoua, pour sa capacité à persuader mes ordinateurs et certains programmes à bien vouloir collaborer à mes travaux.

Un grand merci à Salima Alem (Amel) pour son amitié sans faille, sa présence dans les moments difficiles, sa gaieté, ainsi que pour tous ses conseils. Merci aussi à son mari, Khalil, pour sa gentillesse. Bonne continuation à tous les deux !

Des pensées chaleureuses et remerciements à Izabela Fuks–Janczarek, une amie très proche avec laquelle j'ai partagé tant de choses ! Merci pour son soutien si merveilleux ainsi que pour avoir su me supporter et pour m'avoir aidé à surmonter les moments les plus difficiles.

Merci aussi à Beata Derkowska, Kamila Nowicka, Danuta et Damian Paszkiewicz pour être des amis tout simplement formidables ainsi que pour avoir si souvent partagé mes pensées et mes idées.

Un grand merci à Sylvie Dabos–Seignon, pour ses conseils en chimie, sa disponibilité, sa patience, sa constante bonne humeur et son dynamisme communicatif qui ont contribué à me guider dans ce travail et dans la rédaction de cette thèse. Je tiens particulièrement à la remercier pour sa confiture de coing ☺. Je la remercie également pour ses relectures de mon manuscrit pendant ses week–ends.

A Amel, Sylvie, Frédérique, David, pour tous les gâteaux que nous avons pu partager, les pauses café (ou thé) et les discussions joyeuses qui furent l’occasion de créer des liens forts dans notre groupe.

Un grand merci aussi à Denis Gindre, Georges Boudebs, Michel Boisson et Xuan Nguyen–Phu.

Je suis aussi très reconnaissante à Mme Isabelle Berthaud pour avoir accompli avec succès toutes les tâches administratives.

Merci à tous les jeunes stagiaires avec lesquelles j’ai eu la chance et le plaisir de travailler – Claire, Frédéric, David et David (numéro deux). Votre présence et curiosité ont beaucoup animé mes recherches.

Merci à toute l’équipe du Laboratoire Composants Organiques du CEA de Saclay, et tout particulièrement à Licinio Rocha pour son enthousiasme envers le polonais, à Pierre–Alain Chollet pour les discussions que nous avons pu avoir, à Lionel Sicot pour son amitié, à Carole Sentein, Vesna Simic et Christine Denis–Billet pour leur gentillesse. Vous avez rendu mes séjours au LCO tout à fait enrichissants au niveau scientifique et agréables au niveau personnel.

Merci à David, Gilles, Bertrand et Didier pour être des compagnons adorables et sympathiques et pour tout ce qu’ils ont pu m’apporter.

Je ne voudrais pas oublier toutes les personnes qui, bien que n’étant pas citées ici, m’ont, de près ou bien de loin, apporté une assistance.

Je voudrais remercier plus particulièrement Christophe pour avoir su être présent à tout moment ainsi que pour avoir toujours cru en moi.

A toute sa famille, à mes parents – Maria et Wieslaw, à mon grand frère Wlodek, pour leur amour et pour m’avoir soutenu infailliblement, un grand merci. Cette thèse vous est dédiée.

# SOMMAIRE

## Remerciements

Liste de définitions des symboles et abréviations utilisés.....5

Introduction générale.....9

I. L'induction d'ordre moléculaire polaire .....13

**I.1. Introduction à l'optique nonlinéaire**.....15

I.1.1. Les phénomènes linéaires et nonlinéaires macroscopiques.....15

I.1.2. Ingénierie moléculaire des matériaux pour l'optique non-linéaire d'ordre deux...16

I.1.2.1. Les systèmes chromophore-polymère pour l'optique non-linéaire (la molécule de Disperse Red 1).....16

I.1.2.2. Photoisomérisation du DR1 .....18

I.1.2.3. Réorientation photoinduite.....20

**I.2. Mise en œuvre des matériaux**.....21

I.2.1. Systèmes dopés.....22

I.2.2. Systèmes greffés.....22

I.2.3. Polymères réticulables.....23

**I.3. Méthodes d'orientation des molécules insérées dans des matrices polymères**.....24

I.3.1. Orientation thermo-assistée par champ électrique.....24

I.3.2. Orientation photo-assistée par champ électrique.....25

I.3.2.1. Relation entre les hyperpolarisabilités moléculaires et les susceptibilités nonlinéaires macroscopiques dans les matériaux orientés.....26

I.3.3. Orientation tout-optique.....30

I.3.4. Comparaison entre les différentes méthodes de polarisation présentées.....32

**I.4. Création d'un ordre polaire par orientation tout-optique**.....35

I.4.1. Principe.....35

I.4.2. Modèle.....35

I.4.2.1. Réponse du matériau.....36

I.4.2.2. Caractérisation de l'ordre polaire photoinduit.....39

I.4.2.3. Lecture du réseau de  $\chi^{(2)}$  photoinduit.....44

I.4.2.4. Aspect dynamique – dynamique de croissance.....45

I.4.2.5. Optimisation du taux d'orientation.....48

I.4.2.6. Dynamique de relaxation.....50

I.4.3. Etat de l'art.....53

I.4.3.1. Molécules privées d'isomérisation *trans-cis-trans*.....53

I.4.3.2. Orientation polaire dans des films minces épais et orientation tout-optique non résonnante.....54

I.4.3.3. Stockage optique de données via l'orientation tout-optique.....56

I.4.3.4. Applications de la technique d'orientation tout-optique.....58

II. Génération de deuxième harmonique induite optiquement.....59

**II.1. Présentation du système polymérique étudié**.....61

**II.2. Préparation des substrats et la réalisation des couches minces**.....62

**II.3. Dispositif expérimental**.....64

**II.4. Optimisation des intensités relatives des faisceaux d'écriture**.....67

**II.5. L'influence de la phase relative sur le rendement de conversion**.....71

<b>II.6.</b>	Le contrôle en temps réel du processus de polarisation tout-optique.....	81
II.6.1.	Ajustement théorique des paramètres des dynamiques classiques et en temps réel.....	86
II.6.1.a.	La dynamique de croissance.....	86
II.6.1.b.	Dynamique de la relaxation photoinduite.....	88
<b>II.7.</b>	Conclusions.....	92
<b><u>III. Orientation polaire photo-induite dans différents systèmes polymériques</u></b> .....		93
<b>III.1.</b>	Cas du système avec haute $T_g$ .....	95
III.1.1.	La dynamique de croissance.....	100
III.1.2.	Dynamique de la relaxation photoinduite.....	103
<b>III.2.</b>	Cas du polymère dopé.....	105
III.2.1.	Système dopé avec des molécules bis-azoïques peu absorbants à $2\omega$ .....	105
III.2.1.1.	Dynamique de croissance.....	110
III.2.1.2.	Dynamique de relaxation photoinduite.....	112
III.2.2.	Système dopé avec des molécules bis-azoïques absorbantes à $2\omega$ .....	114
III.2.2.1.	La dynamique temporelle de croissance.....	116
III.2.2.2.	La dynamique de la décroissance.....	118
<b>III.3.</b>	Cas du polymère réticulable.....	119
III.3.1.	Préparation des films minces.....	121
III.3.2.	La dynamique d'orientation tout-optique d'une couche réticulée et non-réticulé.....	124
III.3.2.1.	La dynamique de croissance.....	125
III.3.2.2.	La dynamique de relaxation photoinduite.....	127
III.3.3.	La polarisation par effet Corona.....	130
III.3.4.	Spectroscopie Raman.....	131
III.3.5.	Spectroscopie FTIR.....	132
III.3.6.	Polarisation tout optique thermo-assistée.....	133
<b>III.4.</b>	Polarisation tout optique des molécules sans et avec isomérisation.....	141
III.4.1.	Présentation des molécules étudiées.....	141
III.4.2.	Préparation des couches minces.....	146
III.4.3.	Polarisation tout-optique de couches minces polymères.....	149
III.4.3.1.	Ajustement théorique des résultats expérimentaux.....	160
III.4.3.1.a.	Les courbes de croissance.....	160
III.4.3.1.b.	Les courbes de décroissance.....	165
III.4.4.	$\chi^{(2)}$ en fonction de concentration.....	170
III.4.5.	La croissance temporelle jusqu'à saturation.....	173
III.4.6.	Les rapports entre la susceptibilité $\chi^{(2)}$ induite en couche mince de DR1-MMA 35/65 et les films étudiés.....	175
<b>III.5.</b>	Conclusions.....	176
<b><u>IV. Applications de la technique de polarisation tout-optique</u></b> .....		179
<b>IV.1.</b>	Réseaux de surface dans des films polymères contenant des molécules azoïques induits par interférences monochromatiques.....	181
IV.1.1.	L'inscription des réseaux de surface.....	182
IV.1.2.	Modèles.....	186
IV.1.2.1.	Influence d'un gradient de pression.....	186
IV.1.2.2.	L'existence d'une reptation moléculaire.....	188

IV.1.2.3. Influence du gradient du champ électrique.....	189
IV.1.3. Applications des réseaux de surface.....	191
<b>IV.2. Les réseaux de surface induits par les interférences bicolores sans le gradient du champ.....</b>	<b>191</b>
IV.2.1. Formation des réseaux de surface et l'influence de la polarisation des faisceaux d'écriture.....	192
IV.2.2. Influence de l'intensité des faisceaux d'écriture.....	195
<b>IV.3. Application de la polarisation tout-optique à la fabrication des cellules photovoltaïques organiques orientés.....</b>	<b>200</b>
IV.3.1. Introduction.....	200
IV.3.2. Matériaux.....	203
IV.3.3. Préparation des échantillons.....	206
IV.3.4. Le dispositif expérimental.....	206
IV.3.5. Résultats expérimentaux.....	208
IV.3.5.1. Orientation tout-optique de couches minces de DR1-MMA 35/65, 50 g/L.....	208
IV.3.5.2. Orientation tout optique de films minces polymères constitués de P3BT + DR1 + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (30% en masse de DR1/1) .....	209
IV.3.5.3. Orientation tout-optique de films minces polymères constitués de P3BT + DR1-MMA 35/65 + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (25 mg/25 mg/1 ml).....	213
IV.3.5.4. Calcul de la susceptibilité photoinduite $\chi^{(2)}$ de films polymères testés.....	218
IV.3.6. Conclusions.....	219
IV.3.7. Perspectives.....	220
<b><u>V. Conclusion générale</u>.....</b>	<b>221</b>
<b><u>Références</u>.....</b>	<b>227</b>
<b><u>Annexes</u>.....</b>	<b>243</b>



# Liste de définitions des symboles et abréviations utilisés

## Notations générales et définitions

- $P^L$  – polarisation macroscopique du milieu,  
 $P^{NL}$  – polarisation électronique nonlinéaire du milieu,  
 $P^0$  – polarisation intrinsèque du matériau,  
 $\varepsilon_0$  – permittivité diélectrique du vide,  
 $\chi^{(n)}$  – susceptibilité du n<sup>ième</sup> ordre du matériau,  
 $\chi^{(1)}$  – susceptibilité diélectrique linéaire (d'ordre 1) du matériau,  
 $\chi^{(2)}$  – nonlinéarité (susceptibilité) du second ordre (quadratique) du matériau,  
 $\chi^{(3)}$  – susceptibilité d'ordre trois (cubique) du matériau,  
 $E_{dc}(0)$  – champ électrique statique,  
 $\chi_{eff}^{(2)}$  – susceptibilité quadratique effective,  
 $\chi_{ijk}^{(2)}$  – composantes du tenseur de la susceptibilité quadratique  $\chi^{(2)}$  dans un repère  $(x,y,z)$ , où  $i$ ,  $j$ , et  $k$  sont les indices,  
 $\mu_0$  – moment dipolaire d'une molécule à l'état fondamental,  
 $\mu_1$  – moment dipolaire d'une molécule à l'état excité,  
 $\Delta\mu$  – différence entre le moment dipolaire à l'état fondamental  $\mu_0$  et à l'état excité  $\mu_1$ ,  
 $\mu$  – moment dipolaire permanent éventuel de la molécule,  
 $\mu_{01}$  – moment dipolaire de transition,  
 $\alpha$  – tenseur de la polarisabilité linéaire,  
 $\beta$  – le tenseur de polarisabilité moléculaire nonlinéaire d'ordre deux (l'hyperpolarisabilité d'ordre un),  
 $\gamma$  – tenseur de polarisabilité moléculaire nonlinéaire d'ordre trois (l'hyperpolarisabilité d'ordre deux),  
 $E_l$  – champ appliqué vu par une molécule (les autres dipôles au voisinage d'une molécule produisent une modification du champ local par rapport au champ externe appliqué),  
 $p$  – polarisation microscopique induite par un champ électromagnétique,  
 $f_\omega$  – facteur de correction de champ local,  
 $f_0$  – facteur de correction d'Onsager, pour un champ statique,  
 $N$  – nombre de molécules actives par unité de volume,  
 $\langle \rangle_\Omega$  – moyenne orientationnelle,  
 $\langle p \rangle_\Omega$  – moyenne orientationnelle tenant compte de la distribution angulaire des dipôles,  
 $\Omega$  – angle solide ( $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi d\psi$ ),  
 $(X,Y,Z)$  – repère microscopique d'une molécule,  
 $\langle \rangle_t$  – moyenne temporelle,  
 $n$  – indice de réfraction,  
 $E_i(M,t)$  – amplitude spatiale et temporelle du champ  $i$ ,  $E_i(M,t) = \Re[E_i(M)\exp(i\omega t)]$ ,  $\Re$  désigne la partie réelle,  
 $E_\omega(M)$  – amplitude complexe de champ d'écriture à  $\omega$ ,  
 $E_{2\omega}(M)$  – amplitude complexe de champ d'écriture  $2\omega$ ,  
 $P_i(M,t)$  – polarisation macroscopique,

$\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega}$  est le désaccord de phase entre les champs d'écriture à  $\omega$  et  $2\omega$ ,  
 $\Delta\Phi$  – déphasage entre les deux faisceaux d'écriture aux fréquences fondamentale et second harmonique,  
 $l_c$  – longueur de cohérence définie par  $\Delta k \cdot l_c = 2\pi$ ,  
 $\text{sinc}$  – fonction sinus cardinal, définie comme  $\text{sinc } x = \frac{\sin x}{x}$ ,  
 $P_{01}^{1-photon}$  – probabilité d'excitation par l'absorption d'un photon,  
 $P_{01}^{2-photon}$  – probabilité d'excitation par l'absorption de deux photons,  
 $\xi$  – efficacité quantique de la réorientation moléculaire,  
 $P(\Omega_1 \rightarrow \Omega_0)$  – probabilité (normalisée) pour une molécule excitée de quitter son orientation initiale le long de la direction  $\Omega_1(\theta_1, \varphi_1)$  et de s'aligner le long de la direction  $\Omega_0(\theta_0, \varphi_0)$ ,  
 $\alpha$  – coefficient d'absorption linéaire,  
 $c$  – célérité de la lumière dans le vide ( $3 \times 10^8$  m/s),  
 $d$  – coefficient nonlinéaire réduit, ( $d = \chi^{(2)}/2$ ),  
 $D$  – constante de diffusion,  
 $\bar{D}$  – paramètre décrivant le rapport entre les taux d'orientation spontanée et de diffusion réorientationnelle photoinduite,  
 $\Delta n$  – variation d'indice,  $\Delta n = n_{2\omega} - n_\omega$ ,  
 $\eta$  – efficacité du processus d'orientation moléculaire,  
 $h$  – constante de Planck ( $h = 6,62 \times 10^{-34}$ ,  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ),  
 $\lambda_\omega, \lambda_{2\omega}$  – longueur d'onde dans le vide de fréquence  $\omega, 2\omega$ ,  
 $l$  – épaisseur d'échantillon,  
 $P_\omega, P_{2\omega}$  – puissances des faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$  en W,  
 $C$  – contraste étant défini comme  $C = \frac{I_{\max}^{SHG} - I_{\min}^{SHG}}{I_{\max}^{SHG} + I_{\min}^{SHG}}$ , où  $I_{\min}^{SHG}$  et  $I_{\max}^{SHG}$  sont, respectivement, les intensités minimales et maximales du faisceau de second harmonique généré,  
 $\vec{K}_G = \vec{k}_{2\omega} - 2\vec{k}_\omega$  – vecteur d'onde du réseau de la susceptibilité quadratique  $\chi^{(2)}$ ,  
 $\vec{k}_\omega$  – vecteur d'onde à la fréquence fondamentale,  
 $\vec{k}_{+,2\omega}$  – vecteur d'onde à la fréquence second harmonique du signal de forte intensité dans la configuration avec un prisme,  
 $\vec{k}_{-,2\omega}$  – vecteur d'onde à la fréquence second harmonique du signal de faible intensité dans la configuration avec un prisme,  
 $T$  – température (en K),  
 $T_g$  – température de transition vitreuse du polymère,  
 $\beta_{\max}$  – coefficient d'absorption à deux photons maximal,  
 $\text{Im } \chi_{\max}^{(3)}$  – partie imaginaire de la susceptibilité cubique  $\chi^{(3)}$ ,  
 $C$  – contraste, défini comme  $C = \frac{I_{\max}^{SHG} - I_{\min}^{SHG}}{I_{\max}^{SHG} + I_{\min}^{SHG}}$ ,  
 $\Lambda$  – période du réseau,  
 $\chi_{\text{sat}}^{(2)}$  – valeur de la susceptibilité d'ordre deux d'un matériau à saturation,

$a$  – paramètre proportionnel à  $(\chi_{sat}^{(2)})^2$ ,

$b$  – constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance,

$c$  – paramètre dont la valeur est comprise entre 0 et 1 (la distribution existant sur les temps caractéristiques de croissance est d'autant plus importante que cette valeur est différente de 1 – cela est directement lié à la distribution des volumes libres au sein de la matrice polymère).

$y(t)$  – valeur normalisée de  $\chi^{(2)}$  au point  $t$  après l'arrêt de la phase d'écriture, défini

$$\text{comme } y(t) = \frac{|\chi^{(2)}(t)|}{|\chi_{\max}^{(2)}|},$$

$t_1$  – temps caractéristique de la décroissance rapide de relaxation après arrêt de la phase d'écriture,

$t_2$  – temps caractéristique de relaxation la partie lente de la décroissance après arrêt du seeding,

$A, B$  – contributions à la valeur du  $\chi^{(2)}$  à saturation ( $y$  au temps zéro) et  $A + B = 1$ ,

$h$  – surface libre du polymère,

$p$  – pression,

$\mu$  – viscosité dynamique,

$v$  – vitesse du polymère (supposé incompressible),

$M$  – masse molaire du polymère,

$divV$  – divergence du champ vectoriel ( $divV = \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z}$ ),

$\nabla$  – (opérateur d'Hamilton où nabla) le gradient du champ vectoriel

$$(a\nabla = a_x \frac{\partial}{\partial x} i + a_y \frac{\partial}{\partial y} j + a_z \frac{\partial}{\partial z} k, \text{ où } i, j, k \text{ sont les vecteurs unitaires),$$

$E(x)$  – champ électrique,

$dE(x)/dx$  – gradient du champ électrique selon l'axe  $x$ ,

$F(x)$  – force exercée sur les chaînes polymères,

$S(x)$  – profil du réseau de surface photoinduit.

## Abréviations

SH – second harmonique,

SHG – (ang. Second Harmonic Generation) – génération de second harmonique,

D. O. – densité optique,

u. a. – unité arbitraire,

PMT – photomultiplicateur,

FTIR – (ang. Fourier Transform Infrared) – transformée de Fourier dans la région d'infrarouge,

QPM – (ang. Quasi Phase Matching) – Quasi accord de phase,

Nd:YAG (laser) – ang. Neodyme:Yttrium Aluminium Garnet,

DR1 – Disperse Red 1, 4-(N-(2-hydroxyéthyle)-N-éthyle)-amino-4'-nitroazobenzène,

PMMA – polyméthylméthacrylate,

DR1-MMA – copolymère obtenu par polymérisation radicalaire à partir d'une solution de méthylméthacrylate (MMA) et de N-éthyle-N-(méthacryloxyéthyle)-4'-amino-4-nitroazobenzène (dérivé de DR1),  
KDP – potassium dihydrogen phosphate,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  
DCM – 2-(2-((E)-2-[4-(diméthylamino)phényle]-1-éthényl)-4H-4-pyraniliden)malono-nitrile),  
cc – complexe conjugué,  
IR – infrarouge,  
EFISHG – (ang. Electric Field Induced Second Harmonic Generation) – génération de second harmonique induite par champ électrique,  
DSC – (ang. Differential Scanning Calorimetry) – technique de calorimétrie différentielle à balayage,  
PU-CNMS – polymère polyuréthane greffé avec le ligand de l'azo-cyano-sulphométhyle,  
DRPR – dibutylaminonitroazobenzène,  
UV – ultra violet,  
Vis – visible,  
ICT – (ang. Intramolecular Charge Transfer) – transfert de charge intramoléculaire,  
HOMO – (ang. Highest Occupied Molecular Orbital) – la plus haute orbitale moléculaire occupée,  
LUMO – (ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital) – la plus basse orbitale moléculaire non-occupée),  
PVK – poly(9-vinylcarbazole),  
AFM – (ang. Atomic Force Microscope) – microscope à force atomique,  
kWc – kilowatt crête, mesure la puissance obtenue au moment de l'ensoleillement maximal,  
He-Ne (laser) – laser Hélium-Néon,  
PV – photovoltaïque,  
P3BT – polybutylthiophène,  
ITO – (ang. Indium Tin Oxide) – oxyde d'indium et d'étain, matériau le plus utilisé comme électrode pour la réalisation de cellules photovoltaïques organiques.

# **Introduction générale**



## **Introduction générale**

L'apparition du laser au début des années 1960 a rendu possible les progrès récents dans le domaine de l'optique non linéaire, qui nécessite l'utilisation des champs électromagnétiques (EM) suffisamment forts pour observer des réponses non-linéaires avec ce champ EM. La recherche en optique non linéaire a conduit à la naissance d'une nouvelle discipline appelée la photonique, la science de développement des moyens de télécommunication et de traitement de l'information. La physique qui est à la base de la photonique décrit les interactions entre des signaux optiques et des matériaux présentant de propriétés optiques non linéaires. Cela a permis de concevoir, élaborer et caractériser de nouveaux matériaux divers pour des applications dans le domaine du génie optique pour nouveaux dispositifs optoélectroniques et surtout pour les sources de lumière cohérente.

Parmi ces nouveaux matériaux les composés organiques, en particulier les polymères, suscitent aujourd'hui un intérêt croissant en raison de leur facilité de synthèse, leur mise en œuvre technologique aisée et la grande flexibilité structurelle, énorme variété de structures potentielles et possibilité d'intégration aux composants électro-optiques, microstructuration, possibilité d'orientation et coût modeste de production, ainsi que les temps d'une réalisation des échantillons très courts (par rapport au temps de préparation des cristaux inorganiques pour l'optique non linéaire). Les matériaux possèdent aussi une bonne qualité optique et des seuils de dommage élevés (d'ordre du GW/cm<sup>2</sup> en régime impulsionnel). Leurs propriétés optiques et physico-chimiques peuvent être ajustées pour certaines applications particulières [1, 2]. Actuellement on recherche de non-linéarités élevées avec temps de réponse rapides. Il a été démontré que sous excitation pulsionnelle ces matériaux présentent des non-linéarités fortes d'origine électronique. Les dispositifs électro-optiques, les diodes électroluminescentes, les diodes laser et les mémoires optiques avec haute densité de stockage ont été réalisés sur la base de matériaux organiques et certaines applications ont été déjà commercialisées. Ces dispositifs sont aussi réalisés avec des semi-conducteurs III-V comme GaAs, ayant une faible bande interdite. Pourtant, leur émission lumineuse étant située dans le rouge et proche infrarouge, cela limite fortement leurs possibles applications. Un travail considérable a été consacré aux matériaux pouvant couvrir l'émission aux plus courtes longueurs d'onde, notamment du vert au bleu [3, 4].

Nous allons nous intéresser aux non-linéarités du deuxième ordre qui permettent de concevoir un dispositif effectuant des opérations d'oscillation paramétrique (pour la fabrication des sources lumineuses cohérentes accordables), de modulation à haut débit ainsi que de la commutation (par effet électro-optique) et de mélange de fréquences, comme génération de deuxième harmonique afin d'obtenir les nouvelles longueurs d'onde UV-VIS.

La réduction de la longueur d'onde émise permettrait de réduire le diamètre du faisceau et d'utiliser les énergies plus élevées. Ceci implique que la densité du stockage des données sur un disque optique pourrait être augmentée, parce que la taille du plus petit pixel qui peut être adressé est proportionnelle au carré de la longueur d'onde. Alors, la division de la longueur d'onde d'écriture et de lecture par deux permettra soit de multiplier par quatre la capacité du même disque, soit de diminuer par le même facteur sa taille pour stocker la même quantité des données.

Pour avoir une activité non-linéaire de deuxième ordre il faut que le matériau soit non-centrosymétrique. Ceci signifie qu'au niveau microscopique il faut que la structure moléculaire ne possède pas de centre d'inversion et l'unité moléculaire ait une forte hyperpolarisabilité  $\beta$ . Au niveau macroscopique un assemblage non-centrosymétrique est exigé, pour que un coefficient non-linéaire de second ordre  $\chi^{(2)}$  soit non-nul et afin que les différentes polarisations (fondamentales et harmoniques) considérés puissent interagir dans la

façon non-destructive. La synthèse d'un tel matériau n'est pas évidente et demande un démarche considérable axée sur l'optimisation pour obtenir la susceptibilité de deuxième ordre maximale, parce que l'assemblage non-centrosymétrique n'est pas un arrangement habituel pour la majorité des structures cristallines organiques et uniquement 20% parmi eux n'ont pas un centre de symétrie [5].

A l'heure actuelle il n'est pas question de concurrencer les matériaux inorganiques utilisés dans le domaine de doublage de fréquence (KDP, KTP, etc.), mais de développer la filière des matériaux organiques. Ces derniers possèdent une flexibilité énorme et le remarquable potentiel pour l'application dans des composantes optoélectroniques, parce que leurs propriétés facilitent l'utilisation de ces matériaux pour la fabrication des circuits intégrés optiques étant compatibles avec la technologie micro- et optoélectronique d'aujourd'hui. Dès maintenant on peut envisager la réalisation des modulateurs électro-optiques opérant aux fréquences élevées, des dispositifs intégrant des guides d'ondes polymères, etc.

Dans ce cadre, notre projet de recherche concerne les études des matériaux nonlinéaires orientés par voie optique.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à la description théorique des outils de l'optique nonlinéaire qui seront utilisés pour interpréter des résultats expérimentaux. Tout d'abord nous rappelons l'origine des nonlinéarités dans les matériaux organiques au niveau micro- et macroscopique. Ensuite nous discutons les diverses méthodes pour accéder à une organisation noncentrosymétrique des molécules insérées dans des matrices polymères et nous comparons leurs intérêts et avantages. Après une brève présentation du model théorique de l'orientation tout-optique nous proposons des mécanismes divers qui peuvent intervenir pendant la génération de deuxième harmonique, à part de la photoisomérisation *trans-trans\**-*cis-trans* "classique" (un astérisque signifié un état excité de la molécule). Enfin, nous terminons par un paragraphe décrivant les réseaux avec quasi accord de phase induits dans les couches minces testées.

Le deuxième chapitre développe l'aspect matériaux. Nous décrivons les systèmes polymériques utilisés et présentons leurs propriétés physico-chimiques. Ensuite, la technologie de fabrication de couches est abordée et les résultats de caractérisation de films préparés que nous avons étudiés sont montrés. Nous présentons une technique originale permettant d'éviter l'influence de la différence de la phase relative entre deux faisceaux d'écriture sur l'efficacité de processus d'orientation tout-optique. Ensuite nous montrons que cette méthode peut être mise à profit pour réaliser le contrôle en temps réel de ce processus.

La troisième partie de ce mémoire donne des résultats expérimentaux obtenus par son application sur les couches minces que nous avons réalisées. Enfin nous tirons plusieurs conclusions sur le rendement des différents mécanismes de génération de deuxième harmonique. Nous mettons en évidence l'orientation polaire permanente induite dans le polymère réticulable et le phénomène de la bistabilité moléculaire induite tout-optiquement avec des capacités de stockage des données.

Enfin, le quatrième chapitre de ce manuscrit regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur la structuration de la surface des échantillons étudiés à une échelle micrométrique par microscopie à force atomique. Ces expériences nous permettent de mettre en évidence la possibilité d'inscrire les réseaux de surface sans la présence du gradient de champ.

## **Chapitre I**

### **L'induction d'ordre moléculaire polaire**



## **I. Induction d'ordre moléculaire polaire**

### **I.1. Introduction à l'optique nonlinéaire**

#### **I.1.1. Les phénomènes linéaires et nonlinéaires macroscopiques**

Dans la plupart des phénomènes physiques, la description de la réponse du matériau comme étant linéaire, n'est qu'une approximation, et seule l'introduction de contributions nonlinéaires permet de décrire entièrement les effets. Les réponses nonlinéaires peuvent être enregistrées suite à des excitations importantes (champ électrique, magnétique, électromagnétique, contraintes mécaniques,...). Dans le cas de l'optique, la réponse nonlinéaire du milieu avec un champ appliqué apparaît lorsque l'on irradie un matériau avec un faisceau laser intense. L'interaction de la lumière cohérente avec un matériau révèle ses propriétés nonlinéaires. Seuls les lasers permettent d'avoir un champ suffisamment intense capable de perturber l'interaction entre les électrons et le noyau (le champ inter-atomique), et de modifier la fréquence du faisceau traversant le milieu, sa phase, ou bien encore son état de polarisation. Dans le cas de champs  $E(\omega)$  extérieurs faibles, la polarisation électronique induite du milieu s'exprime comme :

$$P^L = P^0 + \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) \quad (1)$$

où  $P^L$  est la polarisation macroscopique du milieu,  $P^0$  – sa polarisation intrinsèque,  $\varepsilon_0$  – la permittivité diélectrique du vide,  $\chi^{(1)}$  – la susceptibilité diélectrique linéaire (d'ordre 1) du matériau. La partie réelle est liée à l'indice de réfraction et la partie imaginaire à l'absorption linéaire du matériau.

En général, la susceptibilité diélectrique du milieu est une grandeur complexe tensorielle d'ordre  $n+1$  comprenant  $3^{(n+1)}$  composantes.

Lorsqu'on excite le matériau avec un champ électromagnétique fort, la réponse macroscopique de celui-ci n'est plus linéaire avec le champ appliqué, mais elle devient quadratique, cubique... En supposant que les longueurs d'ondes sont loin des bandes d'absorption du milieu, on obtient alors une polarisation macroscopique induite dans le matériau :

$$P = P^0 + \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega) + \chi^{(3)} E(\omega) E(\omega) E(\omega)) + \dots = P^L + P^{NL} \quad (2)$$

où  $\chi^{(n)}$  est la susceptibilité du  $n^{\text{ième}}$  ordre du matériau et  $P^{NL}$  la polarisation électronique nonlinéaire du milieu. La susceptibilité d'ordre deux est un tenseur du troisième ordre, comprenant 27 composantes. Pour des raisons de symétrie, la nonlinéarité du second ordre  $\chi^{(2)}$  est non nulle uniquement dans les milieux noncentrosymétriques. La susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  est un tenseur possédant 81 composantes dont la partie réelle est reliée à l'indice nonlinéaire et la partie imaginaire à l'absorption à deux photons, à l'absorption saturable, etc. Nous nous intéressons au cas particulier de l'effet du doublage de fréquence de l'onde incidente se propageant dans le matériau. Ce phénomène correspond à la sommation de

## I. INDUCTION D'ORDRE MOLECULAIRE POLAIRE

---

fréquence  $\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ , et la polarisation induite dans le milieu non linéaire considéré s'exprime de la façon suivante :

$$P^{NL}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E(\omega) E(\omega) \quad (3)$$

Si un champ électrique statique  $E_{dc}(0)$  est présent dans le matériau, la susceptibilité nonlinéaire quadratique effective peut également résulter de l'interaction entre ce champ et la susceptibilité nonlinéaire d'ordre trois. Ainsi, la polarisation nonlinéaire macroscopique du milieu prend la forme suivante :

$$P^{NL}(2\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_{dc}(0) E(\omega) E(\omega) \quad (4)$$

et la susceptibilité effective  $\chi_{eff}^{(2)}$  peut être écrite comme :

$$\chi_{eff}^{(2)} = \chi^{(3)} E_{dc}(0) + \chi^{(2)} \quad (5)$$

Classiquement, la polarisation étant un tenseur, ses composantes sont données par :

$$P_i(2\omega) = \varepsilon_0 \sum_{jk} K \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (6)$$

avec  $K$  :

$$K(-\omega_\sigma, \omega_1, \dots, \omega_n) = 2^{l+m-n} p \quad (7)$$

où  $p$  est le nombre de permutations des fréquences  $(\omega_1, \dots, \omega_n)$ ,  $n$  est l'ordre de la susceptibilité,  $m$  est le nombre des fréquences égales à 0 dans l'ensemble de toutes les fréquences  $(\omega_1, \dots, \omega_n)$  ; le paramètre  $l$  est égal à 1 si  $m = 0$ , et égal à 0 si  $m \neq 0$ . Dans le cas de la génération de second harmonique,  $K$  est égal à  $\frac{1}{2}$  [6].

La susceptibilité quadratique  $\chi^{(2)}$  est un tenseur comprenant 27 composantes  $\chi_{ijk}^{(2)}$  dans un repère  $(x, y, z)$ . Dans la zone de transparence (régime non-résonant), les relations de Kleinman permettent aux indices  $i, j$ , et  $k$  d'être permutable. Selon la symétrie du milieu considéré, le nombre des composantes indépendantes se réduit à 18 :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} \quad (8)$$

### I.1.2. Ingénierie moléculaire des matériaux pour l'optique non-linéaire d'ordre deux

#### I.1.2.1. Les systèmes chromophore-polymère pour l'optique non-linéaire (la molécule de Disperse Red 1)

La recherche sur les polymères photoactifs pour application dans l'optique nonlinéaire, domaine qui continue de susciter de nombreuses études, est motivée par le faible coût de fabrication ainsi que par la facilité de mise en œuvre de ces derniers. Les progrès en chimie et

en ingénierie moléculaire permettent de concevoir et de synthétiser des molécules variées et de les insérer dans des matrices polymères pour obtenir des matériaux dotés à la fois de performances élevées, d'excellentes qualités optiques, et possédant une grande stabilité dans le temps des propriétés induites. Les principaux avantages des polymères pour l'optique nonlinéaire sont leur possibilité d'intégration directe dans des dispositifs optoélectroniques, leur adhésion à n'importe quel substrat, ainsi que la possibilité de réorientation des molécules photochromiques sous un champ électrique ou électromagnétique. Leur réponse à l'excitation est d'origine électronique et donc quasi-instantanée, ce qui permet de réaliser des portes, commutateurs et modulateurs optiques à haut débit [7,8,9].

Aujourd'hui, les polymères, avec leurs performances remarquables, sont des matériaux de choix en vue de leur application dans des composants pour le traitement des signaux optiques. Les méthodes de la chimie théorique et plus particulièrement de la mécanique quantique, permettent d'étudier les propriétés électroniques et de structure de molécules et de solides organiques. L'ingénierie moléculaire permet d'orienter les synthèses en fonction des propriétés physiques souhaitées.

Les molécules actives en optique nonlinéaire d'ordre deux sont des molécules organiques à fort transfert de charge intramoléculaire entre un groupement donneur et un groupement accepteur d'électrons, séparés par un système d'électrons  $\pi$  délocalisables (système conjugué). Dans la plupart des cas, elles sont unidimensionnelles (type bâtonnet, voir la fig.1) et appelées "push-pull". Elles possèdent, dans leur état fondamental, un moment dipolaire  $\mu_0$  permanent non nul. Sous excitation par champ électrique ou optique,  $\mu_0$  change de valeur via une délocalisation du nuage électronique, ceci lorsque la molécule passe dans un état excité où la délocalisation est encore plus amplifiée. Il y a une forte différence  $\Delta\mu$  entre le moment dipolaire à l'état fondamental et à l'état excité.

### Donneur –[–système conjugué (transmetteur)–]–Accepteur

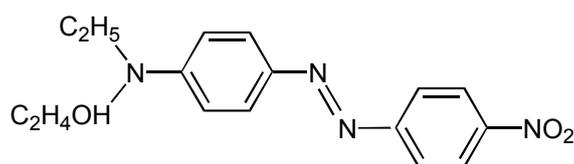


Fig.1. Disperse Red 1 (4-(N-2-hydroxyethyl)-N-ethyl-amino-4'-nitroazobenzène), molécule unidimensionnelle de type "push-pull",  $\mu = 7,5$  D [10],  $\Delta\mu = 17$  D [11].

L'ingénierie moléculaire des composés possédant de fortes hyperpolarisabilités quadratiques  $\beta$  est régie par les règles suivantes :

- la longueur de conjugaison doit être la plus grande possible, tout en sachant que des phénomènes de saturation peuvent intervenir,
- les groupements substituant à ses extrémités doivent avoir le caractère donneur ou accepteur le plus fort possible. Là aussi, les effets de saturation dus à la force de ces

## I. INDUCTION D'ORDRE MOLECULAIRE POLAIRE

groupements sont possibles et il faut trouver le compromis entre les deux [12,13,14]. Les substituants les plus communs sont, rangés par leur force croissante :

– pour les accepteurs d'électrons :



– pour les donneurs d'électrons :



- la structure du chromophore doit être la plus plane possible, du fait que la conformation de la molécule joue aussi sur l'efficacité de la conjugaison.

### I.1.2.2. Photoisomérisation du DR1

La molécule de DR1 représentée ci-dessus a de bonnes propriétés nonlinéaires. Cette molécule uniaxiale plane "push-pull" dont la structure est du type donneur/transmetteur/accepteur, est un système à fort transfert de charge intramoléculaire, ce qui résulte en un fort moment dipolaire  $\mu_0$  à l'état fondamental. Elle possède de plus la capacité de s'isomériser (isomérisation *trans-cis*). L'isomérisation (fig.2) implique la transition d'un électron occupant soit la plus haute orbitale non liée occupée (appelée n), soit la plus haute orbitale occupée  $\pi$ , vers la plus basse orbitale non occupée p (appelée  $\pi^*$ ). L'excitation de n vers  $\pi^*$  est un passage du niveau  $S_0$  vers le premier état singulet  $S_1$ , tandis que la transition de  $\pi$  vers  $\pi^*$  est associée au passage de  $S_0$  vers le deuxième état singulet  $S_2$ . La réaction d'isomérisation peut être soit directe (impliquant seulement les niveaux singulets) soit passer par l'intermédiaire des niveaux triplets.

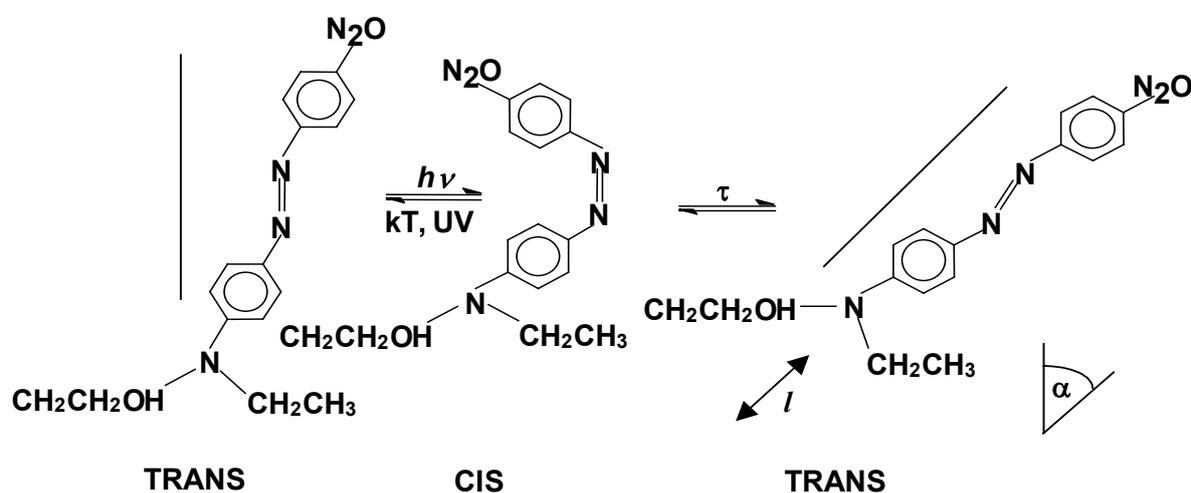


Fig.2. Illustration de la rotation axiale de la molécule via l'isomérisation *trans-cis-trans* de la molécule de Disperse Red 1 (symétrie  $C_{ov}$ ). A la suite de chaque cycle d'excitation-relaxation, la molécule tourne d'un certain angle  $\alpha$ , mais aussi parcourt une distance  $l$ . Le retour *cis-trans* est activé thermiquement.

Rau [15] a classifié les dérivés d'azobenzènes en trois catégories en fonction des énergies des transitions (n,  $\pi^*$ ) et ( $\pi$ ,  $\pi^*$ ) :

## I. INDUCTION D'ORDRE MOLECULAIRE POLAIRE

- le groupe des azobenzènes possède une faible bande ( $n, \pi^*$ ) dans le visible éloigné de la bande ( $\pi, \pi^*$ ) placée dans l'UV. Le temps de vie de l'isomère *cis* est très long (12 heures, mesuré par Buffeteau et al. [16]). Ces composés peuvent donner une biréfringence photoinduite dans des matrices polymériques, mais sa valeur est très basse et la procédure exige une irradiation du matériau avec une lumière de longueur d'onde comprise dans la bande ( $n, \pi^*$ ) pour amorcer l'isomérisation *cis-trans*. Sans ce processus, l'isomère *cis* persiste et peu d'orientation photoinduite peut avoir lieu.
- la famille des aminoazobenzènes, dont les bandes ( $n, \pi^*$ ) et ( $\pi, \pi^*$ ) se recouvrent partiellement. Le temps de vie de l'isomère *cis* est plus court.
- les pseudostilbènes, où les azobenzènes sont substitués avec un groupement donneur et accepteur d'électrons. Les bandes ( $n, \pi^*$ ) et ( $\pi, \pi^*$ ) sont superposées et le temps de vie de l'isomère *cis* est le plus court parmi toutes les familles de dérivés d'azobenzènes. La lumière qui active l'isomérisation *trans-cis* active aussi la réaction *cis-trans*.

Généralement les bandes d'absorption de la forme *trans* sont placées à des longueurs d'onde plus longues que les bandes de la forme *cis* (voir la fig.3). Comme cet écartement n'est habituellement pas très élevé, la lumière monochromatique qui induit le passage d'une forme à l'autre, excite aussi la transition inverse.

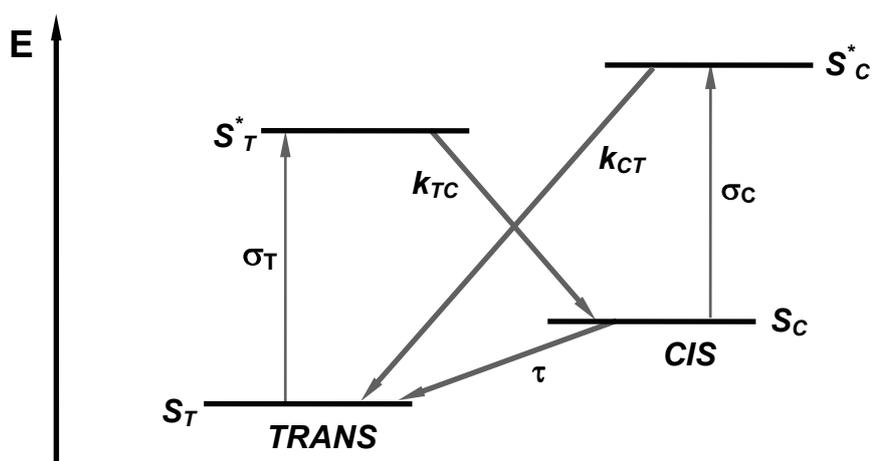


Fig.3. Diagramme d'énergie d'une molécule de type azobenzène (Disperse Red 1) impliquant les états *trans* et *cis* de la molécule ;  $S_T, S_C$  – les états fondamentaux,  $S_T^*, S_C^*$  – les états excités des isomères *trans* et *cis*,  $\sigma_T, \sigma_C$  – les section efficaces d'absorption des isomères *trans* et *cis*,  $k_{TC}, k_{CT}$  – les constantes de désexcitation, respectivement, de l'état *trans* à *cis* et de *cis* à *trans*,  $\tau$  – la constante de relaxation thermique *cis-trans*.

La forme *trans* d'une molécule d'azobenzène est généralement plus stable que sa forme *cis*. Suivant l'absorption de photons, la molécule peut basculer de sa forme *trans* à sa forme *cis* (fig.2). Cette réaction est réversible : soit par absorption d'un photon, soit par activation thermique.

Différents mécanismes peuvent accompagner le basculement entre la forme *trans* et la forme *cis*. Les deux suivants ont été retenus [15] (voir la fig.4) :

## I. INDUCTION D'ORDRE MOLECULAIRE POLAIRE

- la rotation d'un des cycles benzéniques qui tourne autour du plan de la molécule,
- l'inversion durant laquelle un des cycles phényles tourne dans le plan de la molécule.

Les deux mécanismes (rotation ou inversion) ont une probabilité équivalente.

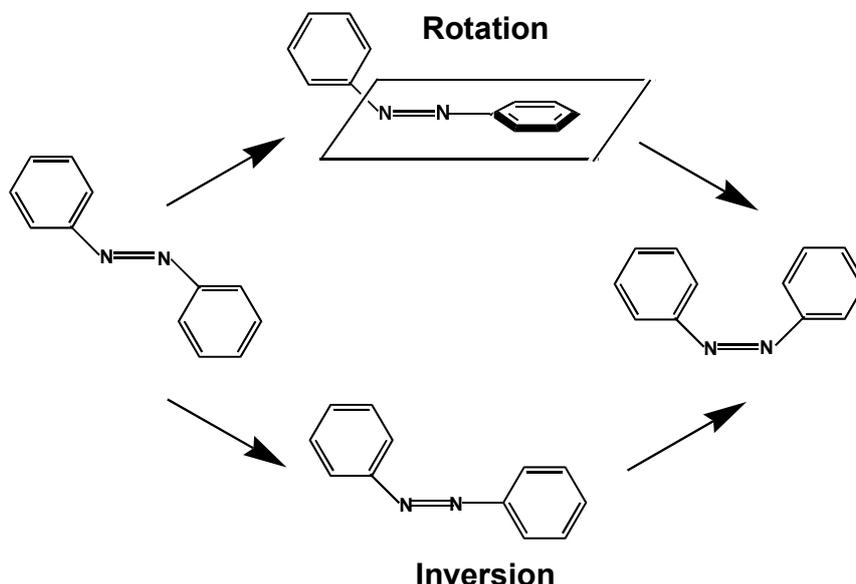


Fig.4. Mécanismes possibles de photoisomérisation : rotation et inversion.

### I.1.2.3. Réorientation photoinduite

La possibilité d'induire un dichroïsme dans certains matériaux suite à l'irradiation par une lumière polarisée (effet Weigert) est connue depuis longtemps. La première démonstration de cet effet impliquant un chromophore aromatique (Congo Red) a été réalisée en 1957. Il a d'une part été observé qu'un liquide visqueux devient dichroïque lorsqu'il est éclairé par un faisceau polarisé linéairement, et d'autre part que ce dichroïsme photo-induit reste stable pendant une semaine. C'est seulement en 1971 que Makushenko [17,18] a associé ce phénomène à une isomérisation d'azobenzène. En 1984 Todorov et al. [19] ont obtenu cet effet en couches polymères utilisant une matrice d'alcool polyvinylique (PVA) dopé avec un chromophore azobenzénique (orange de méthyle, connu aussi sous le nom d'hélianthine ou d'acide para-diméthylaminoazobenzène). Ils ont constaté que les molécules se réorientaient perpendiculairement à la polarisation de la lumière de pompe et ont démontré que l'on peut réaliser un enregistrement holographique dans ce type de matériau.

Lorsqu'une molécule photochromique est éclairée par un faisceau polarisé linéairement, elle est excitée de sa forme stable (*trans*) vers une forme métastable (*cis*) qui est plus compacte, et peut ainsi se réorienter beaucoup plus facilement. Par la suite, le chromophore relaxe thermiquement vers la forme initiale *trans* avec perte de mémoire orientationnelle. Après relaxation, si les molécules se trouvent alignées parallèlement à la direction de polarisation de la lumière incidente, elles seront encore excitées. Après plusieurs cycles d'isomérisation, on observe que les molécules ont tendance à s'aligner avec leurs moments dipolaires orientés de façon non parallèle à la polarisation du faisceau incident (voir la fig.5). Les molécules ayant relaxées dans une direction perpendiculaire à la polarisation de la lumière ne seront plus excitées. Il s'ensuit donc progressivement un appauvrissement en chromophores ayant un

moment de transition parallèle à la polarisation du faisceau pompe, et le matériau devient alors biréfringent et dichroïque.

Lorsque l'illumination par un faisceau laser provoque une réorientation des isomères *trans* dans un plan perpendiculaire à la polarisation d'un faisceau pompe, cela induit un changement de la transmission optique du matériau (dichroïsme), i.e. une variation d'absorption du milieu dans la direction parallèle (diminution d'absorption) et perpendiculaire (augmentation) à la polarisation de la lumière incidente. Dans ces deux directions, les indices de réfraction varient également ce qui confère au matériau des propriétés de biréfringence. C'est le phénomène de "hole burning angulaire" [20]. Il suffit par la suite d'éclairer le matériau avec un faisceau polarisé circulairement, ou bien de chauffer le polymère au-delà de sa température de transition vitreuse  $T_g$ , pour annuler l'effet (i.e. restaurer une orientation isotrope des molécules).

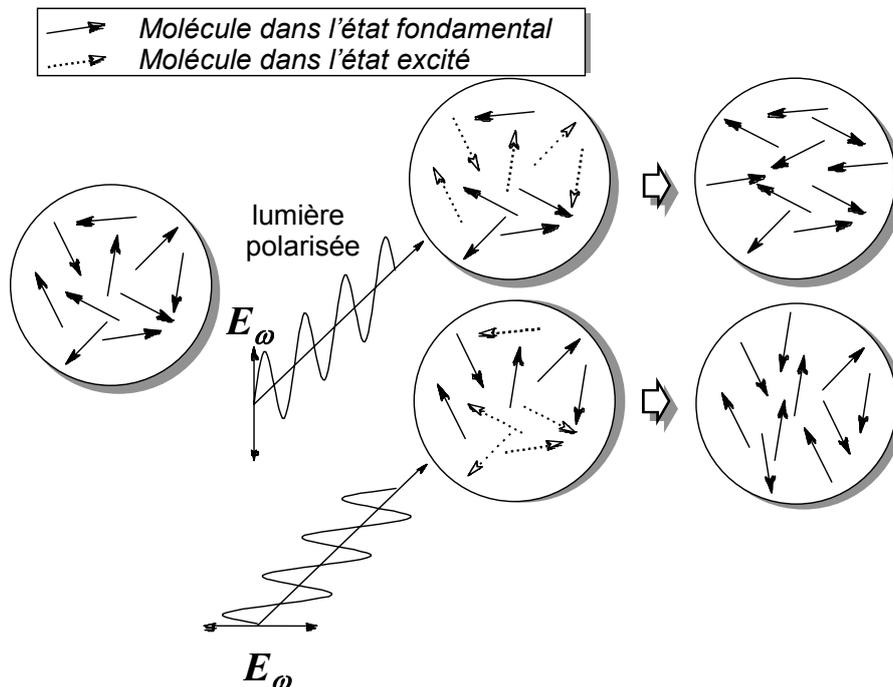


Fig.5. Induction optique d'anisotropie (biréfringence et dichroïsme).

### I.2. Mise en œuvre des matériaux

Les matériaux polymères sont généralement constitués d'une matrice polymérique amorphe et de molécules photochromiques dissoutes dans la structure de la matrice. La matrice est isotrope ainsi que généralement transparente dans le visible et le proche infrarouge. Les molécules optiquement actives sont liées ou non par une liaison chimique à la matrice. Ce type de milieu est caractérisé par une température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

Nous allons maintenant présenter les différents types de systèmes.

### I.2.1. Systèmes dopés

Les molécules photochromiques sont incluses dans la structure de la matrice et il n'existe aucun lien chimique covalent entre elles et le squelette polymère (voir la fig.6). Seules des interactions du type van der Waals, liaisons électrostatiques ou liaisons hydrogène sont présentes [21]. La stabilité temporelle des propriétés électro-optiques de ce type de composés n'est pas satisfaisante : on observe une relaxation des valeurs des coefficients électro-optiques, trop importante pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques. Sachant que les propriétés optiques nonlinéaires sont proportionnelles à la concentration des photochromes dans la matrice, il est intéressant d'inclure de grandes quantités de chromophores dans la structure. Malheureusement, il est difficile de dissoudre une forte concentration de chromophores dans une matrice en raison de problèmes de recristallisation (agrégation des chromophores) et de ségrégation de phase. Afin de s'affranchir de ces problèmes de ségrégation, une alternative aux polymères dopés s'est présentée : l'utilisation de systèmes greffés.

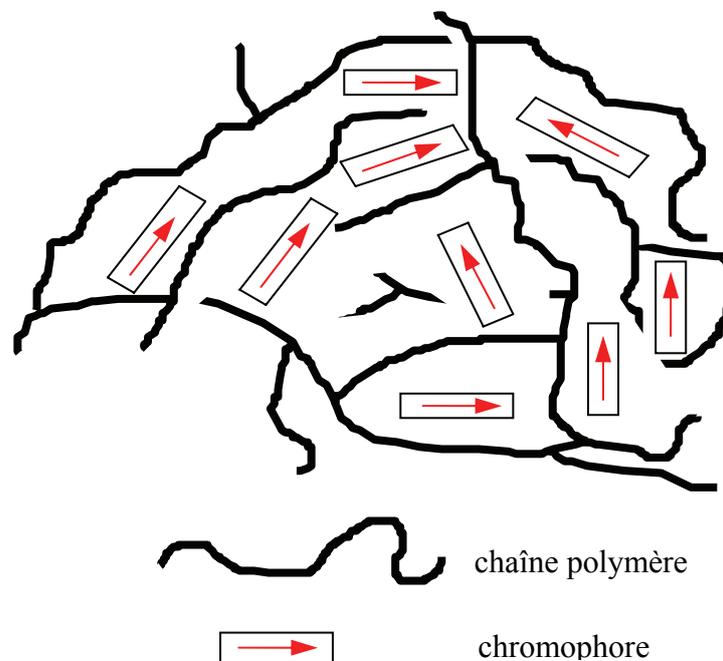


Fig.6. Structure d'un polymère dopé. Les flèches représentent les moments dipolaires des molécules du colorant.

### I.2.2. Systèmes greffés

Le greffage permet d'inclure une quantité de chromophores très élevée (au moins 50 % en masse contre 10 % au maximum pour le dopage). Les molécules photochromes sont accrochées au polymère, généralement du côté du groupe donneur d'électrons, par une liaison covalente. La molécule et la chaîne polymérique sont parfois liées par un groupe "espaceur" (ang. "spacer"). La présence d'un espaceur permet de contrôler la température de transition vitreuse du matériau.

Deux types de greffage sont possibles : les chromophores sont greffés latéralement (ang. "side chain", voir la fig.7), ou bien sont inclus dans la chaîne (ang. "main chain" les colorants sont inclus dans une chaîne polymérique par leurs deux extrémités, voir la fig.8). La stabilité temporelle des propriétés induites est très bonne, la mobilité du chromophore étant le paramètre décisif. Si l'espaceur n'est pas présent, l'orientation des molécules photochromes est plus difficile mais la stabilité est meilleure : la longueur de l'espaceur entre le colorant et la matrice est un paramètre à optimiser pour une meilleure efficacité d'orientation.

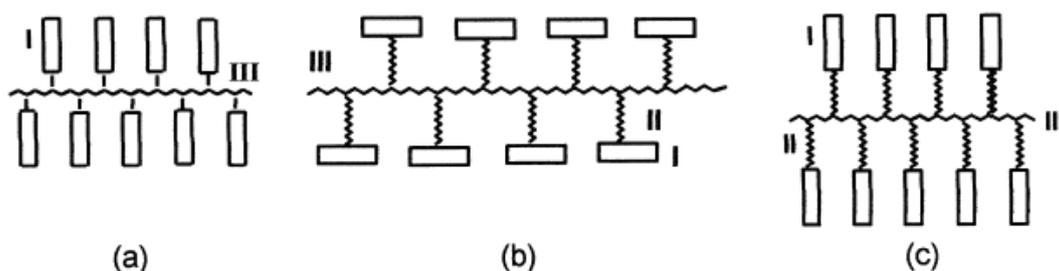


Fig.7. Schéma de polymères greffés latéralement (side chain) ; I – chromophore, II – groupement espaceur (spacer), III – chaîne polymère.

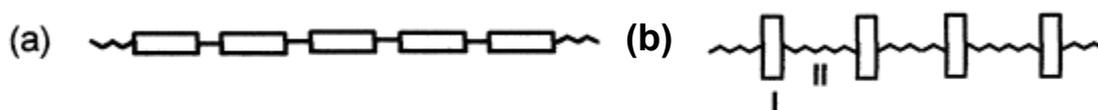


Fig.8. Structure des polymères greffés en chaîne principale (main chain) ; I – molécule photochromique, II – chaîne polymère.

### I.2.3. Polymères réticulables

La réaction de réticulation étant l'aboutissement de la polymérisation, c'est un processus irréversible. Dans le cas des polymères, elle signifie la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Le mécanisme de réticulation diffère suivant les structures des matériaux polymériques, mais généralement il s'agit de :

- une activation thermique ou catalytique de sites réactifs (comme dans des résines phénoliques de type résol),
- une réticulation par ajout d'un monomère réactif introduit dans la résine (par exemple polyester),
- une réaction avec un durcisseur (les résines époxydes).

Les photochromes greffés en polymères réticulables (thermo- ou photo-) possèdent des sites réactifs (groupements réticulables) qui peuvent réagir avec la ou les fonctions chimiques d'une matrice, de façon à créer un réseau tridimensionnel stable (voir la fig.9 et paragraphe I.10). La stabilité thermique des propriétés induites est satisfaisante, mais leur polarisation pose un problème parce que leur température de transition vitreuse évolue au cours du processus de réticulation. La réaction de réticulation par voie thermique ou optique donne aussi une très bonne stabilité temporelle des propriétés électro-optiques, mais leurs valeurs restent relativement modérées [21].

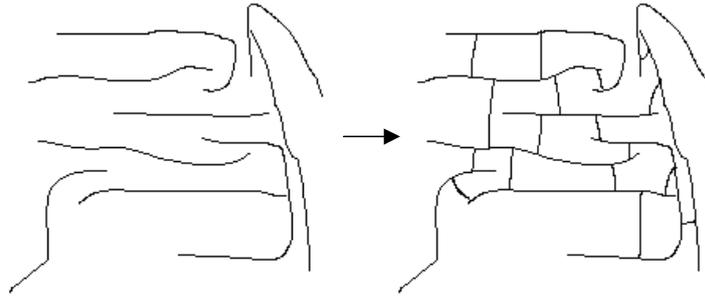


Fig.9. Réaction de réticulation.

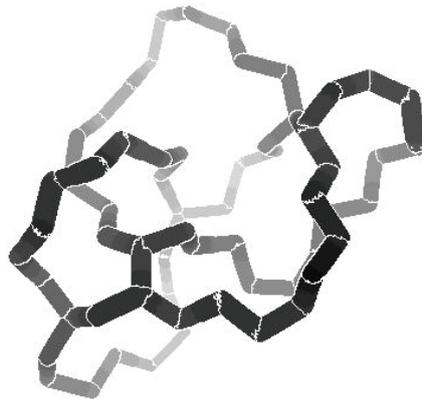


Fig.10. Structure du polymère réticulé.

### I.3. Méthodes d'orientation des molécules insérées dans des matrices polymères

Un matériau polymère est naturellement isotrope et ne possède pas la noncentrosymétrie nécessaire pour présenter une activité nonlinéaire du second ordre. Par conséquent, pour obtenir des propriétés nonlinéaires optiques de second ordre il faut briser la centrosymétrie du matériau. Dans le cas de polymères azoïques, il existe plus particulièrement trois méthodes d'orientation des molécules dans des couches minces polymères : l'orientation thermo-assistée par champ électrique, l'orientation photo-assistée par champ électrique et la polarisation tout-optique. Les phénomènes physiques impliqués varient selon la méthode utilisée.

#### I.3.1. Orientation thermo-assistée par champ électrique

Cette méthode est la méthode classique la plus commune pour des polymères incluant des molécules dipolaires. Elle nécessite l'application d'un champ électrique statique pour orienter des molécules possédant un fort moment dipolaire permanent dans une direction moyenne. Pour faciliter l'orientation des molécules et pour diminuer les contraintes mécaniques imposées par la matrice hôte polymère, on chauffe au préalable le matériau à une température proche de sa température de transition vitreuse  $T_g$  (les molécules sont rendues mobiles par agitation thermique). Cette température doit rester en dessous de  $T_g$ , température à partir de

laquelle on a une augmentation accrue de la conductivité du matériau ainsi qu'une augmentation du risque de claquage diélectrique. Il en résulte une forte dégradation de la surface du film polymère [22]. Le champ électrique est toujours conservé lorsque la température est diminuée, afin de fixer l'orientation des molécules. Le champ électrique peut être appliqué soit par une électrode en pointe (une forte densité de charge ionise le gaz entre la pointe et la surface de la couche mince), soit par deux électrodes (ITO – or) de type sandwich ou transversales. Pourtant, même si la possibilité d'utiliser des électrodes de type sandwich est attractive en vue des applications en dispositifs optoélectroniques, il existe toujours des risques de détérioration de la surface ainsi que de l'injection des charges aux électrodes. Une méthode permettant de les éviter est application des couches dites "tampon" [23] (une couche très fine de diélectrique déposée entre une électrode et un film polymère, diminuant ainsi le risque de claquage).

En utilisant cette technique, on profite du moment dipolaire ( $\mu$ ) des molécules photochromiques pour les orienter par un intense champ électrique  $E_p$ . Le couplage  $\mu E_p$  est véritablement efficace s'il n'est pas trop faible devant l'énergie d'agitation thermique  $kT$ .

Cependant, cette méthode ne peut être appliquée qu'aux molécules dipolaires et non-ioniques. En effet, les molécules privées de moment dipolaire (comme les molécules octupolaires) ne peuvent se coupler avec un champ électrique. Les molécules ioniques, quant à elles, à cause de leur forte conductivité, diminuent l'amplitude du champ appliqué.

Cette méthode est fréquemment utilisée pour les études dynamiques *in-situ* d'orientation des chromophores dans les matériaux polymères amorphes.

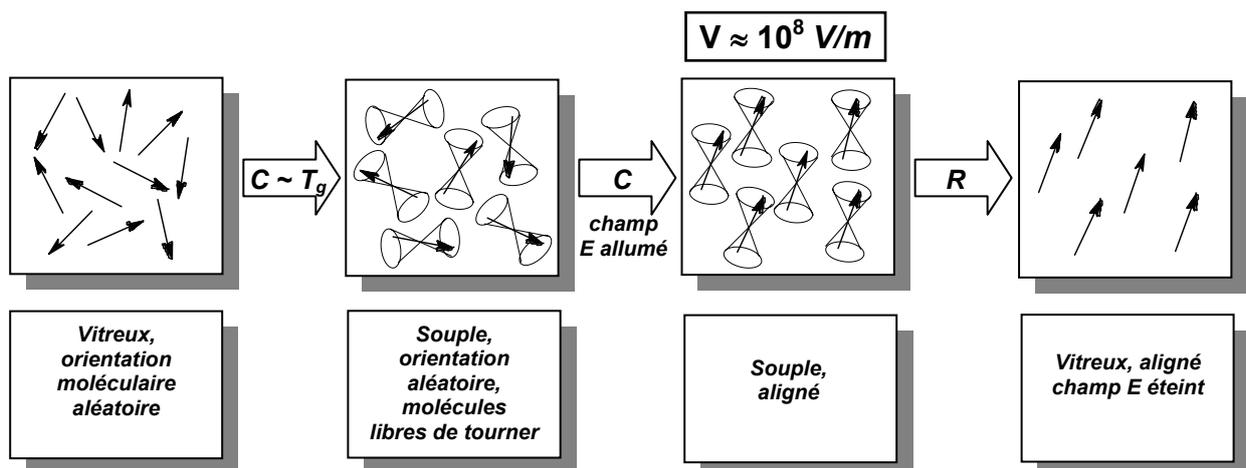


Fig.11. Procédure d'orientation par champ électrique. Les flèches représentent les moments dipolaires des molécules. Le chauffage permet la rotation des molécules, représentées schématiquement par un sablier [24]. C – chauffage, R – refroidissement,  $T_g$  – température de transition vitreuse.

### I.3.2. Orientation photo-assistée par champ électrique

Dans cette méthode, proposée pour la première fois par Sekkat et Dumont [25], les molécules photochromiques sont pompées optiquement à température ambiante pendant qu'un champ électrique constant est appliqué au matériau. Le pompage optique par un faisceau polarisé circulairement augmente la mobilité des molécules qui sont ensuite orientées par le champ électrique qui brise la centrosymétrie du matériau. Cependant, cette méthode exige des chromophores ayant des mouvements optomécaniques efficaces. Elle peut être effectuée à

température ambiante (la mobilité des molécules est obtenue optiquement et pas thermiquement comme dans l'orientation par champ électrique classique) et les résultats obtenus sont comparables avec ceux obtenus dans le cas de la polarisation par champ électrique thermo-assistée. Cette méthode a été appliquée à différents systèmes comme des couches de Langmuir–Blodgett–Kuhn [26], des polymères cristaux liquides [27], ou bien encore des polymères amorphes [28] (polyimides, etc.) contenant différents chromophores photochromes (spiropyranes, spirooxazines, ...).

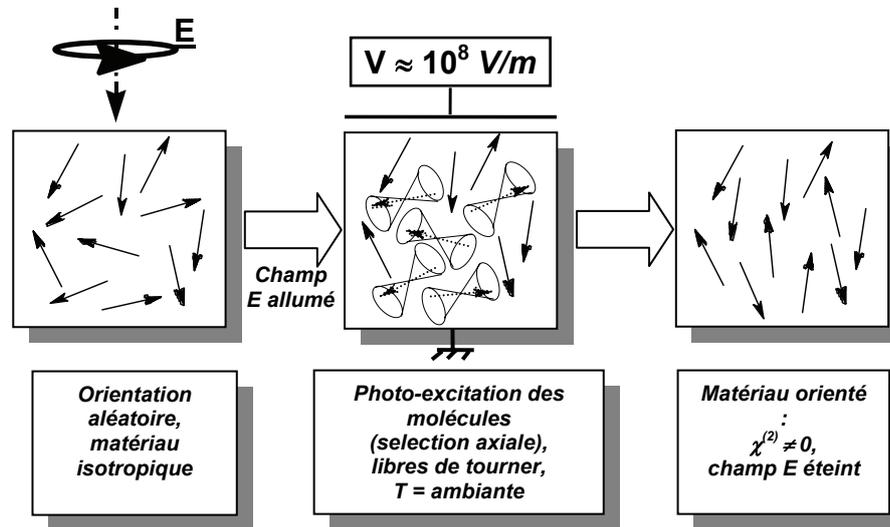


Fig.12. Procédure d'orientation par champ électrique photo-assistée. Les flèches représentent les moments dipolaires des molécules; les flèches en trait plein et pointillé représentent, respectivement, les états fondamentaux et excités de la molécule. La photo-excitation à l'aide d'une lumière polarisée circulairement permet la rotation des molécules, représentées comme des sabliers. Seules les molécules excitées tournent.

### I.3.2.1. Relation entre les hyperpolarisabilités moléculaires et les susceptibilités nonlinéaires macroscopiques dans les matériaux orientés

Au niveau microscopique, l'interaction d'un matériau avec un faisceau provoque une déformation du nuage d'électrons. La polarisation microscopique induite par un champ électromagnétique s'exprime sous la forme :

$$p = \mu + \alpha E_l + \beta E_l E_l + \gamma E_l E_l E_l \quad (9)$$

où  $\mu$  est le moment dipolaire permanent éventuel de la molécule,  $\alpha$  est le tenseur de la polarisabilité linéaire,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les tenseurs de polarisabilités moléculaires nonlinéaires d'ordre deux et trois (appelées aussi les hyperpolarisabilités d'ordre un et deux),  $E_l$  est le champ appliqué vu par la molécule (les autres dipôles au voisinage de la molécule produisent une modification du champ local par rapport au champ externe appliqué). Le champ local  $E_l$  est la somme du champ appliqué et du champ introduit par les dipôles voisins. Ainsi, une correction de Lorentz–Lorentz qui fait intervenir la polarisation  $P$  du milieu est habituellement introduite :

$$E_l(\omega) = E(\omega) + \frac{P(\omega)}{3\varepsilon_0} \quad (10)$$

Le champ local peut être aussi exprimé comme étant égal à :

$$E_l = f_\omega E(\omega) \quad (11)$$

où  $f_\omega$  est le facteur de correction de champ local. On montre que (12) :

- $f_\omega = \frac{n_\omega^2 + 2}{3}$  pour les champs optiques,
- $f_0 = \frac{\varepsilon_r (n_\omega^2 + 2)}{\varepsilon_r + 2n_\omega^2}$  pour les champs statiques ou de faible fréquence (correction d'Onsager).

$n_\omega$  est l'indice de réfraction du milieu à la fréquence optique  $\omega$  et  $\varepsilon_r$  est la constante diélectrique.

Dans le cas de matériaux moléculaires la polarisation macroscopique induite peut être exprimée comme la somme des contributions provenant de chaque molécule :

$$P = N \langle p \rangle_\Omega \quad (13)$$

où  $N$  est le nombre de molécules par unité de volume,  $\langle p \rangle_\Omega$  la moyenne orientationnelle tenant compte de la distribution angulaire des dipôles.  $\langle p \rangle_\Omega = \int_\Omega p(\Omega) N(\Omega) d\Omega$  où  $N(\Omega)$  représente une fonction statistique caractérisant la distribution orientationnelle des molécules dans l'angle solide  $\Omega$ .  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi d\psi$  représente la variation d'angle solide.

Dans le cas d'une génération de seconde harmonique, la polarisation moléculaire est donnée par :

$$p_I(2\omega) = \sum_{JK} \frac{1}{2} \beta_{IJK} E_{I,J}(\omega) E_{I,K}(\omega) \quad (14)$$

Si le matériau est également soumis à un champ interne  $E_{dc}(0)$ , le couplage avec un champ électromagnétique incident peut se produire par l'interaction de la susceptibilité cubique  $\chi^{(3)}$ , indépendamment d'une réorientation des dipôles après le processus de polarisation. De ce fait, les contributions à la polarisation moléculaire à  $2\omega$  s'expriment comme suit :

$$p_I(2\omega) = \sum_{JK} \frac{1}{2} \beta_{IJK} E_{I,J}(\omega) E_{I,K}(\omega) + \sum_{JKM} \frac{3}{2} \gamma_{IJK} E_{I,J}(\omega) E_{I,K}(\omega) E_{I,M}(0) \quad (15)$$

$I, J, K, M$  égaux à  $X, Y$  ou  $Z$  (les coordonnées moléculaires).

La susceptibilité effective  $\chi_{eff}^{(2)}$  s'écrit :

$$\chi_{eff}^{(2)} = N \frac{1}{\epsilon_0} f_{2\omega} f_{\omega} f_{\omega} \langle \beta \rangle + N \frac{1}{\epsilon_0} f_{2\omega} f_{\omega} f_{\omega} f_0 \langle \gamma \rangle E_{dc}(\mathbf{0}) \quad (16)$$

où  $f_0$  est le facteur de correction d'Onsager, défini précédemment, pour un champ statique (voir l'expression (12)). L'optimisation des propriétés quadratiques d'un matériau organique nécessite la sélection de molécules actives possédant des hyperpolarisabilités du premier ordre  $\beta$  les plus grandes possibles.

Si on définit comme  $a_{il}$  les éléments de la matrice de passage du repère macroscopique du laboratoire ( $x,y,z$ ) au repère microscopique ( $X,Y,Z$ ) de la molécule, les composantes du tenseur de l'hyperpolarisabilité moléculaire du premier ordre prennent la forme :

$$\langle \beta_{IJK} \rangle_{ijk} = \int_{\Omega} a_{il} a_{jl} a_{kl} \beta_{IJK} N(\Omega) d\Omega \quad (17)$$

où  $I,J,K$  et  $i,j,k$  sont respectivement égaux à  $X,Y,Z$  et  $x,y,z$ .  $\langle \beta_{IJK} \rangle_{ijk}$  est la moyenne orientationnelle des éléments du tenseur  $\beta$  (décrite dans un repère propre de la molécule ( $X,Y,Z$ )) exprimée dans un repère ( $x,y,z$ ).

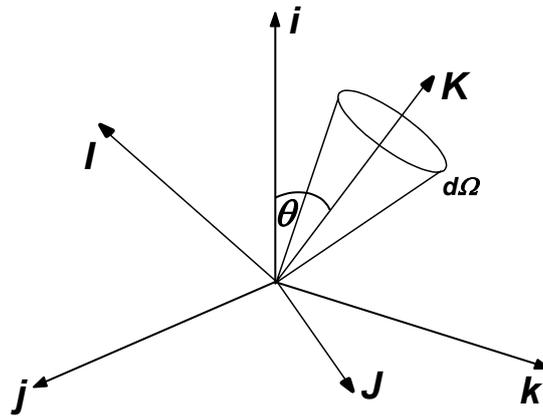


Fig.13. Repères macroscopiques ( $i,j,k$ ) et microscopiques ( $I,J,K$ ).

### I.3.2.1.a. Cas d'une molécule unidimensionnelle (bâtonnet)

Les modèles de l'orientation moléculaire dans les polymères orientés sous champ électrique statique reposent sur la statistique de Boltzmann [29]. Si une molécule possède une forme très allongée (par exemple selon l'axe  $OK$ , voir la fig.14), l'axe principal de transfert de charge est selon l'axe moléculaire  $OK$ . On peut alors considérer que le tenseur  $\beta_{IJK}$  ne contient qu'un seul élément non nul,  $\beta_{KKK}$  ( $\beta_{ZZZ}$ ), car seulement celui-ci intervient dans le couplage avec le champ (les autres composantes sont supposées négligeables). La fonction de la distribution orientationnelle  $N(\Omega)$  ne dépend que de l'angle  $\theta$ , et seuls les coefficients  $\chi_{333}$  et  $\chi_{113}$  sont non nuls.

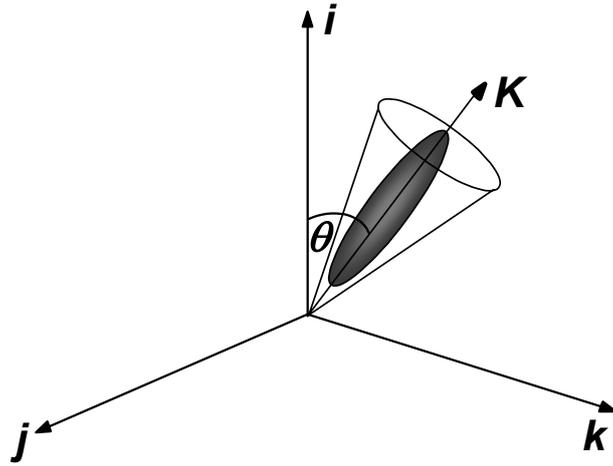


Fig.14. Représentation de l'axe d'une molécule de type bâtonnet (unidimensionnelle) dans le référentiel  $(i,j,k)$ .

A partir de l'équation (17) et en déterminant la fonction de distribution  $N(\Omega)$ , on peut déduire la formule suivante [29] :

$$\langle \beta_{zzz} \rangle_{zzz} = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi \sin\theta \left( 1 + \frac{\mu E_{dc,l} \cos\theta}{k_B T} \right) a_{zz} a_{zz} a_{zz} \beta_{zzz} d\theta \quad (18)$$

Sachant que  $a_{zz} = \cos\theta$ , on obtient [29] :

$$\langle \beta_{zzz} \rangle_{zzz} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \frac{\mu E_{dc,l}}{k_B T} \beta_{zzz} \cos^4 \theta \sin\theta d\theta \quad (19)$$

Et finalement (si on néglige l'interaction dipolaire [29]) :

$$\langle \beta_{zzz} \rangle_{zzz} = \frac{\mu E_{dc,l}}{5k_B T} \beta_{zzz} \quad (20-a)$$

$$\langle \beta_{zzz} \rangle_{xxz} = \frac{\mu E_{dc,l}}{15k_B T} \beta_{zzz} \quad (20-b)$$

Les coefficients non nuls du tenseur  $\chi^{(2)}$  sont tirés des hyperpolarisabilités moléculaires :

$$\chi_{333}^{(2)} = \chi_{zzz} = \frac{1}{\epsilon_0} N f^3 f_0 \beta_{zzz} \frac{\mu E_{dc}}{5k_B T} \quad (21-a)$$

$$\chi_{133}^{(2)} = \chi_{xxz} = \frac{1}{\epsilon_0} N f^3 f_0 \beta_{zzz} \frac{\mu E_{dc}}{15k_B T} \quad (21-b)$$

où  $E_{dc,l} = f_0 E_{dc}$  ;  $f_0$  est toujours le facteur de correction d'Onsager pour un champ statique.

Le rapport entre les expressions (21–a) et (21–b) donne :

$$\frac{\chi_{333}^{(2)}}{\chi_{133}^{(2)}} = 3 \quad (22)$$

La molécule est approximée à l'aide d'un système à deux niveaux (pour chacun des isomères, voir fig.3). Si on suppose que seulement un transfert de charge unidimensionnel contribue à  $\beta$ , que la différence de moment dipolaire  $\Delta\mu$  entre le niveau fondamental  $|0\rangle$  et le niveau excité  $|1\rangle$  est parallèle au moment dipolaire de transition (le moment dipolaire entre le niveau  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ ), et que les deux sont dirigés dans la direction de transfert de charge (selon l'axe  $z$  par exemple), l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre possède alors seulement la composante  $\beta_{zzz}$  donné par [30,31] :

$$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{3e^2}{2\hbar m} \frac{\omega_{eg} f_{osc} \Delta\mu}{(\omega_{eg}^2 - \omega^2) [\omega_{eg}^2 - (2\omega)^2]} \quad (23)$$

où  $f_{osc}$  est la force d'oscillateur de transfert de charge et  $\omega_{eg}$  sa fréquence. Ce modèle décrit seulement les systèmes unidimensionnels accepteur–donneur avec une géométrie planaire de la molécule dont la transition électronique est considérée comme étant le passage de l'électron du groupement donneur vers le groupement accepteur [32]. Les systèmes possédant une symétrie multipolaire sont décrits dans le cadre du modèle à trois niveaux, dont deux dégénérés [33].

Au-delà des molécules du type donneur–accepteur à transfert de charge unidimensionnel, des chromophores à dimensionalité supérieure (notamment octupolaires) ont été aussi étudiés [34,35,36]. Le but est de tirer avantage des composantes hors–diagonales du tenseur  $\beta$  et de travailler avec des chromophores à dipôle nul, possédant quand même des hyperpolarisabilités  $\beta$  octupolaires.

### **I.3.3. Orientation tout–optique**

Cette méthode permet d'induire un réseau de  $\chi^{(2)}$  par voie purement optique. La première réalisation d'induction d'ordre polaire tout–optique est le fruit du hasard et a été réalisée par Sasaki et al.[37] dans une fibre de silice dont le cœur était dopé au germanium. Les auteurs ont irradié la fibre avec un laser Nd:YAG de puissance crête 0,8 kW pendant plusieurs heures, et le rapport de conversion obtenu était de l'ordre de 1%. Ensuite, Österberg et Margulis [38] ont observé une génération de deuxième harmonique dans une fibre de silice dopée au germanium et phosphore, sous irradiation par une longueur d'onde de 1,06  $\mu\text{m}$  provenant d'un laser Nd:YAG (puissance crête 0,5 – 1kW ;  $\tau = 50$  ps). Un rendement de conversion de 5 % après plusieurs heures d'exposition est alors enregistré.

Plus tard, Stolen et Tom [39] prouvent que l'efficacité du processus peut être améliorée par la présence d'un faible champ harmonique à  $2\omega$ , superposé au champ fondamental fort. Le temps d'excitation indispensable pour induire la nonlinéarité est diminué de plusieurs heures à quelques minutes. Dans l'expérience de Österberg et Margulis [38] la lumière harmonique provient des fluctuations dues au couplage dans la fibre du faisceau fondamental intense.

Ces derniers auteurs ont montré que la centrosymétrie initiale du matériau peut être brisée par la superposition cohérente d'un faisceau à la fréquence fondamentale  $\omega$  et de son deuxième harmonique à la fréquence  $2\omega$ . Comme le milieu est dispersif, le champ polaire, qui est le produit des champs interagissant  $\omega$  et  $2\omega$ , change de signe, ou autrement dit sa polarité (l'inversion de son sens). Ce champ polaire induit les propriétés nonlinéaires au sein du matériau avec une période qui correspond exactement à la périodicité indispensable pour un doublement de fréquence :  $\Lambda = \lambda_{2\omega}/(n_\omega - n_{2\omega})$ , où  $n_\omega$  et  $n_{2\omega}$  sont les indices de réfraction, respectivement, à  $\omega$  et  $2\omega$  [40,41]. La superposition de deux faisceaux aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ , mutuellement cohérents, résulte en la présence à l'intérieur du matériau d'un champ polaire dont la moyenne temporelle est nulle. Néanmoins, l'intensité de ce champ ne dépend pas de la position dans le milieu et sa moyenne temporelle cubique est non-nulle.

Elle s'exprime de la façon suivante :  $(E_\omega^2)^* E_{2\omega} + (E_\omega^2) E_{2\omega}^*$ , le signe de sa polarité étant donné par la phase relative entre les deux ondes (voir fig.16).

Ceci conduit à une excitation sélective des molécules qui sont orientées, à température ambiante, à la fois dans une direction et un sens donné. Ce processus a été identifié par Baranova et Zel'dovich comme le mélange à six ondes [42,43].

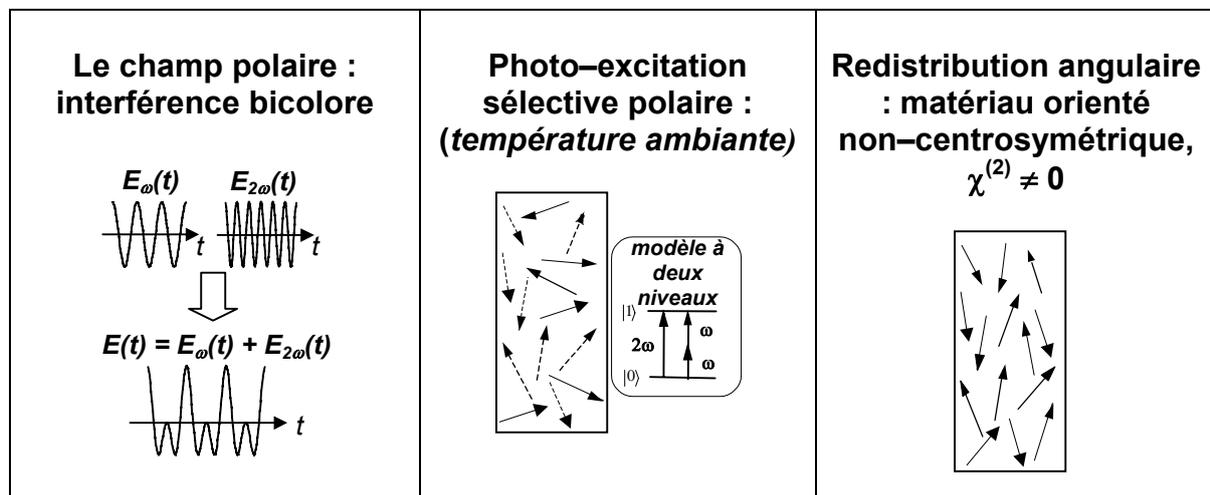


Fig.15. Schéma de l'origine physique de l'orientation polaire photo-induite. Les flèches représentent les moments dipolaires des molécules; les flèches en trait plein et pointillé représentent, respectivement, les états fondamentaux et excités de la molécule. Si on applique la théorie des perturbations dépendant du temps à un modèle simple à deux niveaux d'énergie, on peut calculer le taux d'excitation des molécules et démontrer l'existence du terme polaire responsable de l'excitation polaire sélective.

La méthode de polarisation tout-optique a été appliquée aux milieux en solution [44] puis dans des systèmes polymères variés [34,45,46]. Cette méthode rend également possible l'orientation de molécules privées de moment dipolaire permanent, qui ne peuvent pas se coupler avec un champ électrique. On peut en fait contrôler la symétrie de la nonlinéarité induite soit par l'utilisation de systèmes multipolaires, soit par un choix adéquat des polarisation des champs d'écriture [34,35,47,48,49].

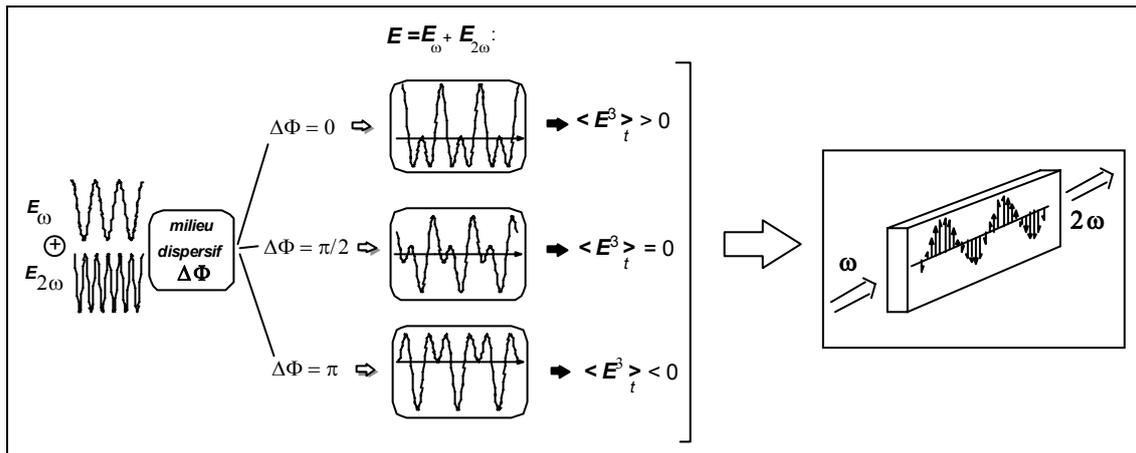


Fig.16. Allure de l'«interférence polaire»  $\langle E^3 \rangle_t$  résultant d'une superposition des champs aux fréquence fondamentale et second harmonique pour des phases relatives différentes. Il en résulte une modulation spatiale de la nonlinéarité quadratique au sein du matériau. Cette modulation possède une périodicité permettant un accord de phase nécessaire au doublement de fréquence.

### 1.3.4. Comparaison entre les différentes méthodes de polarisation présentées

Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques de chaque méthode concernant les facteurs d'orientation, la rupture de symétrie, et la nature du champ orientant.

## I. INDUCTION D'ORDRE MOLECULAIRE POLAIRE

Méthode d'orientation	Orientation par champ électrique	Orientation photo-assistée	Polarisation tout-optique
<b>Facteur d'excitation</b>	Thermique	Optique	
<b>Champ orientant</b>	Electrique	Electrique	Optique
<b>Application</b>	Electrode en forme de pointe (Corona), électrode parallèle de contact (sandwich ou transverse)	Excitation par un photon + polarisation par champ électrique	Superposition cohérente de deux faisceaux à la fréquence fondamentale ( $\omega$ ) et second harmonique ( $2\omega$ )
<b>Symétrie</b>	$C_{\infty v}$ : symétrie autour de l'axe d'une pointe (effet Corona), $C_{\infty}$ : symétrie de translation (polarisation parallèle)	$C_{\infty v}$ : symétrie autour de l'axe d'une pointe (effet Corona), $C_{\infty}$ : symétrie de translation (polarisation parallèle)	Adaptation des propriétés tensorielles de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ par le contrôle de la polarisation et de la différence de phase entre les faisceaux d'écriture
<b>Température</b>	$T_g$	Ambiante	Ambiante(*)
<b>Centro-symétrie</b>	Non		
<b>Etat du matériau</b>	Solide, en solution		Solide, en solution
<b>Stabilité temporelle des propriétés nonlinéaires induites</b>	Comparable pour toutes les méthodes (**)		

Tab.1. Résumé des différentes méthodes d'orientation des molécules; (\*) l'orientation toute optique peut être réalisée à température élevée dans le but d'augmenter la mobilité moléculaire dans la matrice polymère [50], mais aussi dans le but d'effectuer la réticulation de la matrice polymère [51,52] lors de l'enregistrement, ce qui augmente la stabilité temporelle de l'ordre induit après orientation ; (\*\*) [53].

En orientant des films minces, on leur confère des propriétés électro-optiques, mais aussi une nature rectifiante. Les molécules polaires (de type diode) orientées induisent un effet de rectification qui possède toutes les caractéristiques d'une homojonction distribuée à l'intérieur d'une simple couche de polymère [54]. Le champ interne créé par l'orientation polaire induite peut être caractérisé par la génération de second harmonique (ang. "second harmonic

## ***I. INDUCTION D'ORDRE MOLECULAIRE POLAIRE***

---

generation”, SHG) induite par champ électrique. Cela offre un moyen de caractérisation original pour l’injection de charges ainsi que pour les propriétés de transport de charges dans les semi-conducteurs organiques.

Une augmentation de l’efficacité de cellules photovoltaïques d’un facteur 40 a ainsi été démontrée grâce à la rectification induite par orientation. Dans une telle configuration, la création d’un ordre moléculaire polaire est équivalent à la création d’une homojonction de type p-n, ce qui facilite la séparation des excitons et améliore la mobilité des charges [55,56]. Cette stratégie permet d’obtenir une augmentation significative du rendement des cellules photovoltaïques organiques.

## I.4. Création d'un ordre polaire par orientation tout-optique

### I.4.1. Principe

Le processus d'orientation tout-optique comporte deux phases expérimentales : la phase d'écriture et celle de lecture. La création d'une distribution polaire des molécules due aux interférences cubiques entre un champ intense à la fréquence fondamentale  $\omega$  et un champ moins intense à la fréquence harmonique  $2\omega$  engendre l'induction de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  lors de la phase d'écriture. Durant la phase de lecture, la fréquence fondamentale  $\omega$  est convertie en seconde harmonique ( $P_{2\omega} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_\omega^2$ ). Cette méthode permet d'orienter de façon polaire des molécules de symétrie quelconque et à température ambiante. De plus, la symétrie de l'ordre polaire crée ne dépend pas seulement de la géométrie moléculaire, mais aussi de la "géométrie" du tenseur du champ d'écriture, donnée lui-même directement lié aux états de polarisation des faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$  [49].

Comparé à d'autres techniques d'orientation, l'orientation tout-optique possède les avantages suivants :

- la condition d'accord de phase pour la génération de second harmonique (SHG) est automatiquement remplie,
- aucune électrode n'est nécessaire,
- une microstructuration de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  de second ordre peut être simplement réalisée en balayant une zone donnée à la surface de l'échantillon.

### I.4.2. Modèle

Suite aux expériences menées par Sasaki [37], Österberg et Margulis [38], Stolen et Tom [39] plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer l'induction optique de la génération de second harmonique dans des verres.

Le premier modèle, élaboré par Stolen et Tom, est basé sur la présence d'un champ électrique statique  $E_{dc}(0)$  dans le matériau. Stolen et Tom [39] ont interprété ce processus par le couplage de la susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  du matériau et le champ continu issu de la moyenne temporelle du produit  $E_{2\omega}^* E_\omega^2$  :

$$E(2\omega) \propto \chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) E(\omega) E(\omega) E_{dc}(0) \quad (24)$$

La susceptibilité nonlinéaire quadratique effective résulte de l'interaction entre ce champ statique et la susceptibilité nonlinéaire cubique :

$$\chi_{effective}^{(2)} = \chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) E_{dc}(0) \quad (25)$$

Le champ électrique statique est créé par l'interaction entre l'onde fondamentale et l'onde de second harmonique. Grâce à cette interaction on obtient une périodicité du  $\chi^{(2)}$  correspondant

exactement à la condition d'accord de phase nécessaire pour observer une intensité de second harmonique assez forte.

Cependant, ce modèle a été remis en question par Mizrahi et al. [57]. En effet, ces derniers, en appliquant un champ statique externe (et donc en supprimant le champ statique interne), sont supposés effacer la modulation périodique du  $\chi^{(2)}$  (toujours en gardant l'irradiation de la fibre dopée au Ge avec une longueur d'onde de 1,06  $\mu\text{m}$ ). Or, la génération de deuxième harmonique est toujours observée : le modèle précédent n'est donc pas valide.

Un modèle basé sur la théorie de la photoionisation directionnelle responsable de la photogénération d'un courant macroscopique a été développé par Baranova et al. [58].

Ces auteurs ont constaté qu'en effet, l'éjection des charges s'effectue dans une direction privilégiée. Ce modèle a été appliqué aux fibres par Dianov et al. [59], qui ont conclu que le champ électrique statique induit dans la fibre provient de la génération de photocharges. Ces dernières sont en fait issues de défauts, ionisés par le faisceau laser suite à l'absorption à un ou deux photons. Cette photoionisation engendre un  $\chi^{(2)}$  effectif par l'intermédiaire de la susceptibilité d'ordre trois ( $\chi^{(3)}$ ), selon l'expression (25). L'émission directionnelle des charges photogénérées correspond à la formation de centres colorés dans la fibre de silice dopée au germanium [60].

Dans le cas de molécules possédant un moment dipolaire permanent, la susceptibilité de deuxième ordre peut provenir :

- d'un  $\chi^{(3)}$  couplé à un champ électrique statique induit,
- de la relaxation vibrationnelle ou radiative (après excitation par le champ optique polaire), qui dans le premier cas permet de rendre les molécules mobiles et leur permet aussi de s'orienter selon la direction du champ statique.

#### I.4.2.1. Réponse du matériau en configuration copropagative

Le champ orientateur  $E(M,t)$  correspondant à la superposition cohérente d'un champ optique à la fréquence fondamentale  $\omega$  et d'un champ optique à la fréquence harmonique  $2\omega$  qui se copropagent, en un point  $M$  du matériau, est donné par :

$$E(M,t) = \Re\{E_{\omega}(M)\exp(i\omega t) + E_{2\omega}(M)\exp(i2\omega t)\} \quad (26)$$

où  $E_{\omega}(M)$  et  $E_{2\omega}(M)$  sont, respectivement, les amplitudes complexes des champs d'écriture aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ . La moyenne temporelle  $\langle E(M,t) \rangle_t$  de ce champ est nulle, contrairement au cube du terme d'interférence, qui est à l'origine de l'ordre polaire induit à l'intérieur du milieu :

$$\langle E(M,t)^3 \rangle_t = E_{\omega}^2(M)E_{2\omega}^*(M) + cc \neq 0 \quad (27)$$

La cohérence des deux ondes est nécessaire pour éviter le "painting over" des franges d'interférence. En pratique, un cristal doubleur de fréquence KDP de type II est utilisé. Les effets de "walk off" (divergence) étant négligeables, les faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$  se copropagent et la condition d'une cohérence mutuelle est automatiquement satisfaite.

En conséquence des phénomènes différents décrits précédemment, il est induit une susceptibilité macroscopique au sein du matériau :

$$\chi^{(2)} \propto \langle E(M, t)^3 \rangle_t \quad (28)$$

Le  $\chi^{(2)}$  est ensuite sondé par un troisième faisceau à la fréquence  $\omega'$ , dont l'amplitude complexe est  $E'_{\omega}(M)$ . La modulation de  $\chi^{(2)}$  engendre une polarisation macroscopique à la fréquence  $2\omega$ , dont l'amplitude complexe est définie par :

$$P_{2\omega}(M) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_{\omega}'^2 \quad (29)$$

Le tenseur macroscopique de la susceptibilité d'ordre deux s'exprime de la manière suivante, d'après l'expression (28) :

$$\chi^{(2)} = c_1 (E_{\omega}(M))^2 E_{2\omega}^*(M) + c_2 (E_{\omega}^*(M))^2 E_{2\omega}(M) \quad (30)$$

La polarisation du matériau est finalement donnée par :

$$P_{2\omega}(M) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_{\omega}' \left( c_1 (E_{\omega}(M))^2 E_{2\omega}^*(M) + c_2 (E_{\omega}^*(M))^2 E_{2\omega}(M) \right) \quad (31)$$

Ceci montre que le processus d'écriture-lecture peut être considéré comme un mélange à six ondes. Les coefficients  $c_1$  et  $c_2$  peuvent être respectivement reliés aux susceptibilités du cinquième ordre,  $\chi^{(5)}(2\omega; \omega, \omega, \omega, \omega, -2\omega)$  et  $\chi^{(5)}(2\omega; \omega, \omega, -\omega, -\omega, 2\omega)$  [42].

La susceptibilité d'ordre deux induite en point  $M$  donné du milieu peut être mise sous la forme (32) :

$$\chi_{ind}^{(2)} \propto \langle E(M, t)^3 \rangle_t = \left( (E_{\omega}(M))^2 E_{2\omega}^*(M) \exp(-i\Delta k \cdot M) + (E_{\omega}^*(M))^2 E_{2\omega}(M) \exp(i\Delta k \cdot M) \right) \exp\left(-\frac{\alpha}{2} z\right)$$

où  $\Delta k = 2k_{\omega} - k_{2\omega}$  est le désaccord de phase entre les champs d'écriture.  $E_{\omega}$  et  $E_{2\omega}$  sont respectivement les amplitudes complexes des champs d'écriture aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ ,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption à la fréquence  $2\omega$  (on supposant que le milieu est transparent à  $\omega$ , on néglige le coefficient d'absorption à  $\omega$ ). On choisit comme axe de propagation l'axe  $z$ , dont l'origine est prise sur la face avant de l'échantillon.

Si on définit  $\Delta\Phi$  comme le déphasage entre les deux faisceaux d'écriture aux fréquences fondamentale et second harmonique, la dernière relation donne directement :

$$\chi_{ind}^{(2)}(z) = \chi_{eff}^{(2)} \cos(\Delta\Phi + \Delta k \cdot z) \exp\left(-\frac{\alpha}{2} z\right) \quad (33)$$

avec  $\chi_{eff}^{(2)} \propto \|E_{\omega}^2 E_{2\omega}^*\|$ .

La phase relative  $\Delta\Phi$  étant un des paramètres importants du processus de polarisation tout-optique, elle exerce une influence majeure sur l'efficacité d'orientation polaire. Il faut donc soit optimiser ce paramètre, soit s'en affranchir [61]. L'optimisation n'est indispensable que

dans le cas des couches minces, c'est-à-dire des films d'épaisseur inférieure à  $l_c$ , la longueur de cohérence définie par  $\Delta k \cdot l_c = 2\pi$  :

$$l_c = \frac{\lambda_{2\omega}}{n_{2\omega} - n_\omega} \quad (34)$$

Pour des échantillons minces, moins d'une oscillation de  $\chi^{(2)}$  est induite.

En conséquence de l'absorption à la fréquence harmonique, le contraste des franges d'interférence décroît au cours de la propagation. De ce fait, les conditions d'écriture ne sont plus homogènes et l'efficacité de la nonlinéarité induite varie avec l'épaisseur. Le faisceau généré pendant la phase de lecture est, lui aussi, absorbé au cours de sa propagation au sein du matériau. Le signal observé à la sortie de l'échantillon provient donc en majorité du réseau de  $\chi^{(2)}$  enregistré sur la face de sortie de l'échantillon.

Pour les échantillons épais, la susceptibilité induite  $\chi^{(2)}$  se met sous la forme :

$$\chi_{ind}^{(2)}(z) = \chi_{eff}^{(2)} \frac{\cos(\Delta k(z-l))}{\cosh((\alpha/2)(z-l))} \quad (35)$$

où  $\chi_{eff}^{(2)}$  est une fonction du rapport des intensités des faisceaux d'écriture mais aussi des paramètres du matériau (rigidité de la matrice, efficacité des mouvements photoinduits, etc.). Si  $l$  et  $\alpha$  sont petits, l'expression (35) peut être approximée par l'expression (33).

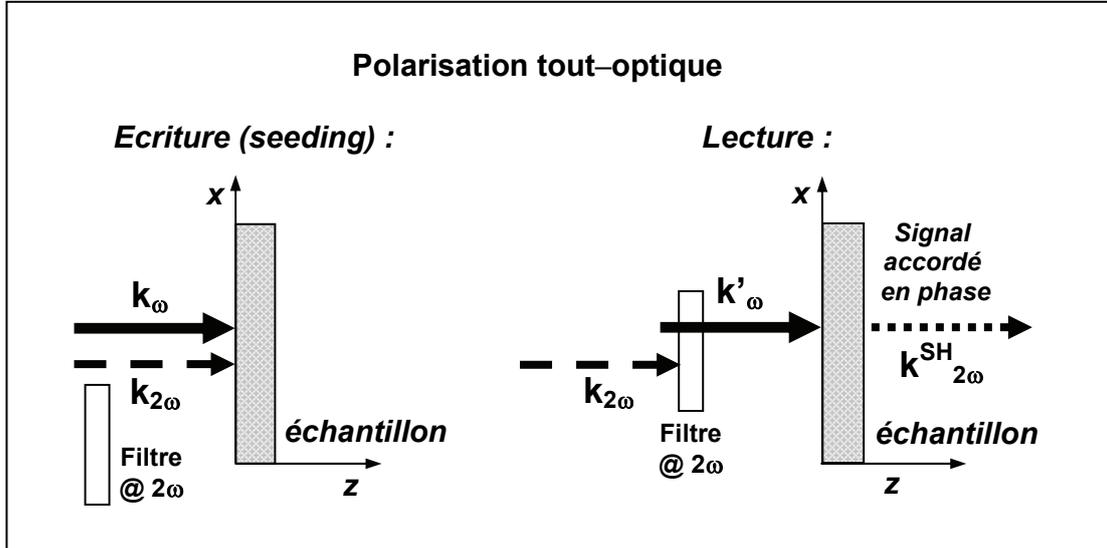


Fig.17. Ecriture et lecture de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$ . Les vecteurs d'onde  $k_\omega$  et  $k_{2\omega}$  sont respectivement les vecteurs d'onde des faisceaux d'écriture aux fréquences fondamentale et second harmonique. Les vecteurs  $k'_\omega$  et  $k^{SH}$  sont respectivement les vecteurs d'onde du faisceau de lecture à la fréquence  $\omega'$  et du faisceau de deuxième harmonique (SH) généré. L'origine d'un axe de propagation ( $z$ ) est prise sur la face avant de l'échantillon. La phase de lecture est obtenue en coupant le faisceau de deuxième harmonique par l'intermédiaire d'un filtre. Les faisceaux d'écriture peuvent être polarisés linéairement (parallèlement ou perpendiculairement), circulairement (co- ou contra-) ou elliptiquement.

## I.4.2.2. Caractérisation de l'ordre polaire photoinduit

Si les deux faisceaux d'écriture sont polarisés dans la même direction, par exemple  $X$ , le tenseur du champ résultant  $E$  reste fortement uni-dimensionnel ( $E = X \otimes X \otimes X$  où  $\otimes$  représente le produit tensoriel) et de symétrie  $C_{\infty v}$ .

En variant les polarisations des champs d'écriture, on parvient à créer des symétries multipolaires d'ordre polaire induit [36,49]. On peut même aboutir à une symétrie purement octupolaire grâce à des polarisations contracirculaires des champs d'écriture  $E_{\omega}$  et  $E_{2\omega}$  [62]. La possibilité de contrôler la symétrie globale de la distribution des molécules en jouant sur les polarisations respectives des faisceaux d'écriture ouvre de nouvelles opportunités par rapport aux autres techniques d'orientation qui permettent d'obtenir un ordre purement unidimensionnel.

Le processus de polarisation tout-optique ne dépend pas seulement de la symétrie moléculaire, mais aussi de la symétrie du tenseur du champ excitant ( $E_{\omega} + E_{2\omega}$ ) appliqué. Dans le cas particulier d'une configuration de polarisations contra-circulaires des faisceaux d'écriture, la réponse du matériau (c'est à dire l'intensité du signal généré observée sans analyseur devant un photodecteur) est indépendante de la polarisation du faisceau de lecture, quelle que soit la symétrie de la molécule [63]. Grâce à cette propriété, il sera possible de traiter l'information optique encodée, quelle que soit la polarisation d'entrée du faisceau.

On désigne par  $N = N(\Omega)$  la distribution orientationnelle des molécules après polarisation, dans un angle solide donné  $\Omega$ . Cette distribution peut être aussi exprimée en fonction des angles d'Euler  $(\theta, \varphi, \psi)$  (voir fig.18) où  $\psi$  décrit la rotation de la molécule autour de son axe.

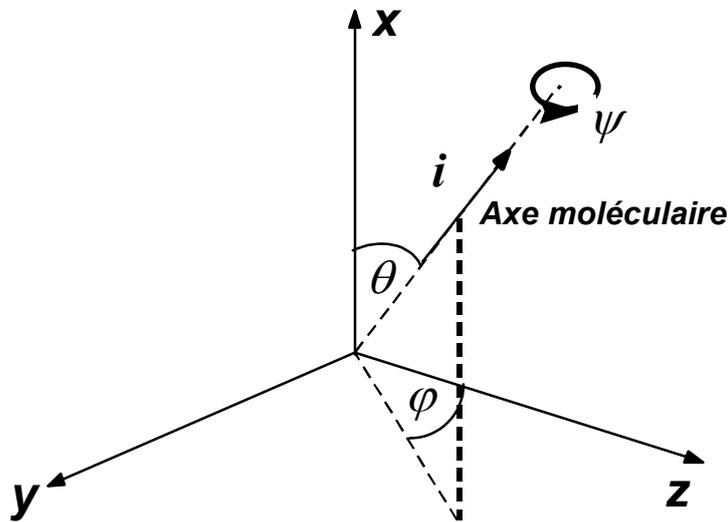


Fig.18. Représentation d'une molécule unidimensionnelle donnée dans un repère  $(x,y,z)$ . Les repères polaires sont données par les angles d'Euler  $(\theta, \varphi, \psi)$ .

En supposant que les molécules n'interagissent pas entre elles (milieu dilué), la polarisation macroscopique induite provient de la moyenne orientationnelle de toutes les contributions induites au niveau microscopique :

$$P = \langle N(\Omega)_p \rangle_{\Omega} \quad (36)$$

où  $\langle \rangle_{\Omega}$  est la moyenne sur toutes les directions possibles,  $P$  la polarisation macroscopique,  $p$  la polarisation microscopique induite.

Comme ceci était indiqué en section I.1.1.1, on peut développer  $P$  et  $p$  en série des puissances du champ incident  $E$  [29] :

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots) \quad (37-a)$$

$$p = \alpha E + \beta EE + \gamma EEE + \dots \quad (38-b)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $\chi^{(n)}$  sont les susceptibilités d'ordre  $n$ ,  $\alpha, \beta, \gamma$  sont respectivement les polarisabilités moléculaires du premier, deuxième et troisième ordre.

Ainsi, la substitution des expressions précédentes dans l'équation (36) permet d'exprimer les grandeurs macroscopiques en fonction des paramètres microscopiques :

$$\chi^{(1)} = \langle N(\Omega) \cdot \alpha(\Omega) \rangle_{\Omega} / \varepsilon_0 \quad (38-a)$$

$$\chi^{(2)} = \langle N(\Omega) \cdot \beta(\Omega) \rangle_{\Omega} / \varepsilon_0 \quad (38-b)$$

$$\chi^{(3)} = \langle N(\Omega) \cdot \gamma(\Omega) \rangle_{\Omega} / \varepsilon_0 \quad (38-c)$$

Dans le cas de molécules unidimensionnelles que l'on considère ici, le tenseur de polarisabilité  $\alpha$  peut s'écrire  $\alpha = \alpha_{ii}(i \otimes i)$ , et le tenseur comme  $\beta = \beta(i \otimes i \otimes i)$ , où  $i$  indique l'axe de la molécule.

Pour une direction  $\Delta$  dans le plan du milieu ( $\Delta$  faisant un angle  $\delta$  avec l'axe vertical  $x$ ), le  $\chi_{\Delta\Delta\Delta}^{(2)}$  se met sous la forme :

$$\chi_{\Delta\Delta\Delta}^{(2)} = \int_{\Omega} N(\Omega) \beta_{\Delta\Delta\Delta}(\Omega) d\Omega / \varepsilon_0 \quad (39)$$

où  $\beta_{\Delta\Delta\Delta} = \sum_{i,j,k} (\vec{\Delta} \cdot \vec{i})(\vec{\Delta} \cdot \vec{j})(\vec{\Delta} \cdot \vec{k}) \beta_{ijk}$ ,  $N = N(\Omega)$  est la densité des molécules orientées dans une direction  $\Omega$ , en nombre d'unités par  $\text{cm}^3$  et  $d\Omega$  est l'élément d'angle solide.

Après avoir faire la projection des champs sur les axes moléculaires, pour une molécule unidimensionnelle, on obtient :

$$\chi_{\Delta\Delta\Delta}^{(2)} = \frac{\beta_{iii}}{\varepsilon_0} \int_{\Omega} N(\Omega) \beta_{iii} (\cos \theta \cos \delta + \sin \theta \sin \delta \sin \varphi)^3 d\Omega \quad (40)$$

Conservant toujours la limite uniaxiale établie précédemment, nous pouvons développer la redistribution angulaire  $N(\Omega)$  en polynômes de Legendre :

$$N(\Omega) = N(\theta) = \sum_j \frac{2j+1}{2} A_j P_j \cos(\theta) \quad (41)$$

où  $A_j$  représente les paramètres d'ordre. Finalement, si on substitue l'expression (41) dans la relation (40), on obtient directement :

$$\chi_{\Delta\Delta\Delta}^{(2)} = \frac{N\beta_{iii}}{\epsilon_0} \left( A_3 \cos^3 \delta + \frac{3}{5} (A_1 - A_3) \cos \delta \right) \quad (42)$$

#### I.4.2.2.a. Le cas des faisceaux d'écriture polarisés linéairement et parallèlement

Le tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire  $\beta$  est un tenseur d'ordre trois, et possède donc deux composantes après sa décomposition en termes irréductibles : une partie vectorielle ( $J = 1$ ) et une partie octupolaire ( $J = 3$ ) [35] :

$$\beta = \beta_{J=1} + \beta_{J=3} \quad (43)$$

Si on considère le cas de polarisations linéaires et parallèles des faisceaux d'écriture (selon l'axe  $x$ ), le tenseur cubique  $F = E_{2\omega}^* \otimes E_\omega \otimes E_\omega = (x \otimes x \otimes x)(E_{2\omega}^* E_\omega^2)$  peut être décomposé comme suit (la représentation graphique est donnée en fig.19) [36] :

$$F = \left( \frac{3}{4} F_{J=1} + \frac{1}{4} F_{J=3} \right) (E_{2\omega}^* E_\omega^2) \quad (44)$$

$$\text{où } F_{J=1} = x \otimes x \otimes x - x \otimes y \otimes y - y \otimes y \otimes x + y \otimes x \otimes y$$

$$\text{et } F_{J=3} = x \otimes x \otimes x - x \otimes y \otimes y - y \otimes y \otimes x - y \otimes x \otimes y$$

sont, respectivement, la composante irréductible vectorielle (2D) et octupolaire. Cette décomposition est limitée au  $\mathbb{R}^2 \otimes \mathbb{R}^2 \otimes \mathbb{R}^2$  (tenseurs d'ordre deux dans l'espace 2D). Comme  $\beta$  (ou  $\chi^{(2)}$ ) possède deux composantes, l'une d'ordre 1 et l'autre d'ordre 3, le couplage d'une molécule et du champ polaire résultant d'une superposition cohérente des ondes à la fréquence fondamentale et deuxième harmonique est donc permis.

Si on se limite au cas de faisceaux d'écriture aux fréquences fondamentale et seconde harmonique polarisés linéairement selon la même direction  $y$  (polarisations horizontales), le processus de polarisation conservera ainsi la symétrie autour de l'axe horizontal  $x$  et la distribution moléculaire photoinduite  $N(\Omega)$  sera indépendante de l'angle azimutal  $\varphi$ .

De plus, pour une molécule uniaxiale, la distribution angulaire  $N(\Omega)$  est invariante après rotation ( $\psi$ ) de la molécule autour de son axe. Il en résulte une dépendance de  $N(\Omega)$  en fonction uniquement de l'angle polaire  $\theta$ :  $N(\Omega) = N(\theta)$ .

## I. INDUCTION D'ORDRE MOLECULAIRE POLAIRE

---

Etant donné l'invariance de la distribution angulaire  $N(\Omega)$  autour de l'axe  $x$ , le tenseur de susceptibilité photoinduite  $\chi^{(2)}$  possède uniquement 3 composantes non nulles :  $\chi_{xxx}^{(2)}$ ,  $\chi_{xyy}^{(2)}$  et  $\chi_{yyx}^{(2)} \equiv \chi_{xyy}^{(2)}$ .

Les différentes composantes sont données par :

$$\chi_{xxx}^{(2)} = \frac{\beta_{iii}}{\varepsilon_0} \int_{\Omega} N(\Omega) \cos^3 \theta d\Omega = \frac{N\beta_{iii}}{\varepsilon_0} \left( \frac{3}{5} A_1 + \frac{2}{5} A_3 \right) \quad (45- a)$$

et

$$\chi_{xyy}^{(2)} = \chi_{yyx}^{(2)} = \frac{\beta_{iii}}{\varepsilon_0} \int_{\Omega} N(\Omega) \cos \theta (\sin \theta \cos \varphi)^2 d\Omega = \frac{N\beta_{iii}}{\varepsilon_0} \left( \frac{1}{5} A_1 - \frac{1}{5} A_3 \right) \quad (45- b)$$

En analysant la dépendance du signal de seconde harmonique générée par l'échantillon en fonction de la polarisation du faisceau de lecture à la fréquence fondamentale, on a accès aux relations entre les différentes composantes,  $\chi_{xxx}^{(2)}$ ,  $\chi_{xyy}^{(2)}$  et  $\chi_{yyx}^{(2)}$ .

Par conséquent, la polarisation macroscopique nonlinéaire à  $2\omega$  s'exprime comme :

$$P_x^{2\omega} \propto \chi_{xxx}^{(2)} \cos^2 \theta + \chi_{xyy}^{(2)} \sin^2 \theta \quad (46- a)$$

$$P_y^{2\omega} \propto 2\chi_{xyy}^{(2)} |\sin 2\theta| \quad (46- b)$$

où  $P_x^{2\omega}$  et  $P_y^{2\omega}$  sont, respectivement, les polarisations macroscopiques à  $2\omega$  générées selon les directions  $x$  et  $y$ , et  $\theta$  l'angle de polarisation du faisceau de lecture fondamental ( $\theta$  étant mesuré par rapport à l'axe vertical  $x$ ).

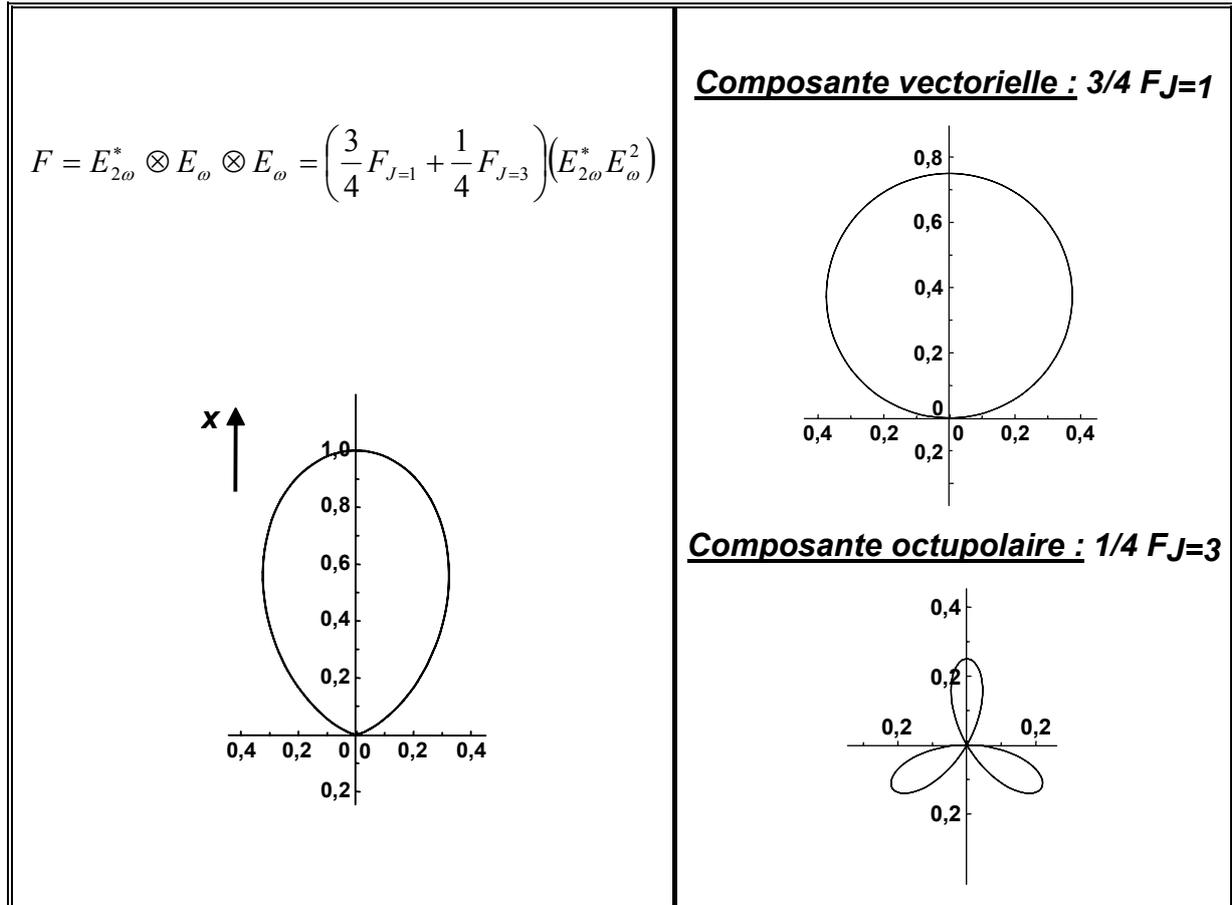


Fig.19. Représentation schématique du tenseur du champ excitateur résultant d'une interférence cubique des deux faisceaux aux fréquences fondamentale  $\omega$  et seconde harmonique  $2\omega$ , polarisés linéairement et parallèlement (selon l'axe  $x$ ) :  $F = E_{2\omega}^* \otimes E_{\omega} \otimes E_{\omega}$ . Les deux figures de droite correspondent à une représentation polaire de la projection du tenseur  $F$  dans le plan  $(x,y)$  et à sa décomposition en fonction des composantes tensorielles bidimensionnelles irréductibles[64] :

$$F_{J=1} = x \otimes x \otimes x + x \otimes y \otimes y \text{ et } F_{J=3} = x \otimes x \otimes x - 3x \otimes y \otimes y .$$

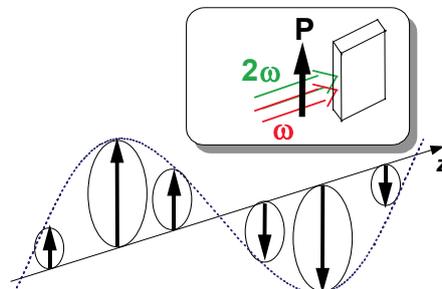


Fig.20. Représentation polaire des propriétés tensorielles de  $\chi^{(2)}$  photoinduites en fonction de des coordonnées de propagation selon l'axe  $z$  dans le cas de polarisations linéaires et parallèles des faisceaux d'écriture à  $\omega$  et  $2\omega$  [56].

**I.4.2.3. Lecture du réseau de  $\chi^{(2)}$  photoinduit**

Le réseau de  $\chi^{(2)}$  est sondé par un faisceau à la fréquence  $\omega'$ , d'amplitude complexe  $E'_{\omega'}$  et de vecteur d'onde  $k'_{\omega'}$  qui induit une polarisation à la fréquence  $2\omega'$  au sein de milieu.

Si on examine le transfert d'énergie entre le faisceau fondamental et celui de deuxième harmonique, en tenant compte de l'absorption par le matériau, l'évolution de l'amplitude complexe  $E^{SH}$  du champ à la fréquence  $2\omega'$  ( $k_{2\omega'} = k^{SH}$ ) généré en avant de l'échantillon est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{dE^{SH}}{dz} = -\frac{\alpha'}{2} E^{SH} + i \frac{\omega \chi_{ind}^{(2)}(z)}{2n'c} E_{\omega'}^2 \exp[-i(2k'_{\omega'} - k^{SH})z] \quad (47)$$

où  $n'$  et  $\alpha'$  représentent, respectivement, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption à  $2\omega'$ .

Dans le cas où la lecture et l'écriture ont lieu avec les mêmes faisceaux (les faisceaux fondamentaux d'écriture et de lecture sont identiques), on a :  $\omega' \equiv \omega$ ,  $k'_{\omega'} \equiv k_{\omega}$  et  $\alpha' \equiv \alpha$ , d'où  $\Delta k = 2k_{\omega} - k_{2\omega} = 2k'_{\omega} - k^{SH}$ .

L'intensité de deuxième harmonique générée est issue de la résolution de l'équation (47). Elle s'écrit (48) :

$$I_{2\omega}^{SH}(z=l) = \|E^{SH}(z=l)\|^2 = \frac{\omega^2 d_{eff}^2 l^2}{4n^2 c^2 10^{DO}} I_{\omega}^2 \left( 1 + \text{sinc}^2 \left( 2\pi \frac{l}{l_c} \right) + 2 \text{sinc} \left( 2\pi \frac{l}{l_c} \right) \cos \left( 2\Delta\Phi + 2\pi \frac{l}{l_c} \right) \right)$$

où  $d_{eff} = \frac{\chi_{eff}^{(2)}}{2}$ ,  $l$  est l'épaisseur de l'échantillon,  $l_c$  est la longueur de cohérence,  $DO$  est la

densité optique du milieu à  $2\omega$ . La fonction sinc est définie comme :  $\text{sinc } x = \frac{\sin x}{x}$ .

La dépendance sinusoïdale en  $\Delta\Phi$  implique la nécessité de réaliser l'optimisation de la phase relative entre les deux faisceaux d'écriture pour pouvoir atteindre l'efficacité maximale d'orientation (le plus grand nombre de molécules orientées de façon polaire). Si l'échantillon est épais ( $l \gg l_c$ ), cette condition n'est plus nécessaire car le signal généré dépend majoritairement du terme constant de l'expression (48) qui est accordé en phase. La relation (48) se simplifie et l'intensité résultante est donc :

$$I_{2\omega}^{SH} = \frac{\omega^2 d_{eff}^2 l^2}{4n^2 c^2 10^{DO}} I_{\omega}^2 \quad (49)$$

Cette expression décrit la génération de seconde harmonique dans un milieu accordé en phase.

**I.4.2.4. Aspect dynamique – dynamique de croissance**

Nous considérons seulement le cas de molécules à une dimension, situation la plus fréquente dans le cas de molécules “push–pull” possédant des groupements donneurs–accepteurs. La symétrie est supposée être conservée dans l'état excité. Si la molécule ne possède pas de centre de symétrie, une absorption à un ou deux photons peut se produire sur la même transition électronique  $|0\rangle - |1\rangle$ . L'orientation polaire photoinduite est une conséquence directe d'une redistribution orientationnelle des molécules suivant leur excitation polaire sélective répétitive. La probabilité d'excitation responsable du hole–burning orientationnel dans la distribution isotropique des molécules peut être écrite comme la somme de trois termes : deux premiers termes axiaux, respectivement liés aux absorptions à un et deux photons, et un troisième terme qui correspond à l'interférence entre l'absorption à un et deux photons [47] :

$$P_{01} \propto \frac{1}{4}(\mu_{01} \cdot E_{2\omega})(\mu_{01} \cdot E_{2\omega})^* + \frac{(\mu_{01} \cdot E_{\omega})(\Delta\mu \cdot E_{\omega})(\mu_{01} \cdot E_{\omega})^*(\Delta\mu \cdot E_{\omega})^*}{16(\hbar\omega)^2} + \frac{(\mu_{01} \cdot E_{2\omega})^*(\mu_{01} \cdot E_{\omega})(\Delta\mu \cdot E_{\omega}) + (\mu_{01} \cdot E_{2\omega})(\mu_{01} \cdot E_{\omega})^*(\Delta\mu \cdot E_{\omega})^*}{8\hbar\omega} \quad (50)$$

où  $\mu_{01}$  est le moment dipolaire transitoire et  $\Delta\mu$  la différence entre les moments dipolaires de l'état excité et de l'état fondamental ( $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_0$ ).

Les deux termes axiaux sont quadratiques avec l'amplitude des champs optiques et ne peuvent conduire qu'à l'induction d'une biréfringence et d'un dichroïsme à l'intérieur de l'échantillon. La brisure de la centrosymétrie dans l'échantillon est possible à cause du dernier terme qui est polaire.

L'optimisation du processus d'orientation tout–optique nécessite aussi l'augmentation du poids relatif du terme polaire dans le but d'obtenir le plus grand contraste des franges d'interférences. Ceci requiert l'optimisation de la phase relative mais aussi des intensités relatives des faisceaux d'écriture. Au niveau moléculaire, ceci se traduit par la condition suivante :

$$P_{01}^{1-photon} = P_{01}^{2-photon} \quad (50-a)$$

où  $P_{01}^{1-photon}$  et  $P_{01}^{2-photon}$  représentent, respectivement, les probabilités d'excitation par l'absorption d'un photon (premier terme de l'équation (50)) où de deux photons (second terme de l'équation (50)).

Pour simplifier, nous nous plaçons dans le cas de faisceaux d'écriture polarisés linéairement, interagissant avec des molécules uniaxiales dans le processus d'orientation tout–optique, ce qui conduit à un ordre polaire dépendant seulement de l'angle d'Euler  $\theta$ . La variation de la distribution orientationnelle des molécules  $N(\Omega_0)$ , initialement alignées dans l'angle solide  $\Omega_0(\theta_0, \varphi_0)$ , peut être obtenue en additionnant toutes les contributions à l'ordre polaire induit [47] :

$$\begin{aligned} \frac{dN(\Omega_0)}{dt} = & -\xi \left( A \cdot \cos^2 \theta_0 + B \cdot \cos^4 \theta_0 + C \cdot \cos^3 \theta_0 \right) \cdot N(\Omega_0) \\ & + \xi \iint \left( A \cdot \cos^2 \theta_1 + B \cdot \cos^4 \theta_1 + C \cdot \cos^3 \theta_1 \right) \cdot N(\Omega_1) \cdot P(\Omega_1 \rightarrow \Omega_0) \cdot d\Omega_1 \\ & + D \cdot \nabla^2 N(\Omega_0) \end{aligned} \quad (51)$$

Le premier terme représente l'effet du "hole burning" orientationnel, le second terme la réorientation après la relaxation nonradiative, et le troisième la diffusion orientationnelle.

$\xi$  représente l'efficacité quantique de la réorientation moléculaire ( $\xi$  comprend des paramètres tels que l'excitation résonnante, la relaxation non-radiative, le photochromisme transitoire, le taux de répétition du laser, la rigidité de la matrice polymère, etc.).

$P(\Omega_1 \rightarrow \Omega_0)$  est la probabilité (normalisée) pour une molécule excitée de quitter son orientation initiale le long de la direction  $\Omega_1(\theta_1, \varphi_1)$  et de s'aligner le long de la direction  $\Omega_0(\theta_0, \varphi_0)$ .

Comme il n'y a pas d'accès possible direct au processus de réorientation, une redistribution angulaire isotropique a été supposée : chaque molécule peut opérer une rotation d'un angle arbitraire avec la même probabilité. En conséquence, la probabilité de réorientation est une constante :

$$P(\Omega_1 \rightarrow \Omega_0) = \frac{1}{4} \pi.$$

$D$  est la constante de diffusion orientationnelle du matériau.  $A$  et  $B$  sont respectivement les taux d'excitation de l'absorption à un photon à la fréquence  $2\omega$ , de l'absorption à deux photons à la fréquence  $\omega$ . Le dernier terme ( $\cos^3 \theta$ ) est à l'origine de la susceptibilité photoinduite de second ordre. La dépendance de la phase en  $\cos(\Delta\Phi + kz)$ , due à la propagation selon la direction  $z$ , est contenue dans  $C$ .  $\Delta\Phi$  est la différence de phase entre les faisceaux d'écriture, elle est mesurée à l'entrée de l'échantillon ( $z = 0$ ). Les taux d'excitation  $A$ ,  $B$ ,  $C$  sont aussi liés aux amplitudes des champs aux fréquences  $\omega$  ( $E_\omega(z)$ ) et  $2\omega$  ( $E_{2\omega}(z)$ ). Dans le cas d'une molécule à deux niveaux d'énergie avec un moment dipolaire transitoire  $\mu_{01}$  et une différence du moment dipolaire permanent  $\Delta\mu$ , on obtient [47] :

$$\begin{cases} A \propto \mu_{01}^2 \|E_{2\omega}^2\| = B \cdot \gamma^2 \\ B \propto \frac{\mu_{01}^2 \Delta\mu^2}{(2\hbar\omega)^2} \|E_\omega^4\| \\ C \propto \frac{\mu_{01}^2 \Delta\mu}{(\hbar\omega)} \|E_\omega^2 \cdot E_{2\omega}^*\| \cos(\Delta\Phi + \Delta k \cdot z) = 2 \cdot B \cdot \gamma \cdot \cos(\Delta\Phi + \Delta k \cdot z) \end{cases} \quad (52)$$

où  $\gamma$  est un paramètre optique nonlinéaire décrivant le poids relatif des contributions des absorptions à un et deux photons. Un rapport  $\gamma = 1$  correspond à des probabilités d'excitation à un et deux photons égales. On peut démontrer que pour des molécules à deux niveaux, cette condition dépend seulement de  $\Delta\mu$  [47], c'est à dire de la différence entre les moments dipolaires dans l'état fondamental et l'état excité. Comme il apparaît une forte absorption à  $2\omega$ ,  $\gamma$  varie avec la propagation à l'intérieur de l'échantillon :

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \cdot z\right) \propto \left\| \frac{E_{2\omega}}{E_\omega} \right\| \quad (53)$$

où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon. En considérant des conditions de faible diffusion, le rapport optimal d'intensité est obtenu pour des absorptions à un et deux photons égales, c'est à dire  $\gamma = 1$ . Si la phase relative et le rapport des intensités relatives des faisceaux d'écriture sont optimisés ( $\gamma = 1$ ), on peut obtenir une susceptibilité photoinduite de second ordre maximale.

Conservant toujours la limite uniaxiale établie précédemment, nous pouvons développer la redistribution angulaire  $N(\Omega)$  en polynômes de Legendre :

$$N(\Omega) = N(\theta) = \sum_j \frac{2j+1}{2} A_j P_j \cos(\theta) \quad (54)$$

où  $A_j$  représente les paramètres d'ordre. La solution de l'équation (51) donne un ensemble linéaire d'équations différentielles couplées décrivant l'évolution des paramètres d'ordre  $A_j$  [47], à partir desquels nous pouvons déduire l'anisotropie photoinduite ainsi que la noncentrosymétrie. La susceptibilité de second ordre photoinduite  $\chi^{(2)}$  dépend de :

$$\chi_{xxx}^{(2)} = \frac{N_0 \beta_{iii}}{\varepsilon_0} \left( \frac{3}{5} A_1 + \frac{2}{5} A_3 \right) \quad (55)$$

où  $N_0$  est le nombre de molécules par unité de volume et  $\beta$  l'hyperpolarisabilité moléculaire. Une solution analytique donne une information sur tous les paramètres important de l'orientation tout-optique. Ils nécessitent d'être optimisés dans le but d'obtenir la plus grande efficacité possible. Il convient de remarquer que les phénomènes à la base de la dynamique de l'ordre polaire photoinduit sont déjà inclus dans le polynôme de Legendre de premier ordre  $A_1$ . La troncation du premier ordre est une approximation grossière, mais la vérification expérimentale confirme que c'est l'estimation suffisante des caractéristiques de l'orientation tout-optique. De plus, la détermination expérimentale du tenseur de la susceptibilité du second ordre photoinduite  $\chi^{(2)}$ , lorsque des faisceaux de polarisation linéaire sont utilisés, donne [47] :

$$\frac{\chi_{yyy}^{(2)}}{\chi_{xxx}^{(2)}} = \frac{A_1 - A_3}{3A_1 + 2A_3} \approx \frac{1}{3} \quad (56)$$

Ceci qui indique que la contribution du paramètre de troisième ordre  $A_3$  est négligeable. La troncation du premier ordre du paramètre conduit à :

$$\chi^{(2)} \approx \frac{3}{5} \frac{N\beta_{iii}}{\varepsilon_0} A_1 \propto \frac{\gamma \cos(\Delta\Phi + \Delta k \cdot z)}{15 + 21\gamma^2 + 70\bar{D}} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\xi\beta}{35}\right) (15 + 21\gamma^2 + 70\bar{D}) \right] \quad (57)$$

où  $\bar{D} = D/(\xi B)$  est un paramètre décrivant le rapport entre les taux d'orientation spontanée et de diffusion réorientationnelle photoinduite. L'omission du paramètre axial  $A_2$  n'influence pas la physique de base du problème du rapport de l'intensité  $\gamma$ , qui réduit fortement l'ordre polaire s'il n'est pas optimisé (éq.(57)).

L'efficacité d'orientation maximale peut être obtenue lorsque le rapport d'intensité des faisceaux d'écriture est égal à :  $\gamma_{opt} = \sqrt{\frac{15 + 70\bar{D}}{21}}$ .

Chalupczak et al. [65] ont mis en évidence la possibilité d'orienter de façon polaire les molécules photochromiques avec une source Nd:YAG microseconde, à un taux de répétition de 2,5 KHz et de faible densité puissance incidente (50 MW/cm<sup>2</sup>). Ainsi, une nonlinéarité de 70 pm/V a été induite, comparée à celle de 150 pm/V induite avec un laser Nd :YAG nanoseconde (10 Hz, l'intensité du faisceau d'écriture à la fréquence fondamentale est de l'ordre de quelques GW/cm<sup>2</sup>). Ces études ont montré que le paramètre important était le rapport des intensités relatives des faisceaux d'écriture.

Dans l'approximation d'une faible diffusion, le rapport d'intensité optimum est atteint pour des absorptions à un et deux photons égales :  $\gamma^{opt} \approx 1$ , comme mentionné auparavant.

Pour une phase relative et des intensités relatives optimisées [66] des faisceaux d'écriture ( $\gamma \approx 1$ ) [47], la susceptibilité maximale  $\chi^{(2)}$  qui peut être obtenue à saturation dépend seulement du taux du rapport  $\bar{D}$  de réorientation photoinduite et spontanée :

$$\chi_{xxx}^{(2),sat} \propto \frac{1}{36 + 70\bar{D}} \quad (58)$$

Ceci met clairement en évidence le compromis entre la rigidité de la matrice polymère et l'efficacité de la réorientation photoinduite. Le temps de croissance  $\tau$  de l'ordre polaire induit est inclus dans l'expression :

$$\gamma = \gamma^{opt} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (59)$$

et est défini par :

$$\tau = \frac{35/\xi\beta}{36 + 70\bar{D}} \quad (60)$$

Finalement, l'effet d'orientation tout-optique dépend de deux paramètres compétitifs qui sont les taux de diffusion orientationnelle photoinduite et spontanée. Fiorini et al. [67] ont réalisé l'orientation tout-optique pour deux types de polymères différents : greffés ou dopés. A priori, ces deux matériaux devraient posséder des constantes de diffusion  $D$  différentes : après estimation à partir du fit de l'équation dérivée de l'éq.(59) ( $\chi^{(2)} = \chi^{(2),sat} [1 - \exp(-t/\tau)]$ ), le taux de croissance  $1/\tau$  s'est avéré être trois fois plus faible pour le système greffé et la susceptibilité de second ordre  $\chi^{(2)}$  atteinte à saturation était à peu près trois fois plus élevée que pour un système dopé. Cela confirme les équations théoriques (58) et (60) : le taux de croissance ainsi que la valeur de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  obtenues à saturation sont inversement proportionnelles à la constante  $D$  de diffusion du matériau.

### I.4.2.5. Optimisation du taux d'orientation

L'optimisation des conditions du seeding correspond à une probabilité d'excitation par absorption à un photon égale à celle correspondant à l'absorption à deux photons (voir

l'expression (50-a)), c'est à dire  $\gamma^{opt} \approx 1$ . La phase relative  $\Delta\Phi$  entre les deux faisceaux d'écriture est aussi un paramètre important qui nécessite une optimisation (voir l'équation (33)).

Pour des molécules qui peuvent être décrites dans le cadre d'un modèle à deux niveaux,  $\gamma$  ne dépend que de  $\Delta\mu$ . Le modèle proposé par Fiorini et al. [67] tient compte aussi du facteur de diffusion  $D$  :

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-\alpha \cdot z) \propto \left\| \frac{E_{2\omega}}{E_\omega^2} \right\| = \frac{\Delta\mu}{2\hbar\omega} \sqrt{\frac{15 + 70\bar{D}}{21}} \quad (61)$$

où  $\bar{D}$  décrit les caractéristiques du milieu. Les conditions optimales sont données par un compromis entre l'orientation photoinduite et l'orientation spontanée par diffusion orientationnelle (activée thermiquement). Ces paramètres sont influencés par la nature du chromophore (son encombrement stérique, effets optomécaniques, etc.) ainsi que par la matrice (la température de transition vitreuse déterminant la rigidité).

Récemment, une méthode permettant d'améliorer l'efficacité d'orientation optique a été proposée par Yu et al. [68]. Lorsque les deux faisceaux d'écriture (fondamental et seconde harmonique) polarisés linéairement et parallèlement, illuminent l'échantillon, la majorité des chromophores est orientée perpendiculairement à la direction de polarisation des faisceaux d'écriture. Ces molécules sont "perdues" car elles ne contribuent pas à la nonlinéarité de second ordre du film. Une minorité de molécules reste cependant orientée parallèlement à la direction de polarisation des faisceaux d'écriture et seulement celles-ci contribuent à l'inscription d'un réseau de  $\chi^{(2)}$  (voir fig.21). En raison de la présence d'une excitation polaire, la distribution moléculaire dans la direction parallèle est noncentrosymétrique, c'est à dire que le nombre de molécules orientées dans le sens positif et négatif est différent. Mais la distribution finale de molécules étant alignées perpendiculairement est centrosymétrique, du fait d'une distribution aléatoire de l'orientation moléculaire après les cycles successifs d'isomérisation *trans-cis-trans*. Dans le but de "récupérer" les molécules "perdues", Yu et al. proposent d'illuminer l'échantillon à l'aide d'un troisième faisceau de longueur d'onde comprise dans la bande d'absorption du chromophore, et polarisé perpendiculairement aux faisceaux d'écriture. Ce faisceau excitera les molécules orientées perpendiculairement à la direction de polarisation des faisceaux d'écriture et induira leur réorientation dans une direction parallèle aux faisceaux d'écriture. Ainsi, l'efficacité de l'orientation augmentera.

Un laser argon a été utilisé comme source "externe" d'excitation lumineuse ( $\lambda = 514$  nm), délivrant un faisceaux polarisé linéairement et orienté perpendiculairement aux faisceaux d'écriture. Il a pu être ainsi observé une augmentation de l'efficacité d'orientation, comparé à l'amplitude du  $\chi^{(2)}$  accomplie en absence du troisième faisceau.

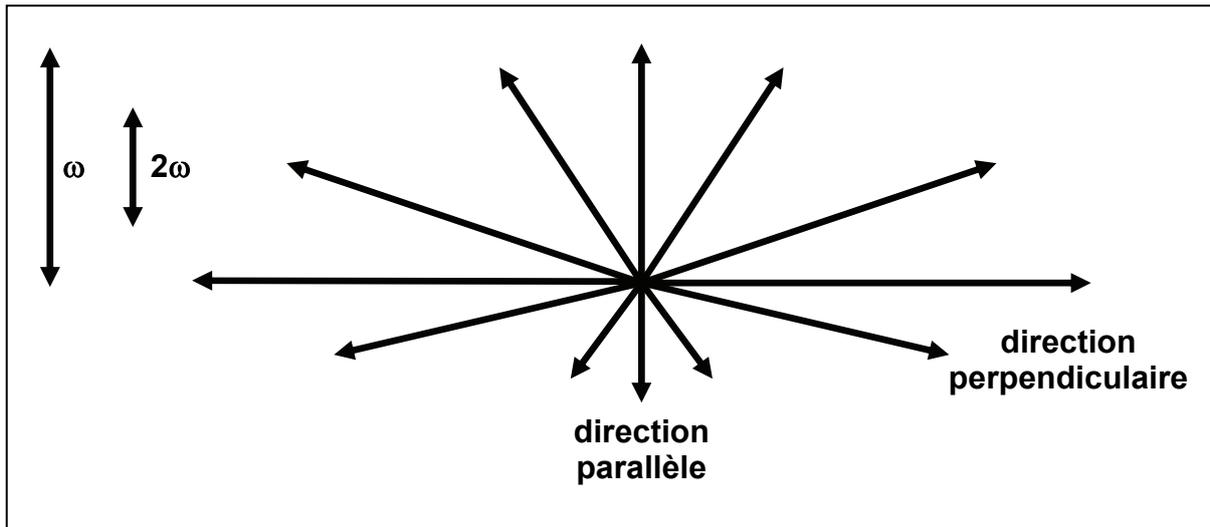


Fig.21. Distribution orientationnelle moléculaire après le processus de polarisation tout-optique. La différence dans le nombre des molécules orientées dans le sens positif et négatif est plus grande dans la direction parallèle à la polarisation des faisceaux d'écriture (on observe une noncentrosymétrie). Dans la direction perpendiculaire, le nombre des molécules alignées avec un sens positif et négatif reste le même (i.e. est centrosymétrique) [68].

#### I.4.2.6. Dynamique de relaxation

Le temps de relaxation dépend du type de la matrice hôte utilisée. Il existe un compromis concernant la rigidité de la matrice polymère. En effet, une matrice très rigide introduira une longue décroissance de la constante de temps, mais l'énergie de la transition augmentera. Il doit être noté que le temps de décroissance de la susceptibilité de second ordre  $\chi^{(2)}$  mesurée après avoir arrêté la phase d'écriture est généralement plus rapide que la décroissance en absence de source d'excitation mesurée après l'enregistrement. Ceci indique que durant la phase de lecture, l'ordre polaire est principalement effacé par la forte puissance du faisceau laser à la fréquence fondamentale : cet effacement optique domine le processus d'effacement dû à la diffusion orientationnelle thermique, ceci seulement si la diffusion orientationnelle thermique n'est pas plus rapide que l'effacement induit optiquement.

#### Relaxation dans le noir

Le niveau de saturation de la susceptibilité de second ordre  $\chi^{(2)}$  est constitué de deux parties : une première, provenant des isomères *cis* résultant de l'isomérisation *trans-cis*, et une seconde, provenant des molécules *trans* orientées d'une manière polaire à la fin de l'écriture. Durant la phase d'enregistrement, la population des isomères *cis* augmente pendant la réaction *trans-cis*, mais décroît à cause du retour à la forme *trans* des isomères, due à la relaxation thermique. Ainsi, le niveau de saturation des isomères *cis* dépend de la dynamique d'équilibre de ces deux processus. Pour la seconde partie, contribuant au niveau de saturation de la susceptibilité de second ordre, l'ordre polaire est induit via l'excitation polaire sélective et les cycles d'isomérisation *trans-cis-trans*. Cependant, cet ordre est en partie détruit à cause de la

diffusion orientationnelle thermique des molécules de colorant. Encore une fois, le niveau de saturation de  $\chi^{(2)}$  dépend de la dynamique d'équilibre de ces deux derniers phénomènes. En absence du faisceau d'excitation, l'expression (51) devient :

$$\frac{dN(\Omega)}{dt} = -D\nabla^2 N(\Omega) \quad (62)$$

Comme cela est indiqué dans l'équation (57), les polynômes de Legendre  $P_j$  sont un développement en série de la distribution angulaire  $N(\Omega)$  et sont aussi les solutions propres de l'équation de diffusion ayant pour valeurs propres  $j(j+1)$ . Chaque paramètre  $A_j$  possède un temps de relaxation différent :

$$A_j \propto \exp(-t/\tau_j) \quad (63)$$

où  $\tau_j = \frac{1}{D_j} = \frac{1}{j(j+1)D}$  sont les temps propres de relaxation.

Expérimentalement on observe une relaxation multiexponentielle, et il est donc nécessaire de considérer non seulement le paramètre d'ordre un ( $A_1$ ), mais aussi les ordres supérieurs. Plus l'ordre  $j$  est élevé, plus les temps  $\tau_j$  sont petits. Comme l'a souligné A.-C. Etilé dans sa thèse [69], le temps  $\tau_1$  est la moyenne liée à une distribution moléculaire statistique qui dépend du milieu polymérique. Comme chaque molécule a un certain volume libre autour de soi (la répartition des volumes libres étant statistique), il en résulte une répartition statistique des constantes de diffusion. Un recouvrement des distributions peut ainsi apparaître. La décroissance rapide observée tout de suite après l'arrêt du seeding est attribuée à l'isomérisation *cis-trans*, une réaction assez rapide.

### Relaxation (dépolariation) photostimulée

Quand le milieu déjà polarisé est ensuite exposé à une illumination avec un faisceau monochromatique, la dynamique de décroissance observée est beaucoup plus rapide que dans le cas d'une dépolariation en l'absence de source d'excitation, comme dans le cas du DR1-MMA 35/65 : après une heure d'illumination avec un faisceau monochromatique (soit  $\omega$ , soit  $2\omega$ ), on perd 50 % de l'amplitude du SH observé à saturation, tandis que dans le cas de la relaxation dans le noir, on ne perd que 20 % [70]. En revanche, on n'observe aucune relaxation de la biréfringence induite précédemment pendant la phase d'écriture.

Durant la phase de lecture avec une irradiation continue, le terme d'interférence polaire n'est plus présent et la probabilité d'orienter des chromophores de façon polaire est nulle. Seulement les termes non-polaires subsistent ( $A$  et  $B$  donnés par l'expression (52)) : soient  $A$  (pour  $2\omega$ ) et  $B$  (pour  $\omega$ ), dépendant de la fréquence du faisceau de lecture. On observe des pertes de la polarité de l'orientation. Cependant, comme une irradiation monochromatique est à l'origine de l'excitation axiale non-polaires, elle favorise la préservation de la biréfringence [70]. L'évolution de la distribution orientationnelle des molécules s'exprime par :

$$\frac{dN(\Omega)}{dt} = -\xi \frac{\mu_{01}^2 \Delta\mu^2}{(2\hbar\omega)^2} \|E_\omega^4\| \cos^4 \theta N(\Omega) - D\nabla^2 N(\Omega) \quad (64)$$

où  $\xi$  est l'efficacité de la dépolarisation.

Il est évident que la relaxation photostimulée, inhérente à polarisation tout-optique, limite l'application de cette technique aux dispositifs photoniques. Il est bien connu que la stabilité de l'ordre moléculaire polaire induit peut être amélioré en réduisant le volume libre des molécules de colorant. Cependant, la décroissance du volume libre rendra, en revanche, une orientation photoinduite des molécules beaucoup plus difficile.

Liu et al. [71] ont étudié l'influence de la puissance du faisceau de lecture sur le processus de relaxation de la polarisation photo-induite dans les polymères dopés et greffés. Ils ont montré que dans le cas des molécules azoïques la décroissance du  $\chi^{(2)}$  peut être décrite par une fonction biexponentielle avec deux temps de décroissance,  $\tau_A$  et  $\tau_B$  :

$$\chi^{(2)}(t) = A \exp(-t/\tau_A) + B \exp(-t/\tau_B) \quad (65)$$

où  $A + B = \chi_{sat}^{(2)}$ ,  $\chi_{sat}^{(2)}$  est l'amplitude du  $\chi^{(2)}$  avant que le processus de lecture ne commence,  $\tau_A = (\gamma + 2D_c)^{-1}$ ,  $\gamma = 1/\tau_C$ .  $\tau_C$  est le temps de vie de l'isomère *cis*,  $D_c$  est une constante propre à la forme *cis*, représentant la diffusion orientationnelle induite thermiquement, et  $\tau_B = \left(\frac{3}{7}\xi I + 2D_t\right)^{-1}$  où  $\xi$  est l'efficacité quantique de la photoisomérisation *trans-cis*.  $D_t$  est une constante propre à la forme *trans*, représentant la diffusion orientationnelle induite thermiquement.

Le premier terme avec une constante du temps  $\tau_A$  correspond à la diffusion orientationnelle de l'isomère *cis*, induite thermiquement, ainsi qu'à la réaction *cis-trans* induite thermiquement : ces deux phénomènes sont des processus rapides.

Le deuxième terme (partie lente) est caractérisé par une constante  $\tau_B$  qui décrit une contribution provenant des molécules *trans* orientées de façon polaire et qui perdent cette orientation soit par la photoisomérisation *trans-cis* induite par le faisceau d'intensité  $I$ , soit par la diffusion orientationnelle induite thermiquement, avec une constante de diffusion  $D_t$ .

Le faisceau de lecture influence le processus lent de la décroissance : plus l'intensité  $I$  est forte, plus la constante du temps  $\tau_B$  décroît et le  $\chi^{(2)}$  est donc effacé plus rapidement pendant le processus lent de la décroissance. Cette approximation permet d'ajuster les résultats expérimentaux ainsi que d'estimer la constante de diffusion orientationnelle (induite thermiquement) de la forme *trans*. Cela permet aussi d'estimer l'efficacité quantique de la photoisomérisation *trans-cis* dans des systèmes polymères différents.

Le chauffage pendant le seeding s'est avéré être une méthode efficace pour améliorer la stabilité thermique et temporelle de l'ordre polaire induit [51,52,60] dans des polymères réticulables possédant des sites réactifs qui peuvent être activés thermiquement ou optiquement. Durant la phase d'écriture, lorsque le maximum de chromophores sont orientés, le chauffage permet alors de figer l'orientation polaire induite par création d'un réseau polymérique rigide qui restreint le mouvement rotationnel des chromophores. Ce type de polymères fait aussi l'objet de nos investigations.

En conclusion, dans le but d'obtenir une susceptibilité de second ordre  $\chi^{(2)}$  maximale à saturation, il est nécessaire de contrôler et d'optimiser les paramètres du processus

d'orientation tout-optique : la phase relative et l'intensité relative des faisceaux d'écriture [47], ainsi que le poids relatif de la mobilité moléculaire dans la matrice polymère et de la réorientation photoinduite [67].

Il apparaît aussi que le taux de répétition du laser utilisé influence l'efficacité du processus d'orientation tout-optique. En effet entre les tirs laser, l'orientation polaire relaxe par diffusion orientationnelle. Selon la cadence du laser utilisé, la dynamique globale et les taux d'optimisation varient. Cela a été observé dans les expériences réalisées par Si et al. [50] ainsi que par Yu et al. [46] qui ont étudié l'efficacité de l'orientation tout-optique en fonction de la température, sur des composés similaires (i.e. des films de polyimide-azobenzène).

Si et al. ont observé une augmentation de l'efficacité de l'orientation tout-optique avec la croissance de la température d'orientation, ceci jusqu'à certaines valeurs de la température, en dessous de la température de transition vitreuse du polymère. Après une croissance initiale, le signal de second harmonique diminue au fur et à mesure que la température se rapproche de  $T_g$ .

Yu et al. ont observé une dépendance opposée : plus la température est élevée, moins l'orientation tout-optique est efficace. Cela semble d'abord illogique, mais cette étrange observation peut être expliquée en prenant en compte le taux de répétition du laser utilisé. Durant la phase d'écriture, la population de l'état excité est créée, puis la photo-isomérisation *trans-cis* prend place et les molécules se réorientent.

Si et al. ont utilisé un laser ayant un taux de répétition de 20 Hz. Ainsi, l'intervalle de temps entre deux impulsions était plus court que le temps de vie de l'état excité de la molécule azobenzène, conduisant à une accumulation finale de la population dans l'état excité. Dans les expériences réalisées par Yu et al., le taux de répétition du laser est de 10 Hz, l'intervalle de temps entre deux impulsions est donc plus long que le temps de vie de l'état excité, et donc aucune accumulation de population dans l'état excité n'est possible. Comme la durée de vie de l'état excité décroît avec l'augmentation de la température, l'orientation tout-optique est alors moins efficace lorsqu'il y a une augmentation de la température.

### I.4.3. Etat de l'art

Nous résumons dans la suite de ce chapitre l'état de l'art sur la polarisation tout-optique et les résultats les plus intéressants récemment publiés, relatifs à la génération de second harmonique dans des couches polymères orientées.

#### I.4.3.1. Molécules privées d'isomérisation *trans-cis-trans*

La technique d'orientation tout-optique n'est pas uniquement limitée aux molécules possédant une isomérisation *trans-cis-trans* autour de la double liaison azoïque. Généralement, la présence de groupements azobenzène dans la structure chimique du chromophore favorise l'augmentation de l'orientation non-centrosymétrique des dipôles et fournit une augmentation de l'intensité de seconde harmonique générée.

Tsutsumi et al. [72] ont étudié l'effet de la présence d'un groupement azobenzène dans la molécule sur l'efficacité de l'orientation ainsi que sur la formation du réseau de susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(2)}$  de second ordre et sur sa stabilité thermique. Comme dans le cas de molécules contenant des groupements azobenzènes, le signal de second harmonique était 12 fois plus fort que dans le cas de molécules ne contenant pas de groupement azobenzène. Dans

ce dernier cas, aucune décroissance du signal de second harmonique n'a été observée après l'arrêt de l'orientation. Ceci a été expliqué par l'absence de groupements azobenzènes dans ces molécules et donc à l'absence d'isomérisation *trans-cis*. La stabilité thermique du signal de second harmonique a aussi été améliorée, par rapport à celle obtenue dans le cas de molécules azoïques analogues.

C. Fiorini a montré la possibilité d'appliquer la méthode de polarisation tout-optique à une molécule non colorée de spiropyrane [70], qui est constituée de 2 parties hétérocycliques reliées par un atome de carbone possédant une hybridation  $sp^3$ . Les deux parties de la molécule sont situées dans des plans orthogonaux l'un à l'autre. Cette molécule passe sous une forme appelée photomérocyanine suite à une irradiation par une longueur d'onde comprise entre 320nm et 380 nm, par clivage de la liaison carbone-oxygène. Cette deuxième forme présente un fort moment dipolaire et une forte hyperpolarisabilité  $\beta$ .

La réaction inverse est activée soit thermiquement soit optiquement.

Les échantillons consistent en des molécules de spiropyrane dopées dans une matrice de PMMA. Une irradiation permanente par une lumière Ultra Violette (UV) fait passer les molécules sous la forme de photomérocyanine. Les molécules présentent un état coloré lors du processus d'écriture et redeviennent transparentes lors du processus de lecture. Si on pouvait induire la transformation de spiropyrane en photomérocyanine par absorption à 3 photons à la fréquence fondamentale  $\omega$ , on éviterait les problèmes de désaccord de phase entre la phase du seeding et la phase de lecture (due aux propriétés linéaires des molécules différentes pour les deux formes). Ainsi le matériau serait transparent pendant tout le processus de polarisation et on pourrait parvenir à obtenir des rendements de conversion quadratiques avec l'épaisseur d'échantillon (voir l'équation (49)).

Les molécules dépourvues de moment dipolaire permanent peuvent aussi être orientées par orientation tout-optique [34], comme par exemple la molécule d'Ethyl Violet dopée dans une matrice sol-gel polymère de tétraméthoxysilane. L'Ethyl Violet est une molécule octupolaire et il est impossible d'obtenir une orientation polaire par des techniques d'orientation électriques conventionnelles. L'hyperpolarisabilité moléculaire  $\beta$  des molécules purement octupolaires est décrite dans le cadre du modèle à trois niveaux énergétiques dont deux dégénérés [73]. Dans le cas d'un cation tri-aryl-pyrylium appelé P12 [74], l'origine de l'orientation polaire est attribuée au transfert de charge interne tilté (ang. *The twisted internal charge transfer* – TICT) que subit une molécule sous excitation, conduisant finalement à une réorientation de la molécule lorsque qu'elle revient à son état fondamental. Bien que l'efficacité de l'orientation tout-optique obtenu dans le PMMA dopé P12 soit plutôt faible comparée à celle obtenue lors de l'utilisation de systèmes tels que le DR1 greffé à du PMMA, l'étude du comportement de ce type de molécules est une alternative intéressante pour l'étude du couplage optomécanique de la lumière et d'une molécule.

### I.4.3.2. Orientation polaire dans des films minces épais et orientation tout-optique non résonnante

Fiorini et al. [75] ont étudié l'orientation tout-optique à l'aide de faisceaux cohérents, à des longueurs d'onde de 1064 nm et 532 nm, dans des barreaux constitués de *paranitroaniline* (*pNA*), un colorant greffé au PMMA, n'absorbant pas à 532 nm. Le temps du seeding était de 20 heures et le coefficient nonlinéaire effectif ( $d_{eff}$ ) atteint 0,2 pm/V. Bien que l'amplitude de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  de second ordre soit relativement faible comparée à un système greffé tel que le DR1-MMA (150 pm/V dans des conditions optimisées), le signal de second

harmonique induit dans des barreaux de *p*NA–PMMA peut être généré efficacement en raison de la transparence du matériau à 532 nm.

Les auteurs ont aussi reporté l'orientation tout-optique de films minces de polymères faiblement absorbants constitués du colorant phosphine oxyde greffé au PMMA [76]. La valeur obtenue pour le coefficient nonlinéaire  $d_{33}$  était de 8 pm/V (hors conditions de résonance). Bien qu'une efficacité d'orientation plus faible ait été obtenue avec ce matériau, les résultats montrent que l'orientation tout-optique peut être réalisée loin du maximum d'absorption du chromophore utilisé, permettant ainsi à la puissance du signal de second harmonique généré d'augmenter de façon quadratique avec la longueur de propagation (voir l'équation (49)). Dans ce but, Kitaoka et al. [77] ont démontré une orientation optique non-résonnante de films de PMMA dopés avec du DR1 ainsi que de films de gel de silice dopés avec du DR1. Ceci a été réalisé par superposition cohérente de faisceaux à des longueurs d'ondes de 1500 nm et 750 nm, issus d'un laser saphir titane délivrant des impulsions de 130 fs (le DR1 n'absorbe pas à 750 nm). Les auteurs ont trouvé que l'isomérisation *trans-cis-trans* de molécules de DR1 passe par une absorption multi-photonique (deux photons  $\omega+2\omega$  ou trois photons  $\omega+\omega+\omega$ ), ce qui correspond à une bande d'absorption du DR1. La saturation du signal de SH a été observée 2 minutes après le début du processus du seeding. La possibilité d'orienter de façon polaire les molécules photochromiques, en utilisant des longueurs d'ondes loin de leurs pics d'absorption, ouvre de nouvelles voies vers la réalisation de guides d'ondes convertisseurs de fréquences.

Si et al. [78] ont poursuivi le travail précédent et testé la dépendance des réseaux non-centrosymétriques induits de façon non-résonnante, en fonction de l'épaisseur des films minces polymères de PMMA dopés avec du DR1. Ils observèrent une augmentation de la génération de seconde harmonique dans des films irradiés à l'aide de faisceaux d'écriture polarisés circulairement. Ceci est dû à une invariance de la valeur du  $\chi^{(2)}$  le long de la longueur de propagation. Dans le cas de polarisations linéaires des faisceaux du seeding, le  $\chi^{(2)}$  induit varie de façon sinusoïdale avec la direction de propagation, ce qui résulte en une plus faible efficacité de conversion. Due à la faible absorption du matériau, ils observèrent une dépendance quadratique du signal de seconde harmonique généré en fonction de l'épaisseur du film polymère. Les études ultérieures ont montré une augmentation de 1,6 % de l'efficacité de conversion du second harmonique généré dans du PMMA dopé avec du DR1. Cette augmentation correspond à la plus haute valeur reportée pour des polymères orientés tout-optiquement [79].

Une efficacité de conversion aussi élevée est probablement due à la grande longueur d'interaction à l'intérieur du film transparent, ce dernier ayant une structure périodique de  $\chi^{(2)}$  avec quasi-accord de phase.

Les mêmes auteurs étudièrent l'évolution temporelle du signal de second harmonique et enregistrèrent aussi la génération de troisième harmonique avant que le processus d'orientation tout-optique ne soit terminé. A la fin de l'orientation tout-optique, le processus de second ordre est dominant et toute l'énergie de la pompe a été transférée au faisceau de second harmonique généré, ceci étant dû à la structure de  $\chi^{(2)}$  induite.

Les auteurs testèrent aussi la relaxation du signal de second harmonique en fonction de l'épaisseur du film polymère et aucune relaxation n'a pu être observée dans le cas de films d'épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . La relaxation observée pendant la phase de lecture était causée par l'absorption à trois photons du faisceau fondamental ou bien par l'absorption à un photon du troisième harmonique. Cette absorption est à l'origine de l'isomérisation du DR1, causant la relaxation. Lors de la phase d'écriture, le faisceau fondamental ainsi que le second harmonique sont incidents sur l'échantillon, le film lui-même pouvant générer le faisceau de second harmonique durant cette phase. Ce faisceau se comportera comme un faisceau d'écriture. Durant la phase de lecture, quand la relaxation du  $\chi^{(2)}$  est testée, le faisceau second

harmonique est encore généré, donnant naissance à une auto-organisation à l'intérieur du film polymère.

Dans le cas de films minces, la relaxation due à l'absorption est plus forte que celle due à l'auto organisation, du fait que l'intensité du second harmonique générée est relativement faible.

Pour des films épais, la relaxation causée par l'absorption n'est pas prédominante du fait que l'intensité du faisceau correspondant au troisième harmonique est faible. Il existe en fait une forte compétition entre la relaxation et l'auto-organisation durant la phase de lecture, et comme observé pour des films de 100  $\mu\text{m}$ , l'auto-organisation est plus importante que la relaxation ce qui conduit à la suppression de la relaxation. Ce processus est aussi appelé auto-seeding.

L'orientation tout-optique de films polymères épais a aussi été le sujet de l'étude de Tsutsumi et al. [80]. Il apparaît théoriquement que la biréfringence photo-induite, intrinsèque à la polarisation tout-optique, n'est pas modulée périodiquement selon la figure d'interférence  $\omega + 2\omega$ . L'excitation par un unique faisceau, que ce soit le fondamental ou bien le second harmonique, n'a jamais donné aucune diffraction. La biréfringence et le dichroïsme induit par l'absorption à un et deux photons ne contribuent pas à la formation d'un réseau de diffraction du fait qu'ils ne sont pas périodiques. Cependant, Tsutsumi et al. ont observé un réseau de diffraction qu'ils ont attribué à la modulation de biréfringence de période  $2\Delta\bar{k}$  (période double). Ils ont aussi étudié la dépendance de l'efficacité de diffraction d'une diode laser rouge émettant à 635 nm en fonction de l'épaisseur de l'échantillon orienté (l'échantillon était incliné durant l'expérience).

Les auteurs attribuent le réseau de biréfringence à une modulation périodique de la susceptibilité nonlinéaire de second ordre  $\chi^{(2)}$ , qui consiste en une série de franges, i.e. les molécules sont orientées vers le haut ou vers le bas. Comme l'indice de réfraction n'est pas sensible au sens de l'orientation moléculaire, il reste le même quel que soit le type de franges. Comme explication, les auteurs proposent un réseau de diffraction d'ordre supérieur, i.e. le réseau de biréfringence formé à une fréquence spatiale double entre des zones orientées et non orientées, du fait que l'indice de réfraction est différent selon que l'on se place dans une zone orientée ou non.

### I.4.3.3. Stockage optique de données via l'orientation tout-optique

Comme il a déjà été mentionné, il est possible d'induire une orientation dans des matériaux polymères, cela même bien en dessous de la température de transition vitreuse, comme démontré par Sekkat et al. dans des films azoïques de polyimide [81,82,83]. Ces auteurs ont montré que l'isomérisation photoinduite *trans-cis* se produit dans ces matériaux même à 325°C en dessous de leur température de transition vitreuse. L'anisotropie induite s'est même révélée quasi-permanente.

Si et al. ont réalisé l'orientation tout-optique de films de polyimide possédant une température de transition vitreuse élevée ( $T_g = 180^\circ\text{C}$ ) [84]. Ils démontrèrent tout d'abord la possibilité de stockage optique dans ces films grâce à la technique de mélange à quatre ondes dégénéré (DWM). Ensuite, ils orientèrent les échantillons par orientation tout-optique et testèrent l'influence de la température sur l'orientation polaire sous champ optique. Le signal de second harmonique commença par augmenter lorsque les échantillons furent chauffés jusqu'à 150°C (leur  $T_g$ ), puis augmenta encore pour de plus hautes valeurs de la température, ceci étant dû à l'augmentation de la mobilité moléculaire. Le coefficient  $d_{33}$  induit

optiquement, à la température optimale, a été déterminé comme étant égal à 6,9 pm/V [85]. La procédure d'orientation tout-optique assistée thermiquement n'augmente pas seulement la valeur de  $d_{33}$ , mais augmente aussi la stabilité temporelle de l'orientation polaire induite. En effet, le signal de second harmonique généré par les échantillons orientés à 150°C ne diminue pas sous irradiation constante par le faisceau fondamental, ce durant 50 minutes. Par rapport aux échantillons orientés à température ambiante (23°C), l'intensité du signal de second harmonique augmente de 20 % pour les couches orientées à 150°C, ceci pour une même durée de la phase d'écriture. Le stockage optique basé sur l'orientation tout-optique a aussi été démontré expérimentalement [85]. Son avantage est la possibilité de convertir le faisceau de lecture à la fréquence fondamentale en un signal visible de fréquence égale à la seconde harmonique du fondamental. Ceci conduit donc à un dispositif regroupant à la fois les fonctions d'enregistrement de l'information ainsi que de convertisseur en longueur d'ondes. Pour effacer l'image stockée, le film polymère doit être chauffé au-dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$ .

Le groupe de Si et al. a aussi étudié le stockage optique de l'image dans des films azoïques de polyuréthane réticulés thermiquement [86]. Ils ont obtenu une résolution supérieure à 60  $\mu\text{m}$  et le coefficient  $d_{33}$  induit était de 12,7 pm/V. Dans ce cas aussi, les échantillons étaient chauffés, ce qui a permis de réaliser une réticulation photoinduite et de former un réseau en trois dimensions de polyuréthane avec du DR19 greffé latéralement. Ce réseau à trois dimensions restreint le mouvement de rotation des molécules azoïques ce qui assure une bonne stabilité temporelle de l'image stockée. Le même groupe a aussi réalisé du stockage optique dans du PMMA et polyimide (PI) dopés avec des molécules azoïques [87]. L'image enregistrée était stockée pendant un temps long (après 12 heures de relaxation dans le noir, 10 % de valeur initiale  $\chi^{(2)}$ ) a été conservé dans le film de DR19-PMMA et 50 % dans le film de DR19-PI) et pouvait être rapidement effacée à l'aide d'une lumière polarisée circulairement. La lecture est réalisée par le faisceau fondamental. En ce qui concerne le faisceau fondamental, le contraste de l'image devrait être amélioré par rapport à l'image originale. La technique d'orientation tout-optique permet d'atteindre des capacités élevées de stockage optique de données du fait que l'information enregistrée par cette technique n'efface pas les images encodées par biréfringence et dichroïsme. D'où l'intérêt de combiner les deux méthodes de stockage.

Le processus de stockage optique de données dans la technique d'orientation tout-optique a été par la suite réalisé par by Matsuoka et al. [88]. Ils ont effectué une expérience similaire à celle présentée par Si et al. [84,85] dans des films hybrides de silice-phényle dopés avec du DR1 et préparés par la méthode sol-gel.

Différentes techniques de structuration de la susceptibilité nonlinéaire de second ordre  $\chi^{(2)}$  de matériaux organiques ont été étudiées par G. Martin et al. [89]. Les motifs étaient enregistrés par microscopie à balayage de seconde harmonique générée par réflexion, avec une résolution micrométrique [90], et dans le cas de l'orientation tout-optique, les images possédaient un contraste très élevé. Une sélection appropriée des polarisations incidentes et réfléchies donne accès aux différentes composantes du tenseur  $d_{ijk}$  ainsi qu'aux variations locales de la distribution moléculaire. Par cette méthode, une grande diversité des symétries du tenseur de susceptibilité  $\chi^{(2)}$ , contrôlées par l'ajustement ellipsométrique des états de polarisation des faisceaux d'écriture, peut être testée [48].

### **I.4.3.4. Applications de la technique d'orientation tout-optique**

Récemment la technique d'orientation tout-optique a été appliquée à la fabrication de modulateurs électro-optiques (EO) à base de polymères [91]. L'intérêt porté aux polymères électro-optiques est dû à leur application potentielle dans le domaine des télécommunications en tant que dispositifs à grandes bandes passantes. En effet, ils possèdent une faible constante diélectrique ainsi qu'une dispersion négligeable jusqu'aux fréquences optiques. Les guides d'onde polymères sont fabriqués par dépôt à la tournette de couches polymères. Une matrice polymère transparente joue le rôle de tampon et un polymère greffé sur la matrice joue le rôle de couche guidante active.

Comme le film polymère est initialement centrosymétrique, il ne permet pas d'obtenir d'activité optique non linéaire de second ordre. Dans le but de créer un ordre non centrosymétrique dans la couche électro-optique, une procédure d'orientation doit être réalisée. L'application de l'orientation tout-optique permet d'obtenir l'effet de modulation transverse désiré. Le modulateur électro-optique ainsi réalisé (par orientation tout-optique) fournit une modulation du signal, avec cependant une faible efficacité, ce qui nécessite une optimisation du processus. Malgré tout, cette technique fournit une alternative intéressante à la technique d'orientation par champ électrique assistée thermiquement de molécules de colorant dans des dispositifs électro-optiques polymères.

La technique d'orientation tout-optique a aussi été utilisée afin d'orienter la couche active d'une microcavité en polymère [92,91]. Les microcavités avec des nonlinéarités optiques de second ordre permettent une augmentation du second harmonique généré, ceci à cause du mode de résonance longitudinal du champ électrique à l'intérieur de la cavité. Ceci est à comparer aux efficacités moins élevées obtenues dans des couches minces déposées sur verre, en absence de cavité. La possibilité de générer un signal de second harmonique loin de la bande d'absorption des molécules permet d'éviter la possible réorientation axiale des chromophores induite par le faisceau sonde. La longueur d'onde appliquée correspond exactement au mode de résonance de la cavité ce qui résulte en une augmentation de l'intensité du faisceau sonde dans la cavité et donc en une augmentation du signal de second harmonique généré. Cette démonstration ouvre de nouvelles voies d'applications de l'orientation tout-optique pour des dispositifs photoniques à base de polymères.

## **Chapitre II**

# **Génération de deuxième harmonique induite optiquement**



## **II. Génération de second harmonique induite optiquement**

### **II.1. Présentation du système polymérique étudié**

La molécule de Disperse Red 1 (DR1, 4-(N-2-hydroxyéthyle)-N-éthyle)-amino-4'-nitroazobenzène)) est un chromophore du groupe des colorants azoïques, qui appartient à la famille des pseudostilbènes (la structure chimique est présentée sur la fig.1). La molécule de DR1 possède deux stéréoisomères – *trans* et *cis*, et sa réaction d'isomérisation photoinduite (voir la fig.2) joue un rôle primordial dans les méthodes d'orientation photoassistée et de polarisation tout-optique ainsi que dans l'inscription de biréfringence [19,94], de réseaux holographiques de polarisation [19,95,96] et de réseaux de surface [97,98,99,100]. Le passage de la forme *trans* à la forme *cis* s'effectue par absorption d'un ou plusieurs photons, tandis que la réaction inverse peut être activée soit thermiquement, soit par illumination dans l'UV-visible.

La forme très allongée de l'isomère *trans* de la molécule de DR1 lui confère une forte anisotropie des propriétés optiques linéaires et nonlinéaires. On considère avec une bonne approximation, que les tenseurs de polarisabilité moléculaire du premier et second ordre possèdent une seule composante selon l'axe *Z* de la molécule (voir la fig.14) [101].

Le bon accord entre les résultats expérimentaux et la théorie concernant l'orientation tout-optique de la molécule de DR1, désigne cette molécule comme un étalon permettant de comparer et surtout d'évaluer les susceptibilités d'ordre deux induites dans d'autres systèmes moléculaires [47,70].

Les molécules de DR1 sont étudiées dans des matrices polymères. Pour s'affranchir de l'influence de la matrice sur le comportement du chromophore, on utilise une matrice polymère isotrope, du polyméthylméthacrylate (PMMA, voir la fig.23), optiquement inactive et entièrement transparente dans le visible et le proche infrarouge (IR). La dispersion de l'indice de réfraction du PMMA dans le visible et le proche IR peut être représentée par une courbe de Sellmeier à une seule résonance dans le proche ultra-violet [21] :

$$n(\lambda) = \left( a + \frac{b}{\lambda^2 - c^2} \right)^{1/2} \text{ avec } \begin{cases} a = 2,1765 \\ b = 0,014051 \text{ et } \lambda \text{ donnée en } \mu\text{m.} \\ c = 0,01264 \end{cases} \quad (66)$$

Les molécules de DR1 se trouvent accrochées au polymère par une liaison covalente, obtenue par l'intermédiaire d'une chaîne alkyl greffée sur l'amine primaire constituant le groupement donneur de la molécule. En pratique, le copolymère est obtenu par polymérisation radicalaire à partir d'une solution de méthylméthacrylate (MMA) et de N-éthyle-N-(méthacryloxyéthyle)-4'-amino-4-nitroazobenzène (dérivé de DR1). La température de transition vitreuse de ce copolymère est égale à 125°C. Comme déjà indiqué dans le chapitre I, le système polymère greffé est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'inclure une grande quantité en masse de chromophores dans la matrice (au moins 50 %). Ceci est d'autant plus avantageux que les effets nonlinéaires sont proportionnels à la densité volumique du colorant. Cependant, il existe un compromis entre la nonlinéarité induite et la transparence du matériau à cause de l'absorption. De plus, en comparaison des systèmes dopés, la stabilité temporelle après polarisation est meilleure, ceci parce que le lien chimique existant entre le chromophore et le polymère limite les degrés de mouvement de celui-ci au sein de la matrice.

### II.2. Préparation des substrats et réalisation des couches minces

En général, on utilise une lame de verre classique (type BK7) de 1 mm d'épaisseur (de type porte-objet utilisés en microscopie). Son indice de réfraction est d'environ 1,52 et la dispersion négligeable dans le domaine du visible. Avant le dépôt, les substrats sont nettoyés dans un détergent Deconex, puis lavés dans l'eau distillée ultrapure Millipore. Le lavage est répété trois fois. Les lames subissent ensuite un traitement au bac à ultrasons. Enfin, le verre est chauffé dans un four à 100°C pendant au moins une heure, pour sécher.

Les films sont préparés à la tournette, c'est-à-dire par centrifugation de la solution sur le substrat. Le copolymère de DR1-MMA 35/65 est dissout dans du 1,1,2-trichloroéthane. L'épaisseur de la couche dépend des paramètres de rotation de la tournette, de la viscosité du solvant et de sa nature. La tournette utilisée est réglée avec les paramètres suivants (qui peuvent être modifiés selon la solution utilisée et l'épaisseur souhaitée) :

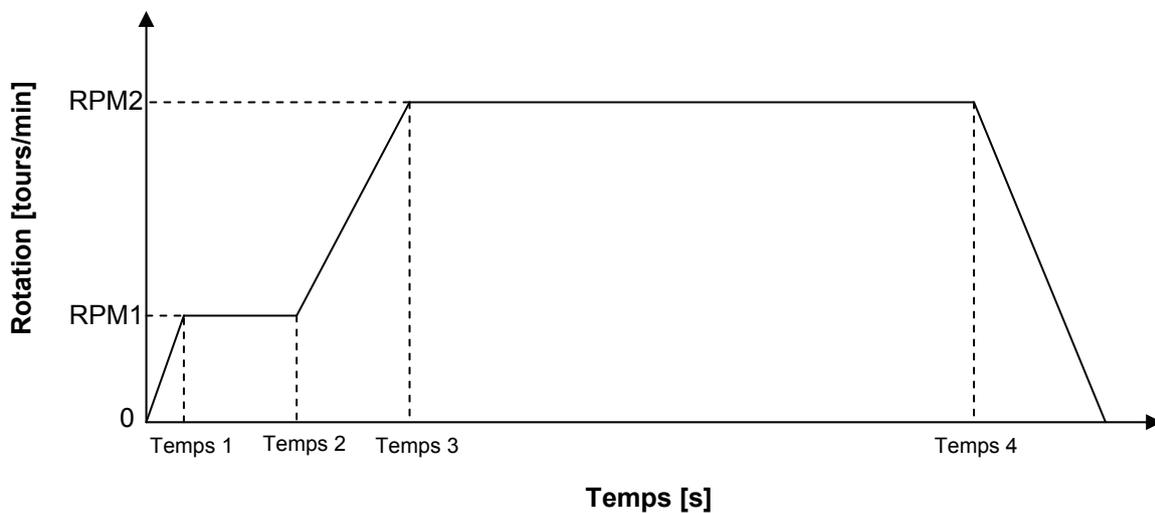


Fig.22. Cycle de préparation à la tournette.

La première phase (temps 0 au temps 3) correspond à la période de dépôt, la solution s'étale sur le substrat et le solvant est en partie évaporé :

- première accélération (temps 1) : 1000 tours/min/2 s,
- premier cycle (RPM1, temps 2) : 2000 tours/min pendant 10 secondes.

La deuxième phase (temps 3 jusqu'à la fin) correspond au séchage, la vitesse de rotation importante entraîne l'évaporation quasi-totale du solvant :

- deuxième accélération (temps 3) : 2000 tours/min/3 s,
- deuxième cycle (RPM2, temps 4) : 4000 tours/min/ pendant 60 secondes.

Une fois ce cycle terminé, les échantillons sont séchés au four à environ 100°C. Cette température est modifiable et est choisie comme étant toujours inférieure à la température de transition vitreuse du matériau. Dans le cas des polymères ayant tendance à réticuler thermiquement, les échantillons sont séchés à température ambiante sous un couvercle d'aluminium pour éviter un dépôt de poussières sur les films, et dans l'obscurité de façon à éliminer le solvant restant dans le film. Les restes de solvant peuvent être gênants lors de la polarisation et influencer les mesures.

La mesure d'épaisseur des couches obtenues s'effectue à l'aide d'un profilomètre Dektak dont la précision de mesure est de l'ordre de  $\pm 2$  %.

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

Dans sa thèse, G. Gadret a étudié l'efficacité de polarisation sous champ électrique (exprimé comme la valeur du coefficient nonlinéaire  $d_{33}$ ) pour différentes valeurs de concentration du colorant DR1 [21]. Il a constaté que le matériau à 50 % molaire de chromophores est plus efficace que le matériau à 25 %, mais sans gain par rapport à celui à 35 % (les valeurs du coefficient  $d_{33}$  obtenues pour les concentrations molaires de 25 %, 35 % et 50 % sont respectivement égales à  $55 \pm 3$ ,  $81 \pm 5$ ,  $78 \pm 5$  [pm/V] [21]). La saturation du coefficient nonlinéaire  $d_{33}$  observé était probablement due aux fortes interactions dipolaires gênant l'orientation. Ainsi, nous avons décidé d'étudier au cours de ce travail le composé à 35 % en moles de chromophores, même si cette proportion n'est pas la limite de concentration. Il a été constaté que le matériau à 50 % molaire de chromophores est plus efficace que le matériau à 25 %, mais sans gain par rapport au matériau à 35 % [21]. Cette concentration permet aussi de nous affranchir des interactions dipolaires et obtenir une bonne efficacité d'orientation.

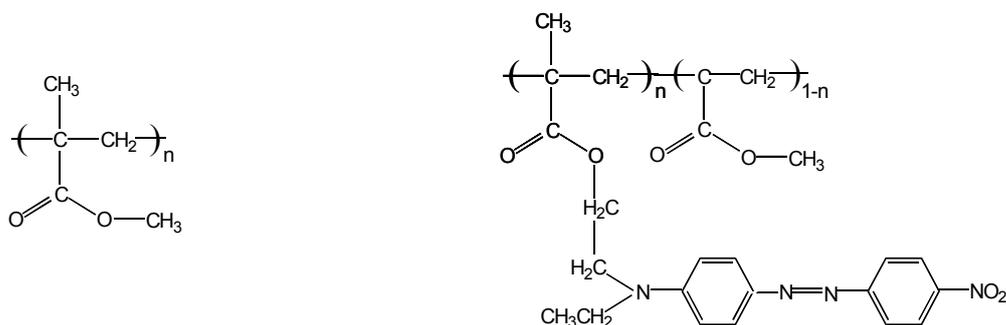


Fig.23. Structure chimique du PMMA (à gauche) et du Disperse Red 1 greffé sur PMMA (à droite) ;  $n$  indique la concentration molaire des chromophores. Dans le cas de nos échantillons,  $n = 0,35$ .

Le spectre d'absorption d'une couche mince de copolymère DR1-MMA 35/65 d'épaisseur 270 nm est présenté sur la fig.24. La longueur d'onde d'absorption maximale est de 462 nm, ce qui confère à ce composé une couleur rouge intense. La longueur de cohérence définie dans l'équation (34) est  $l_c = 1,7 \mu\text{m}$  [47,70].

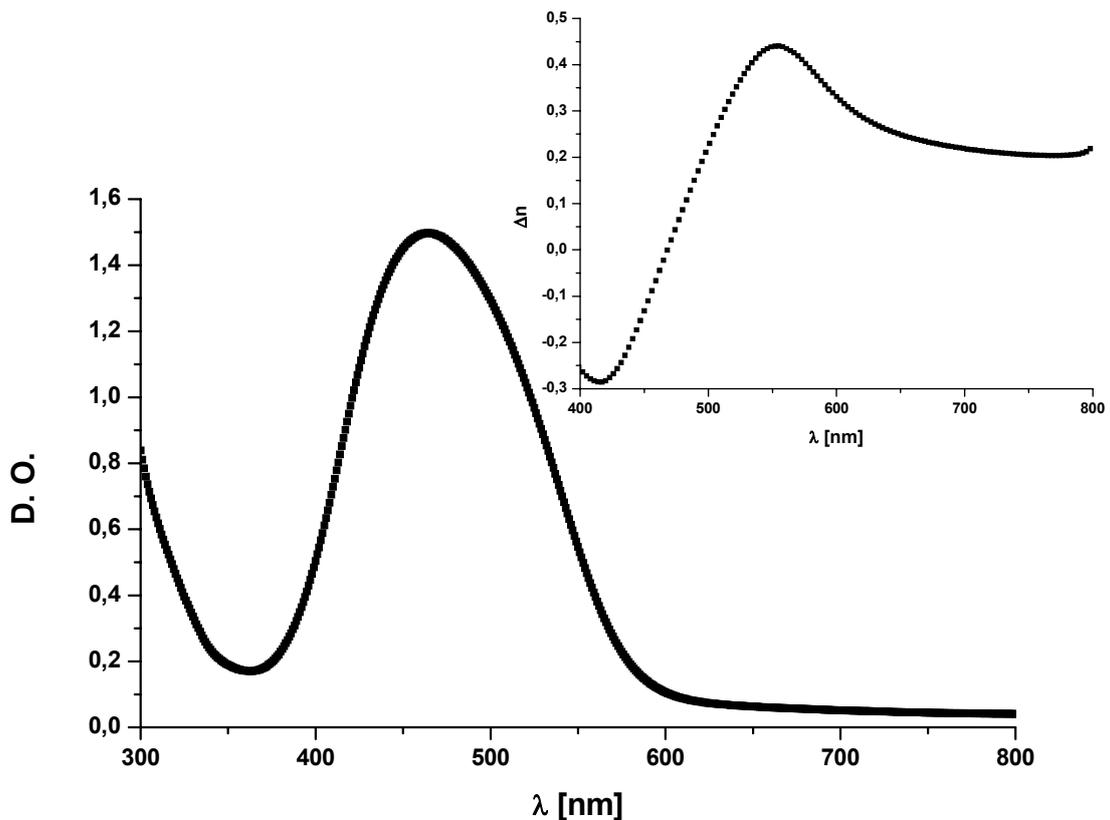


Fig.24. Spectre d'absorption de la molécule de Disperse Red 1 greffé sur PMMA à 35 % en moles de chromophores (DR1–MMA 35/65). L'épaisseur de la couche était de 270 nm,  $\lambda_{\max} = 462$  nm. La D. O. (densité optique) est égale à 0,85 à la fréquence de second harmonique utilisée dans nos expériences (532 nm). La courbe donnée en insertion montre la contribution des chromophores à l'indice de réfraction (déduit du spectre d'absorption en utilisant les relations de Kramers–Krönig).

Selon les expressions (34) et (50–a), qui décrivent l'importance des intensités réciproques et le déphasage des faisceaux d'écriture, il est nécessaire d'optimiser ces deux paramètres pour maximiser une efficacité maximale de la génération de l'orientation photoinduite.

### II.3. Dispositif expérimental

La source est un laser Néodyme:YAG pompé par diode à blocage de mode actif émettant des impulsions monomodes de 7 ns à 1064 nm avec un taux de répétition de 10 Hz. Un cristal de KDP (potassium dihydrogen phosphate,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) permet de doubler en fréquence une partie du faisceau fondamental : on utilise le cristal avec un accord de phase de type II. Le faisceau à  $\omega$  est polarisé circulairement à l'entrée du cristal, le faisceau de second harmonique généré est polarisé parallèlement à l'axe optique du cristal, mais à  $45^\circ$  de la direction de polarisation du

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

faisceau fondamental ayant traversé l'échantillon. A la sortie du cristal de KDP on obtient une superposition cohérente du faisceau fondamental résiduel et du second harmonique généré par le cristal. Les deux faisceaux sont co-propagatifs et sont utilisés en incidence normale sur le prisme supportant l'échantillon. Leur intensité possède un profil gaussien. Les faisceaux sont polarisés linéairement (dans la direction horizontale, mais ceci peut être modifié) et parallèlement après un passage par une lame demi-onde à 1064 nm et un polariseur. L'énergie moyenne du faisceau à la sortie du laser est de l'ordre de 20 mJ à 1064 nm et de 17  $\mu$ J à 532 nm. Les faisceaux sont ensuite focalisés sur l'échantillon par une lentille de 500 mm de focale, ce qui donne un spot de diamètre d'environ 3 mm sur l'échantillon. L'échantillon est inséré entre deux lentilles  $L_1$  et  $L_2$  (focales de 500 mm) montées en système afocal, ce qui permet de varier l'intensité des faisceaux d'écriture incidents par simple translation de celui-ci entre les deux lentilles. Une lame BK 7 légèrement prismatique peut être insérée sur le trajet optique des faisceaux d'écriture à  $\omega$  et  $2\omega$ , juste avant la lentille  $L_1$ . Ainsi on introduit un déphasage entre les deux faisceaux. Ce déphasage peut être modifié par translation de cette lame. L'échantillon est placé sur un prisme avec un angle aigu de  $21,6^\circ$ . Les indices de réfraction du prisme ont été mesurés par la méthode de réfraction et ils sont égaux à 1,560 and 1,593, respectivement, pour le faisceau à la fréquence fondamentale et à la fréquence de second harmonique.

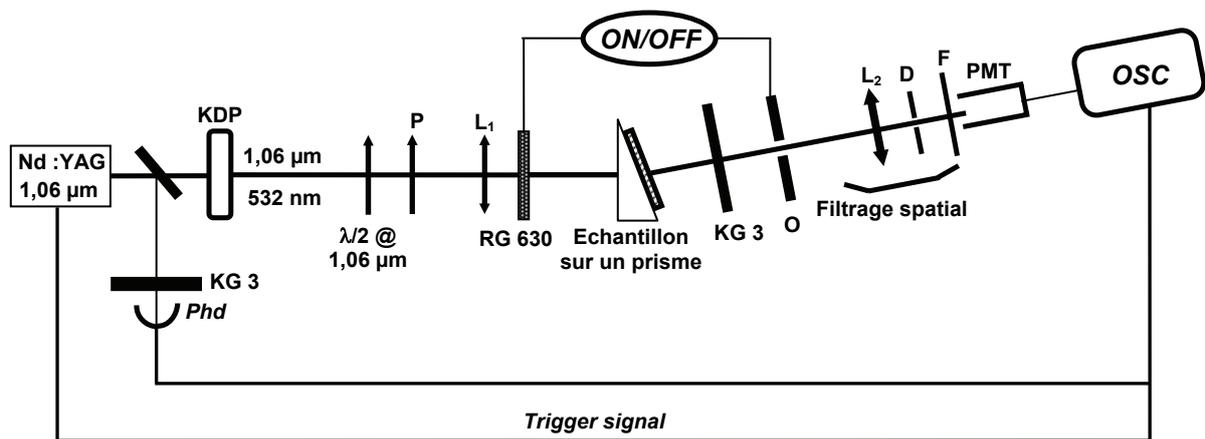


Fig.25. Schéma du dispositif expérimental pour inscription quasi-permanente de noncentrosymétrie. P – polariseur de Glan utilisé pour assurer une polarisation rectiligne parallèle des faisceaux incidents sur l'échantillon,  $\lambda/2$  – lame demi-onde à 1064 nm,  $L_1$ ,  $L_2$  – lentilles (500 mm de focale) montées en système afocal, RG 630 – filtre de Schott (3 mm d'épaisseur) coupant le faisceau à 532 nm, KG 3 – filtre Schott qui coupe le faisceau à la fréquence fondamentale, O – obturateur dont l'ouverture est synchronisée avec l'insertion du filtre RG 630. Le dispositif  $L_2 + D$  (diaphragme) devant le photomultiplicateur (PMT) filtre spatialement le faisceau incident. F – filtre interférentiel de la fréquence  $2\omega$  ; Phd – photodiode déclenchée par une partie du faisceau fondamental, utilisée pour la comparaison avec un signal mesuré par le PMT.

Le dispositif expérimental permet d'effectuer le suivi temporel de la dynamique du signal de second harmonique généré. Les expériences sont menées en deux étapes (voir la fig.17) : des phases régulières d'écriture quand les deux faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$  arrivent simultanément sur l'échantillon, puis des phases de lecture pour avoir accès à la croissance de la susceptibilité induite par la mesure de l'intensité du signal de second harmonique généré par un matériau testé. Dans ce but, le faisceau d'écriture à  $2\omega$  est régulièrement coupé toutes les 120 secondes

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

par un filtre rouge RG 630, transparent à la fréquence fondamentale. Le faisceau fondamental permet ensuite la génération du second harmonique par le matériau. Cette période dure environ 10 secondes. Pendant les périodes de préparation, en raison de l'intensité assez élevée du faisceau second harmonique d'écriture, un obturateur est utilisé de façon à éviter l'éventuelle destruction du photomultiplicateur (PMT). Cet obturateur est ouvert pendant les phases de lecture de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite.

Après l'arrêt total de la phase d'écriture, la décroissance de la nonlinéarité photoinduite est sondée par génération de second harmonique. Le faisceau à  $2\omega$  est coupé par un filtre rouge RG 630 nm, de 3mm d'épaisseur. Le faisceau fondamental, d'intensité égale à celle du faisceau à  $\omega$  d'écriture, est continuellement incident sur l'échantillon placé sur un prisme. L'harmonique deux engendrée dans le film peut être analysée en configuration *s* ou *p*, avant d'être détectée, en ajoutant un polariseur devant le PMT. Un filtre KG 3 (Schott) placé devant le PMT coupe le faisceau d'écriture infrarouge. Le faisceau est ensuite filtré spectralement par un filtre interférentiel possédant un maximum de transmission placé autour de 532 nm (voir fig.26), et spatialement par une lentille de focale 500 mm ainsi que par un diaphragme (de diamètre 400  $\mu\text{m}$ ) monté sur un bloc de translation XYZ avec déplacements micrométriques. On travaille toujours dans le noir afin de ne pas perturber les mesures par la lumière extérieure parasite. Le signal est détecté par un photomultiplicateur Hamamatsu R1828-01 (réponse spectrale 300–650 nm, sensibilité d'environ 55 mA/W à 532 nm) avec un amplificateur intégré Hamamatsu allié à un oscilloscope numérique Tektronix TDS 3014 B (100 MHz, 1,25 Gsamples/s). Pour le préserver de toute saturation d'électrodes entraînant une dégradation irréversible, et afin d'assurer une bonne linéarité du système de détection, un ensemble des filtres étalonnés est placé devant le PMT selon l'intensité du signal incident. On enregistre simultanément le signal de référence à  $2\omega$  avec une photodiode en silicium Hamamatsu. La photodiode est protégée par un filtre infrarouge KG 3 Schott, de 3 mm d'épaisseur. Comme le PMT utilisé n'est pas calibré en unités absolues, nous donnons les valeurs de nonlinéarités mesurées en unités arbitraires.

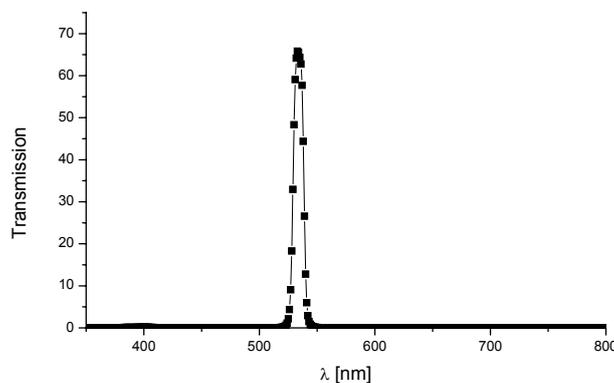


Fig.26. Spectre de transmission du filtre interférentiel utilisé. On sélectionne une bande étroite autour de la longueur d'onde 532 nm.

**II.4. Optimisation des intensités relatives des faisceaux d'écriture**

Le signal de second harmonique généré par le matériau dépend des intensités relatives entre les deux ondes d'écriture aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ . Pour avoir un signal de second harmonique généré optimum, il faut que les probabilités d'excitation par absorption d'un photon à la fréquence  $2\omega$  et de deux photons à la fréquence fondamentale  $\omega$  du matériau, soient égales, soit  $\gamma = 1$  ( $\gamma$  peut être déduit à partir des paramètres  $B$  et  $C$  donnés dans l'éq.(52)).

Dans le but d'ajuster ces deux intensités relatives, on a modifié l'orientation du cristal de KDP doubleur du laser. On fait alors varier l'angle d'incidence du faisceau fondamental sur le cristal KDP et, par conséquence, l'efficacité du doublage de fréquence change. On a cherché le taux d'efficacité de conversion le plus élevé pour assurer une bonne stabilité du faisceau de second harmonique. On a ensuite ajusté les intensités des deux faisceaux en tournant la lame demi-onde à  $1,06 \mu\text{m}$  ainsi que le polariseur.

Pour simplifier la procédure de l'ajustement des intensités relatives des deux faisceaux d'écriture à  $\omega$  et  $2\omega$ , nous avons effectué une expérience de fluorescence sur une solution de DCM, dont la structure chimique est présentée sur la fig.27. Nous n'avons pas pu utiliser la molécule de DR1 puisqu'elle est non-fluorescente : sa fluorescence est "éteinte" par une photoisomérisation *cis-trans* rapide. Les deux molécules, DR1 et DCM (un dérivé du stilbène, possédant des groupements de donneur et accepteur, 2-(2-{(E)-2-[4-(diméthylamino)phényle]-1-éthényl}-4H-4-pyraniliden)malononitrile) sont décrites par un modèle à deux niveaux et leurs caractéristiques d'absorption à un et deux photons sont très proches (voir tableau 2). Alors nous avons choisi de travailler avec la molécule de DCM. Sachant que la masse molaire de DCM est égale à  $303,339 \text{ g/mol}$ , et dans le but d'obtenir une solution de ce composé dans de l'éthanol avec une concentration de l'ordre de  $10^{-3} \text{ M}$ , on a solubilisé  $1,8 \text{ mg}$  de DCM dans  $5 \text{ ml}$  d'éthanol. Nous avons obtenu une solution transparente, orangée et fluorescente. Cette solution a été placée dans une cuve de quartz d'épaisseur  $1 \text{ mm}$ . Quand les intensités de fluorescence induites par le faisceau à la fréquence fondamentale  $\omega$  ( $1,06 \mu\text{m}$ ) et par le faisceau à la fréquence second harmonique ( $532 \text{ nm}$ ) sont égales, cela signifie que les absorptions à un photon et à deux photons du matériau sont égalisées. Une molécule de DCM subit une réorganisation de charges intramoléculaire après photoexcitation, c'est à dire un transfert de charge intramoléculaire tilté (ang. "twisted intermolecular charge transfer", TICT). L'état excité implique une torsion de  $90^\circ$  du groupement de diméthylamine, ce qui résulte en un état polaire, avec séparation de charges. Cette torsion interne est présumée découpler électriquement les groupements donneurs et accepteurs d'électrons.

Molécule (concentration théorique 1000 g/l)	$\beta_{\text{max}}$ [cm/GW]	$\text{Im } \chi_{\text{max}}^{(3)} \times 10^{-21} [\text{m}^2/\text{V}^2]$	$\mu_{00}$ [D]	$\mu_{11}$ [D]
DR1 ( $\lambda_t = 850 \text{ nm}$ )	9,3	44	$7,5^{(1)}$	$24,5^{(2)}$
DCM ( $\lambda_t = 860 \text{ nm}$ )	9,1	44	$6,1^*$ , $8,5^{**}$ , $10,2^{***}$	$12,4^{**}$

Tab.2. La valeur du moment dipolaire permanent  $\mu_{00}$  d'une molécule de DCM, obtenue à partir des mesures électro-optiques, est marquée par un astérisque. La valeur trouvée à partir des calculs semi-empiriques est marquée par un double astérisque. La valeur marquée par un triple astérisque a été dérivée des déplacement de Stokes entre la bande d'absorption et la

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

bande de fluorescence stimulée [102].<sup>1)</sup> [10].<sup>2)</sup>  $\Delta\mu_{\text{DR1}} = \mu_{11} - \mu_{00} = 17 \text{ D}$  [11];  $\beta_{\text{max}}$  est ici le coefficient d'absorption à deux photons,  $\text{Im}\chi_{\text{max}}^{(3)}$ , la partie imaginaire de la susceptibilité cubique  $\chi^{(3)}$ ,  $\mu_{11}$  – la valeur du moment dipolaire à l'état excité.

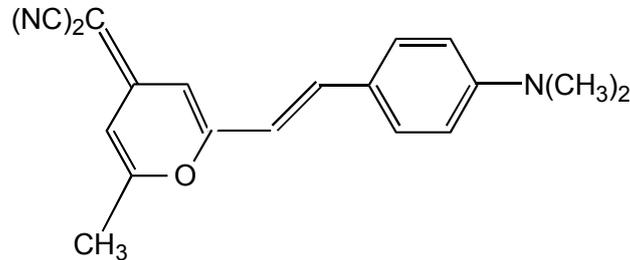


Fig.27. Structure chimique planaire de la molécule de DCM.

Dans notre configuration de polarisation tout-optique (configuration copropagative), le signal de SHG mesuré par le photomultiplicateur correspond majoritairement à la contribution de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  inscrite à la face de sortie d'un film polymère. Ainsi on a placé une couche mince de DR1-MMA 35/65 devant la solution de DCM, parce qu'il faut que les intensités des deux faisceaux d'écriture soient optimum à la sortie du film polymère. Dans le DR1-MMA 35/65, il existe une forte absorption à  $2\omega$  et le faisceau d'écriture à 532 nm est absorbé au cours de sa propagation. Les conditions du seeding sont inhomogènes et l'amplitude de l'orientation polaire photoinduite varie dans l'épaisseur de l'échantillon traversé par les deux faisceaux d'écriture.

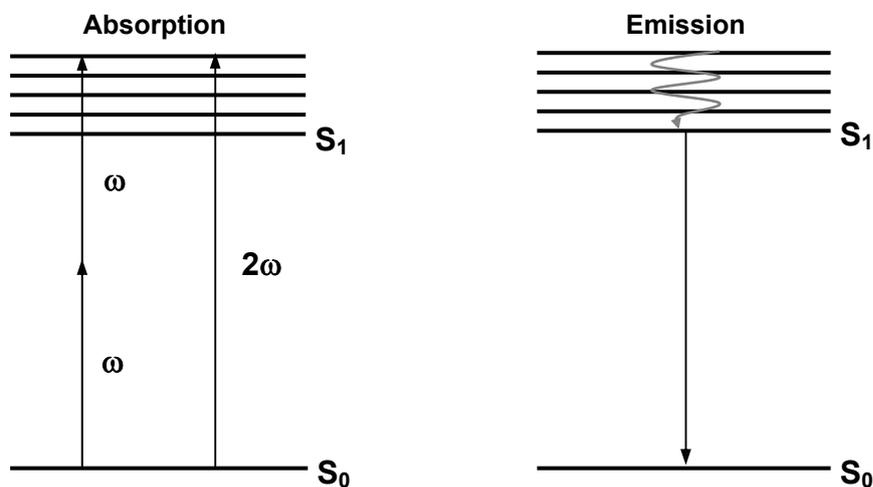


Fig.28. Schéma des niveaux énergétiques d'une molécule. L'excitation est provoquée par l'absorption d'un photon à la fréquence de second harmonique  $2\omega$  ou de deux photons à la fréquence fondamentale  $\omega$ . Relaxation partielle avec perte de chaleur par échange avec le milieu ambiant, retour à l'état fondamental par émission lumineuse (fluorescence) en conséquence de la transition du niveau  $S_1$  au niveau  $S_0$ .

## ***II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT***

---

On a ajusté l'efficacité d'absorption à un et à deux photons (fig.28) en égalisant la fluorescence mesurée juste après l'échantillon de DCM.

On focalise le faisceau laser sur la cuve contenant la solution de DCM (fig.29). La fluorescence est émise de façon isotrope et aléatoire dans toutes des directions. Pour collecter une grande partie du signal émis, on a utilisé une lentille de faible focale (5 cm), qui a été placée juste derrière la cuve. Les faisceaux d'excitation aux fréquences  $2\omega$  et  $\omega$  ont été coupé respectivement par un filtre RG 630 et KG 3, d'épaisseur 3 mm. Le faisceau collecté est focalisé devant la tête du puissance-mètre. En alternant les faisceaux d'excitation ( $\omega$  et  $2\omega$ ), les intensités de fluorescence émises par la solution et mesurées par le puissance-mètre ont été égalisées et, dans le même temps, les puissances relatives des deux faisceaux d'écriture ont été optimisées.

Les valeurs des puissances moyennes des faisceaux  $\omega$  et  $2\omega$  trouvées, nécessaires pour obtenir des probabilités d'excitation identiques par absorption d'un photon à la fréquence  $2\omega$  et de deux photons à la fréquence fondamentale  $\omega$ , sont les suivantes :

$$P_{\omega} = 200 \text{ mW}$$

$$P_{2\omega} = 169 \text{ } \mu\text{W}$$

La position du cristal de KDP ne changera pas et les valeurs des intensités des faisceaux d'écritures seront les mêmes pour toutes les expériences décrites dans la suite dans ce mémoire.

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

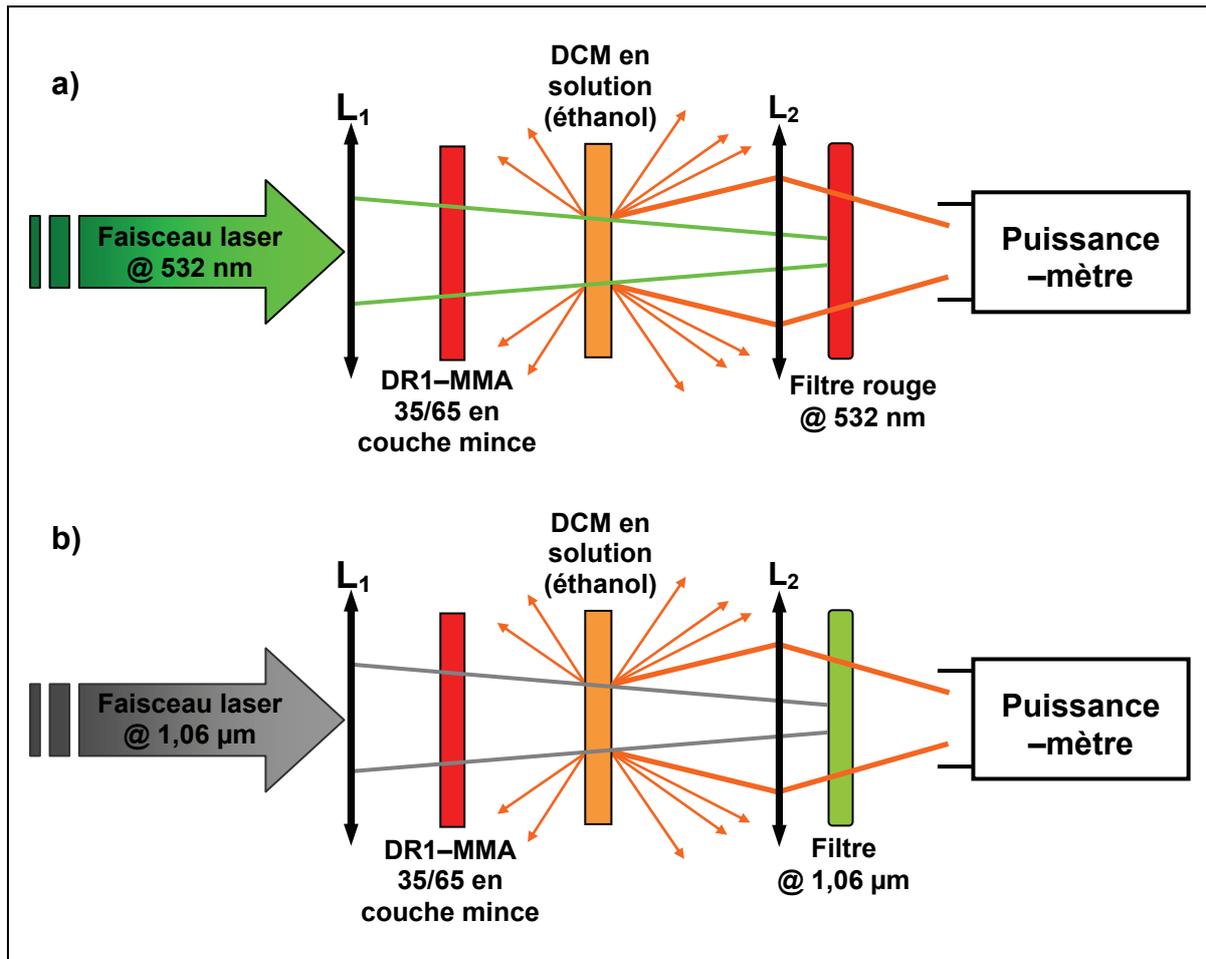


Fig.29. Schéma de l'expérience de fluorescence avec de la DCM en solution dans de l'éthanol ; a) faisceau d'excitation à la fréquence second harmonique (532 nm), polarisé linéairement, b) faisceau d'excitation à la fréquence fondamentale (1,06  $\mu\text{m}$ ), polarisé linéairement ;  $L_1$ ,  $L_2$  – lentilles. Filtre rouge @ 532 nm – RG 630 (3 mm d'épaisseur), filtre @ 1,06  $\mu\text{m}$  – KG 3 (3 mm d'épaisseur).

Selon le modèle de polarisation tout-optique développé dans le paragraphe 1 du chapitre I, l'efficacité d'orientation la plus élevée correspond à une probabilité égale de l'excitation de la molécule par absorption à un photon à la fréquence  $2\omega$  et de l'excitation de la molécule par absorption à deux photons à la fréquence  $\omega$  (voir l'équation (50-a)). Si on illumine un échantillon déjà polarisé par un faisceau à la fréquence  $\omega$  ou  $2\omega$ , les chromophores seront excités axialement. Comme le champ excitant n'est pas polaire (irradiation monochromatique), on observe une relaxation photo-induite de l'ordre polaire. Si les intensités relatives des faisceaux d'écriture sont optimisées, on devrait observer les mêmes temps caractéristiques pour la relaxation photo-induite à  $\omega$  et à  $2\omega$  (les intensités des faisceaux de lecture restent les mêmes que celles des faisceaux d'écriture).

On oriente optiquement une couche mince de DR1-MMA 35/65 (370 nm d'épaisseur) dans les conditions expérimentales décrites précédemment (l'échantillon est placé sur un prisme) et on étudie la relaxation photo-induite de la noncentrosymétrie induite sous irradiation par des faisceaux aux fréquences  $\omega$  et à  $2\omega$  (fig.31). Les résultats obtenus montrent que les taux de relaxation à  $\omega$  et à  $2\omega$  sont similaires, ce qui indique que les intensités relatives des faisceaux sont optimisées et que les probabilités d'excitation à  $\omega$  et à  $2\omega$  sont égalisées. Nous effectuons

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

cette expérience afin d'obtenir des valeurs plus précises, mais aussi pour confirmer les valeurs optimales des intensités des faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$  déterminées par des mesures de fluorescence (dans une solution de DCM).

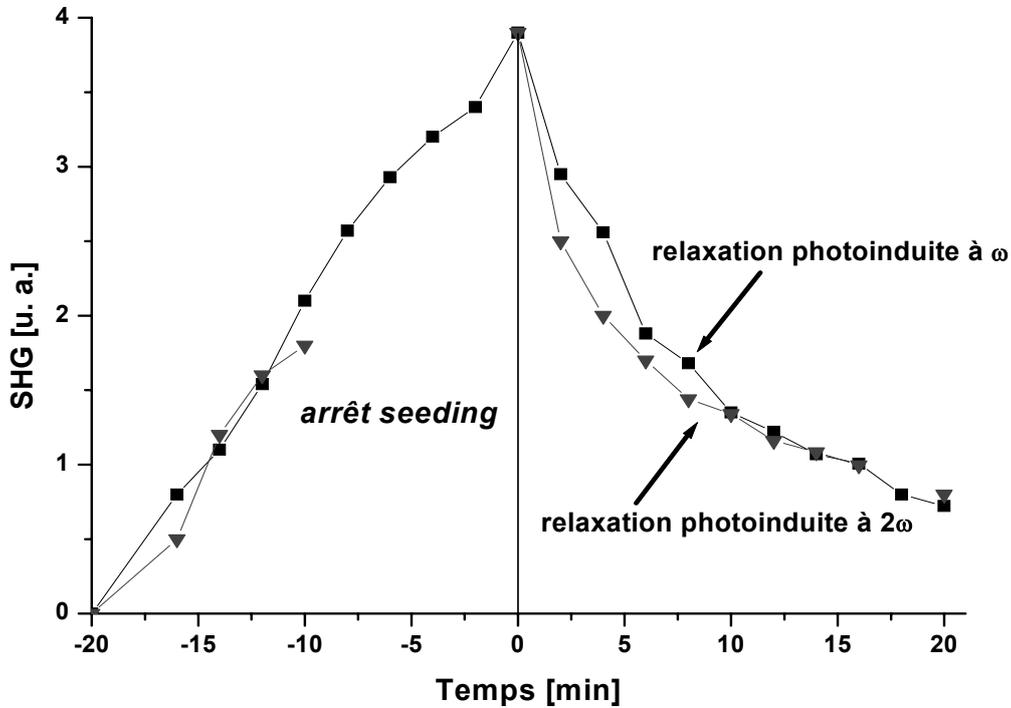


Fig.30. Relaxation photo-induite après orientation d'une couche mince de DR1-MMA 35/65, les carrés représentent la relaxation photo-induite à la fréquence fondamentale ( $\omega$ ), les triangles, la relaxation photo-induite à la fréquence SH ( $2\omega$ ).

### II.5. Influence de la phase relative sur le rendement de conversion

Comme cela était mentionné dans l'équation (34), la différence de phase relative ( $\Delta\Phi$ ) entre les faisceaux d'écriture aux fréquences fondamentale et harmonique influence l'amplitude du  $\chi^{(2)}$  induit, comme cela est illustré sur la fig.16 du chapitre I, à travers l'amplitude de  $\langle E^3 \rangle_t$ . Pour avoir une génération efficace de SH, il faut réaliser une condition d'accord de phase entre le faisceau à la fréquence fondamentale qui traverse le matériau et le faisceau à la fréquence de second harmonique (SH) qui est produit en chaque point du milieu où passe le faisceau à la fréquence fondamentale (voir fig.31).

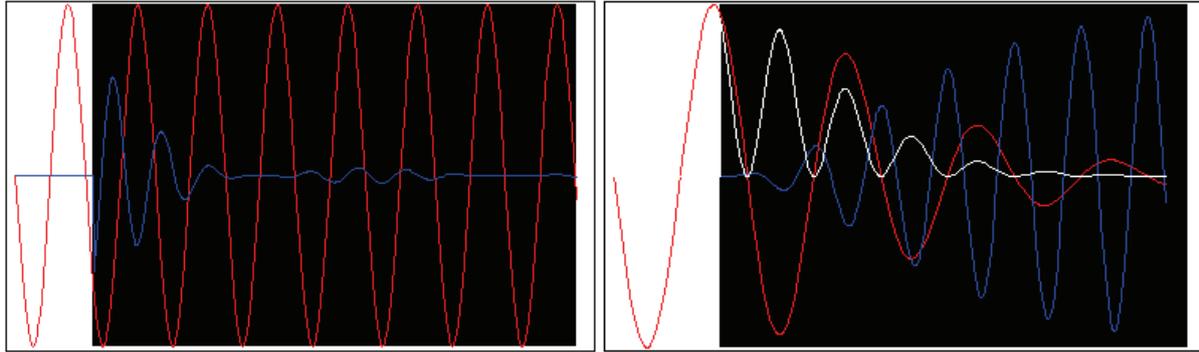


Fig.31. Génération du faisceau de second harmonique (courbe en bleu) dans un matériau (représenté comme un rectangle noir) qui a été polarisé – à gauche – sans accord de phase entre l'onde fondamentale et l'onde SH d'écriture, et à droite – avec accord de phase parfait, ce qui permet d'avoir un signal SH généré en sortie du matériau d'une amplitude considérable. La courbe en rouge représente le faisceau fondamental de lecture. La courbe blanche sur la figure à droite représente la polarisation du second ordre induite dans le matériau [103,104].

Normalement, c'est la dispersion de l'indice de réfraction qui permet d'introduire une différence de phase relative entre les deux ondes interagissant. Pour faire varier la différence de phase, on peut profiter de la dispersion dans l'air en déplaçant une source ou bien en introduisant un élément dispersif dans un des trajets des deux faisceaux. Si le laser n'est pas collimaté sur de grandes distances, il y aura une variation des intensités des faisceaux d'écriture, ce qui perturbera ensuite aussi les conditions de polarisation tout-optique puisque le rapport des intensités est également un paramètre clef de ce processus. Les différentes méthodes usuelles afin d'introduire un déphasage entre deux ondes d'écriture sont résumées dans la fig.32. L'utilisation d'une lame de verre peut introduire des distorsions des faisceaux et une variation d'intensité transmise, ainsi que leur mauvais recouvrement à l'entrée de l'échantillon. Les deux autres méthodes (déplacement d'une lame de verre prismatique et déplacement de deux lames de verre formant un angle variable) ont l'avantage de permettre un bon recouvrement des faisceaux d'écriture. Les autres méthodes demandent des dispositifs plutôt sophistiqués (comme par exemple une cellule d'air avec une possibilité de faire varier la pression à l'intérieur de la cellule, résultant en l'introduction d'un déphasage). R. Piron dans sa thèse [105] a proposé l'utilisation d'une cellule de Pockels, qui permet d'induire un déphasage par l'application d'une tension électrique.

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

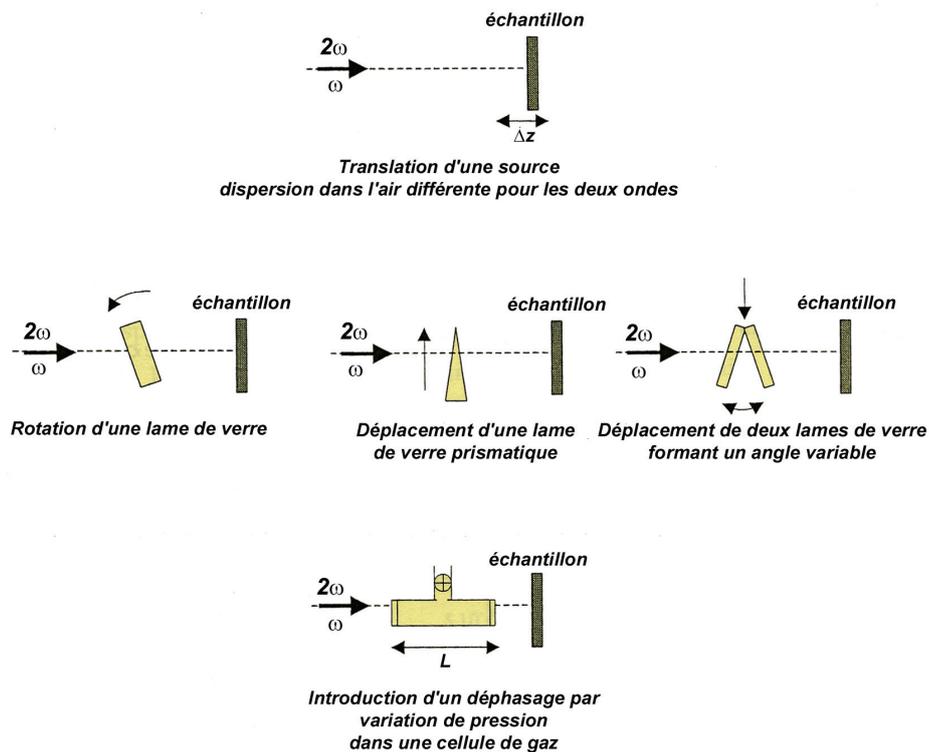


Fig.32. Méthodes d'introduction d'un déphasage entre deux faisceaux d'écriture co-propagatifs [105].

Dans son étude, Fiorini [70] utilise une lame de verre à faces parallèles. Celle-ci est fixée sur une platine tournante permettant de faire varier la phase relative entre les faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$  par rotation de cette lame. Il a été montré que l'intensité du signal de second harmonique généré à saturation d'orientation polaire varie sinusoidalement en fonction de  $\Delta\Phi$  (voir la fig.33) [47, 70]. La période de cette modulation est  $180^\circ$ , comme prévu théoriquement dans le cas de champs d'écriture polarisés rectilignement [47].

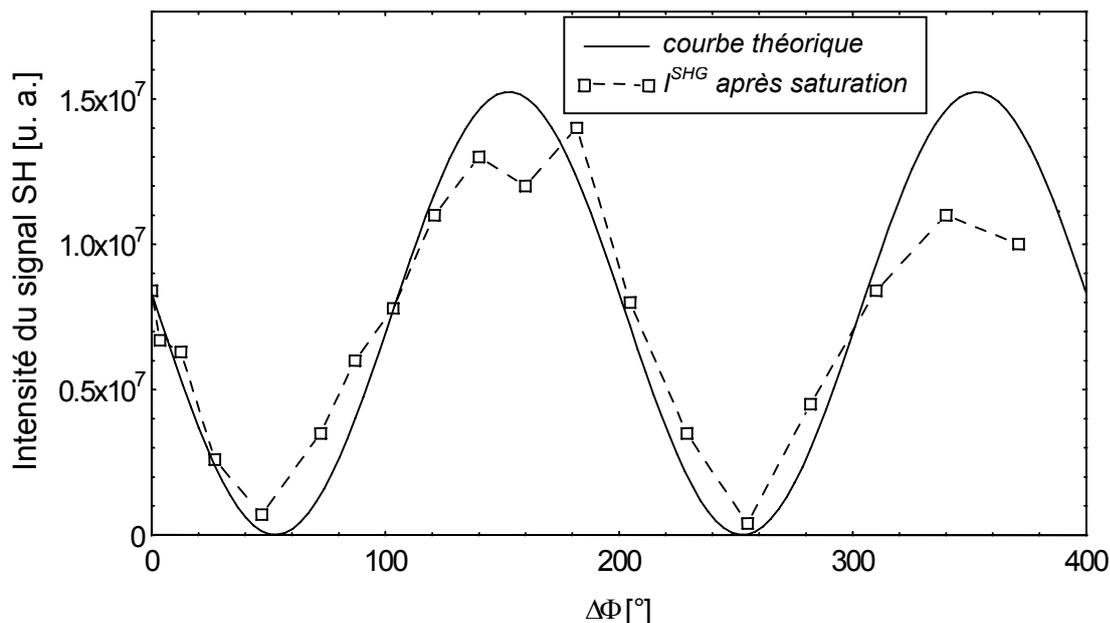


Fig.33. Dépendance de l'intensité du signal de second harmonique généré (en unités arbitraires) en fonction de la différence de phase relative  $\Delta\Phi$  entre les faisceaux d'écriture dans le cas d'un échantillon non placé sur un prisme [70]. La référence  $\Delta\Phi = 0$  est fixée arbitrairement.

Le contraste entre les valeurs maximales et minimales de l'intensité du signal induit est proche de 1, ce que confirme l'équation (34) – la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite varie en  $\cos(\Delta\Phi)$ . Le contraste est aussi fonction de l'épaisseur du matériau ( $l$ ) par rapport à la longueur de cohérence ( $l_c$ ). Ci-dessous est représentée la variation du contraste en fonction du rapport  $l/l_c$ . On peut remarquer que le contraste est nul pour des épaisseurs d'échantillon proportionnelles à  $l_c/2$  [47].

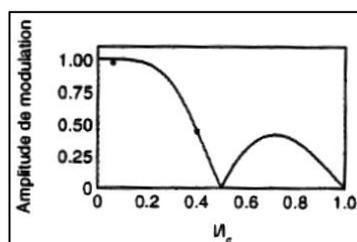


Fig.34. Amplitude de modulation en fonction du rapport de l'épaisseur de l'échantillon sur la longueur de cohérence [70].

Comme les deux champs d'écriture interfèrent, un motif de franges d'interférence est créé. Pour se rendre indépendant du paramètre d'accord de phase, il faut que plusieurs franges d'interférence constructives, permettant de générer indépendamment le signal SH, se trouvent sur l'échantillon, ce qui n'est pas le cas dans la configuration classique (sans prisme) étudiée par Fiorini [70]. En effet, dans cette configuration l'échantillon est polarisé uniformément

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

dans la partie traversée par les faisceaux d'écriture, étant donné que l'épaisseur de l'échantillon est inférieure à la longueur de cohérence  $l_c$ . Tourner simplement l'échantillon ne permet pas de s'affranchir de l'influence de la phase car l'air étant peu dispersif ( $\Delta n = n_{2\omega} - n_\omega$  est petit), la longueur de cohérence  $l_c$ , reste très grande, de l'ordre de plusieurs mètres (fig.35). Il y a peu de chance que l'échantillon, même étant tourné, soit placé sur une frange constructive. Pour diminuer la distance entre les franges constructives, il faut placer l'échantillon juste à la sortie d'un milieu dispersif et non absorbant aux longueurs d'onde utilisées.

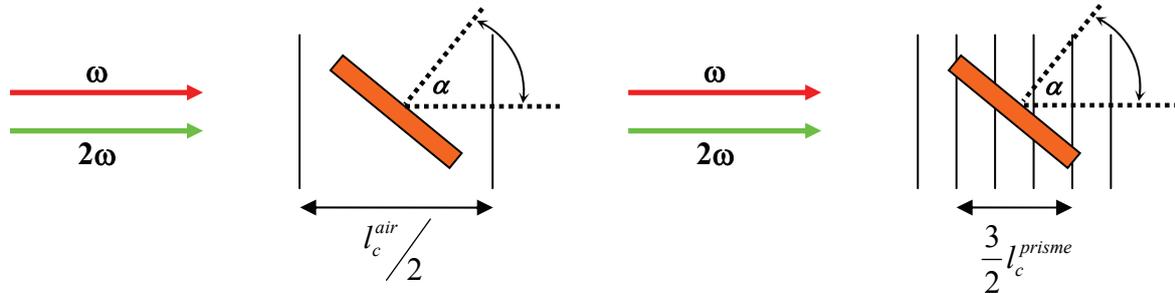


Fig.35. Schéma des franges constructives d'interférence permettant une génération de second harmonique. A gauche est représentée la configuration de l'échantillon dans l'air et à droite dans le prisme.

La nouvelle configuration, présentée dans la description du dispositif expérimental, consiste à placer l'échantillon sur un prisme de verre. Au début de nos expériences nous avons utilisé de l'huile de paraffine à l'interface prisme-substrat pour avoir un meilleur contact, comme cela est montré sur la fig.36. L'indice de l'huile de paraffine est proche des valeurs d'indice du prisme et du substrat aux longueurs d'onde considérées. Sa faible épaisseur n'entraîne pas de réfraction appréciable. Cependant, nous avons renoncé à son application étant données les propriétés diffusantes de l'huile de paraffine. Les faisceaux copropagatifs  $\omega$  et  $2\omega$  sont perpendiculaires à la face d'entrée du prisme.

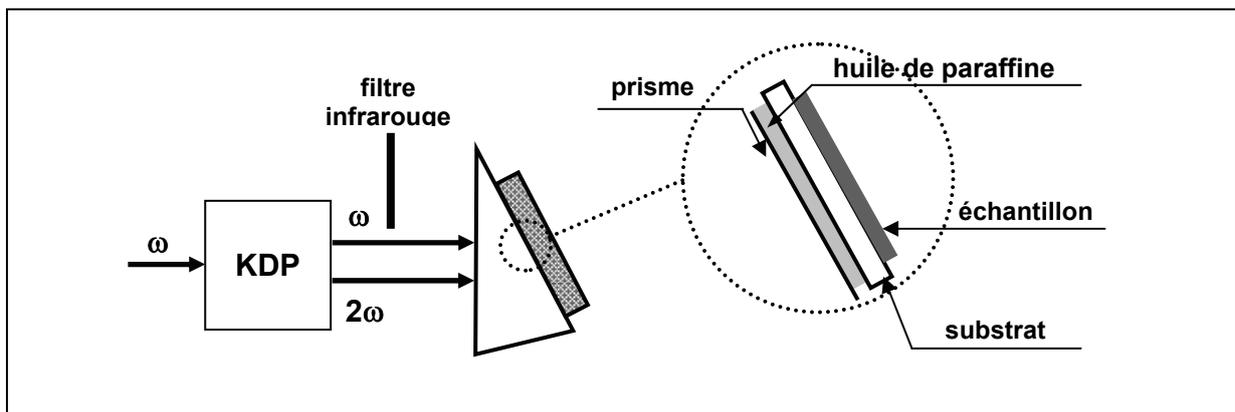


Fig.36. Nouvelle configuration du dispositif expérimental.

Le prisme utilisé est basé sur une section d'un triangle isocèle. L'angle d'ouverture du prisme est de  $21,6^\circ$ . La courbe de dispersion du prisme a été déterminée à partir des mesures des angles de réfraction du prisme aux longueurs d'onde  $\omega$  et  $2\omega$ , par la relation de Snell-Descartes. La dispersion est égale à  $\Delta n = 3,3 \times 10^{-2}$ .

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

Le nombre de franges constructives dans l'échantillon a été calculé en fonction du diamètre des faisceaux lasers colinéaires incidents. Ce calcul est détaillé en annexe I. Avec la configuration utilisée, le nombre de franges constructives est d'environ 65 par mm. La phase relative entre deux faisceaux d'écriture est modulée sur le diamètre des faisceaux. Ceci est dû au chemin optique qui est différent en chaque point du diamètre (voir fig.37).

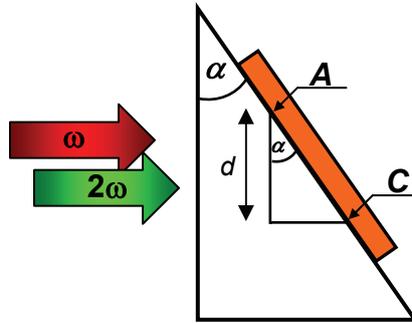


Fig.37. Le déphasage entre le faisceau fondamental ( $\omega$ ) et second harmonique ( $2\omega$ ) varie selon le point où l'on se situe sur le diamètre des faisceaux ( $d$ ) – la phase relative n'est pas la même au point A et au point C. Les échelles ne sont pas respectées sur le schéma ci-dessus. L'échantillon est représenté en orange.

La susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite dans une couche mince n'est pas uniforme sur tout le diamètre des faisceaux. Plus particulièrement, celle-ci apparaît modulée spatialement le long de la direction horizontale (dans le plan du film), car une variation de la phase relative des faisceaux d'écriture aux fréquences fondamentale et second harmonique (par l'intermédiaire d'un prisme) entraîne une création de franges de modulation. Ainsi, la phase relative des faisceaux aux fréquences fondamentale et second harmonique varie tout au long du diamètre des faisceaux et il est possible d'observer l'influence d'une augmentation de la densité des franges d'interférence sur l'efficacité du processus.

Nous avons aussi étudié expérimentalement la dépendance de l'intensité du signal de second harmonique généré en fonction de la phase relative  $\Delta\Phi$ , ceci en introduisant un déphasage par translation d'une lame BK 7 sur le trajet optique de deux faisceaux d'écriture avant leur incidence sur l'échantillon. Le déphasage engendré entre les deux ondes par cette lame est calculé en annexe I. L'expérience consiste à fixer le prisme wedge en BK7 dans une position et d'effectuer une irradiation de l'échantillon pendant 20 min. Au bout de ce temps, le signal SH est proche de sa valeur de saturation. On mesure ce signal, puis on recommence la mesure en effectuant une translation du prisme wedge. Nous avons en effet observé une variation de l'intensité du signal SH à saturation en fonction de  $\Delta\Phi$ , mais cette modulation n'est pas sinusoïdale (voir la fig.39) du fait que la lame est légèrement prismatique (prisme wedge, avec un angle wedge ( $\theta_w$ ) de  $2^\circ$ , comme cela est présenté sur la fig.38).

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

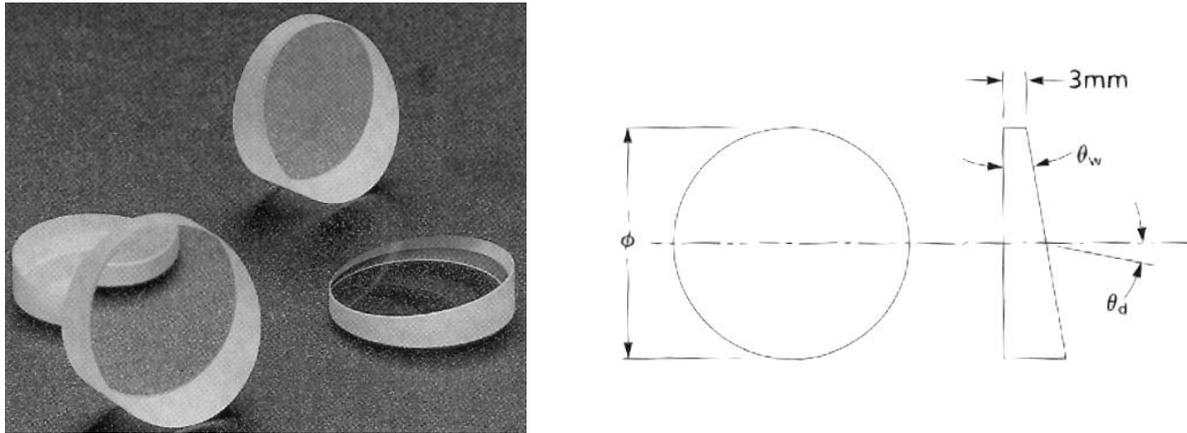


Fig.38. Photo d'une lame prismatique wedge (à gauche), et sa géométrie (à droite).

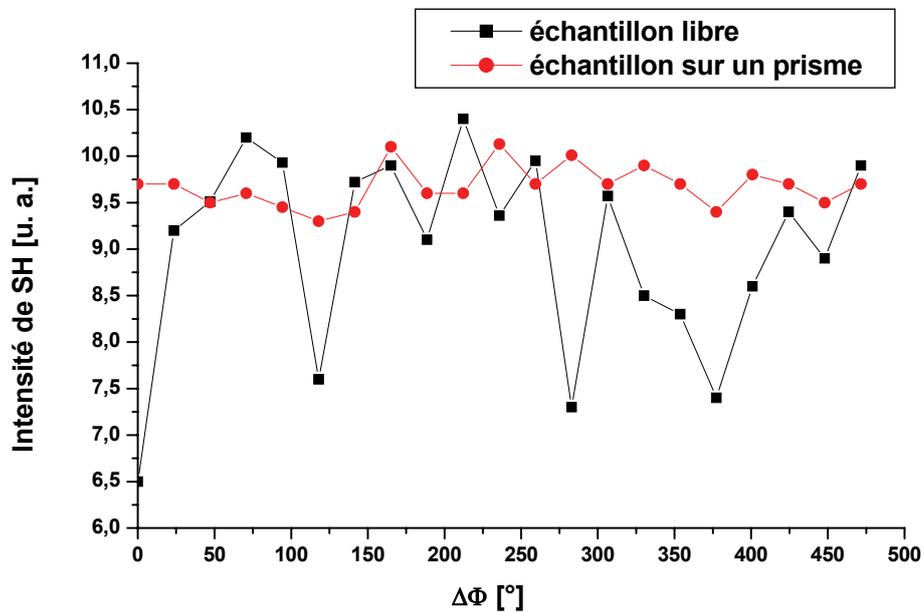


Fig.39. Intensité du signal SH généré par un échantillon de DR1–MMA 35/65, 0,47  $\mu\text{m}$  épais, en fonction du déphasage entre les deux faisceaux d'écriture. La courbe noire correspond à la configuration classique de polarisation tout-optique, la courbe rouge correspond à la nouvelle configuration avec le prisme.

Le contraste ( $C$ ), ou modulation d'amplitude du signal SH généré dans le cas de l'échantillon placé sur un prisme, n'est pas très élevé. En particulier, on ne trouve pas de valeur du déphasage pour lequel le signal SH généré est nul. En considérant la réponse en tension du PMT, linéaire avec l'intensité, on peut calculer la valeur du contraste  $C$  comme étant égale à

0,23,  $C$  étant défini comme  $C = \frac{I_{\max}^{SHG} - I_{\min}^{SHG}}{I_{\max}^{SHG} + I_{\min}^{SHG}}$ . Une valeur aussi faible est probablement due à

la nature prismatique de notre lame. Ceci entraîne déjà dans le cas de l'échantillon "libre" la création de franges de modulation de la phase relative sur le diamètre des faisceaux d'écriture. Dans le cas de l'échantillon placé sur un prisme, nous avons observé une indépendance de

## ***II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT***

---

l'intensité de second harmonique généré vis à vis de la phase, comme cela a été démontré dans le cas d'ondes polarisées circulairement [49].

En effet, en bougeant la lame de BK7, on peut changer la position des franges sur l'échantillon. Comme la période des franges dans l'air est très grande, le fait de bouger les franges peut conduire à une situation où l'échantillon est placé sur une frange sombre, de telle façon que l'orientation n'est pas possible (voir la fig.35). Pour les deux faisceaux d'écriture interférant dans le prisme, la dispersion de l'indice de réfraction pour les deux ondes d'écriture donne 65 paires de franges par millimètre. Comme le diamètre du faisceau est de 3 mm, on est sûr qu'il existe plusieurs points sur le diamètre des faisceaux d'écriture où la phase relative entre ces derniers est optimale pour permettre une génération de second harmonique maximale. En conséquence, changer la phase relative entre les faisceaux d'écriture translate seulement les franges, en gardant le nombre de franges constant sur une distance égale au diamètre des faisceaux.

Pour un échantillon placé sur un prisme, le signal harmonique observé à la sortie est donc une constante, c'est à dire qu'il ne varie pas lorsque l'on change la différence de phase entre les deux faisceaux d'écriture. Dans le cas d'un échantillon placé sur un prisme, lors de la phase du seeding, on observe un signal avec une valeur maximale d'intensité un peu plus faible que pour un échantillon "libre" avec une phase optimisée. La raison est qu'il y a beaucoup de franges du réseau sur le diamètre du faisceau (65 par mm), de telle façon que le signal est une moyenne de ce que l'on obtiendrait en variant la phase dans le cas d'un film "libre" (un facteur de 4 est attendu théoriquement). Dans une direction parallèle au plan de l'échantillon, nous obtenons une structure en quasi-accord de phase, modulée, avec des domaines d'inversion (voir fig.40). Cela peut être utilisé pour de la conversion de fréquence avec accord de phase, dans une configuration de guide d'onde planaire [106] (voir la fig.41). La périodicité de l'arrangement dépend de la longueur d'onde des faisceaux d'écriture mais aussi de l'angle aigu du prisme. Les avantages de cette structure sont : la structure du guide d'onde planaire est créée automatiquement, le choix adéquat de la période spatiale de la modulation permet d'utiliser une large gamme de longueurs d'ondes – on peut inscrire un réseau de  $\chi^{(2)}$  avec les longueurs d'ondes 1064 nm et 532 nm, et en jouant sur l'angle du prisme, on peut choisir les longueurs d'ondes qui vont satisfaire à la conservation de l'énergie dans la phase de lecture. Ainsi, on obtient des guides d'onde planaires convertisseurs de fréquence, permettant un doublage efficace sans pertes dues à l'absorption du faisceau second harmonique généré. De la même manière, on peut jouer sur les longueurs d'onde des ondes d'écriture pour que la modulation périodique du  $\chi^{(2)}$  permette d'utiliser une autre longueur d'onde pour la lecture [61]. Pour le prisme utilisé la période du réseau de susceptibilité  $\chi^{(2)}$  ( $\Lambda$ ) est d'environ 17–18  $\mu\text{m}$ , comme il était calculé en connaissant les indices de réfraction du prisme.

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

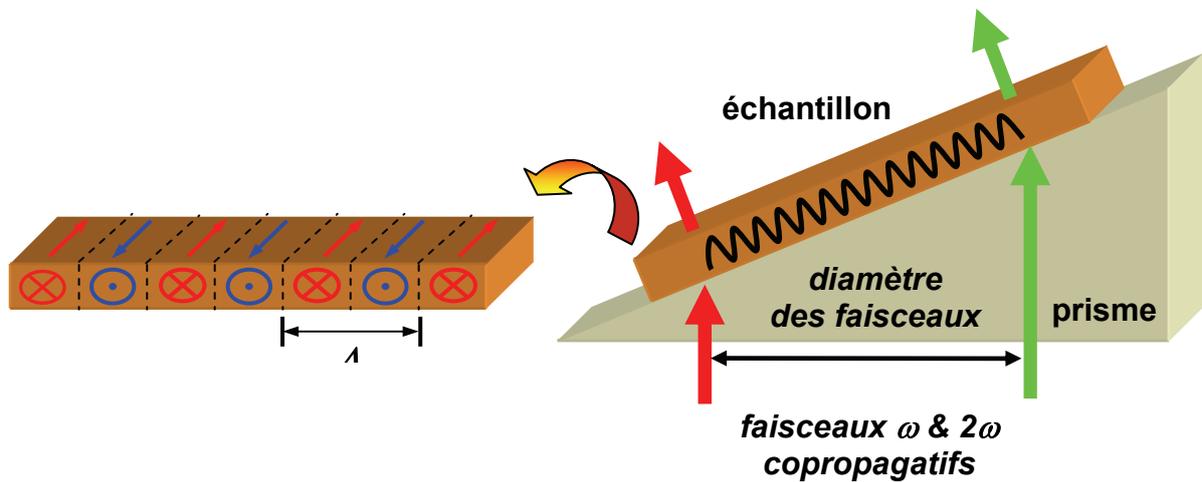


Fig.40. Représentation de la structure polarisée de la couche mince placée sur un prisme. En noir (la sinusoïde) est représentée l'amplitude de la polarisation induite dans la couche mince.  $\lambda$  représente la périodicité du réseau de susceptibilité quadratique  $\chi^{(2)}$  induit. L'indice de réfraction des régions polarisées dans un sens opposé est le même.

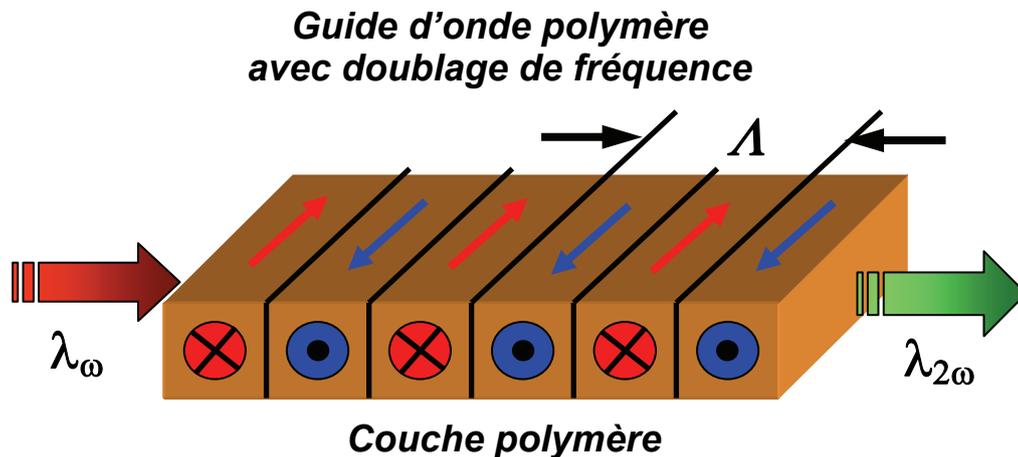


Fig.41. La structure induite dans le film polymère peut être utilisée comme guide d'onde planaire avec doublage de fréquence.

Cette modulation d'orientation polaire induite dans le plan du film est une structure avec quasi-accord de phase.

La loi de conservation de l'impulsion demande qu'une condition d'accord de phase soit satisfaite pour obtenir une conversion de fréquence efficace. Comme chaque milieu optique est dispersif, il faut alors compenser la dispersion naturelle des vitesses de phases aux longueurs d'ondes différentes. Une méthode pour la contourner est d'utiliser la biréfringence naturelle des matériaux permettant d'égaliser les indices de réfraction pour les  $\lambda$  différents. Cependant, cette opportunité ne concerne pas tous les milieux optiquement non-linéaires, ni tous les domaines spectraux désirés. Pour l'obtenir, il faut soit travailler à haute température, soit trouver un angle de biréfringence (mais il en résulte une réduction du recouvrement des faisceaux ("walk off")), ou bien travailler avec un faible coefficient optique non-linéaire. En 1962, Armstrong et al. ont proposé une technique astucieuse pour réaliser une conversion de fréquences efficace par quasi-accord de phase : celle-ci consiste en un changement périodique du coefficient optique non-linéaire, changement se produisant toutes les longueurs

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

de cohérence, ce qui a pour résultat de compenser une impulsion manquante par le vecteur de réseau de la modulation périodique créée ( $k_{QPM}$ ) (polarisation périodique du milieu) [40]. Autrement dit, quand la condition d'accord de phase n'est pas satisfaite, le second harmonique est reconverti en fondamental après une distance  $l_c/2$ . Si on peut s'arranger de telle sorte qu'après une distance  $l_c/2$  le signe du coefficient non linéaire change, un changement de phase se produira entre le champ et la polarisation. Au lieu de s'annuler durant le second demi-cycle, le champ harmonique sera renforcé du fait que l'accord de phase est compensé par le renversement du signe du coefficient non linéaire, ceci chaque demi-longueur de cohérence. Cette périodisation des coefficients non linéaires permet de simuler l'accord de phase. Pourtant, l'indice de réfraction reste le même dans toutes les zones. L'inconvénient de moduler le coefficient non linéaire est la réduction du coefficient non linéaire effective d'un facteur de  $1/\pi$  [107]. Cette méthode permet de réaliser un accord de phase colinéaire dans n'importe quel matériau non linéaire [108]. Un désavantage majeur de cette technique est la présence de pertes par diffusion qui peuvent apparaître si les limites des domaines voisins ayant une polarisation alternée ne sont pas bien définies. Sur la fig.43 est présentée l'efficacité de conversion de fréquence en fonction de la position dans l'échantillon pour un matériau avec accord de phase parfait, avec quasi-accord de phase et sans accord de phase.

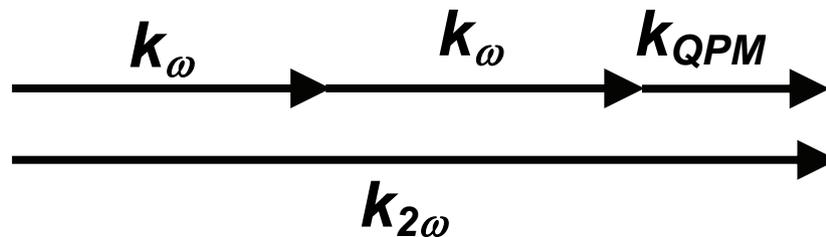


Fig.42. Schéma des vecteurs d'ondes impliqués lors de la conversion de fréquence dans un milieu avec quasi-accord de phase.

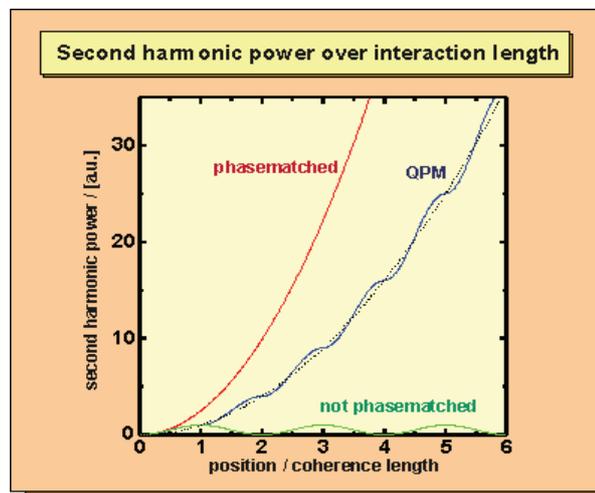


Fig.43. Dans un matériau avec accord de phase parfait, l'intensité du SH généré varie quadratiquement avec l'épaisseur du matériau non-linéaire traversé (courbe rouge). S'il n'y a pas d'accord de phase, l'intensité du faisceau doublé varie avec une période caractéristique (la longueur de cohérence), les minima correspondent aux franges d'interférence destructives entre les ondes engendrées en différents points du milieu traversé (courbe verte). Dans le cas de quasi-accord de phase (courbe bleue), la structure spécifique du matériau remet les ondes en phase, ce qui résulte en une efficacité élevée de génération de SH [109].

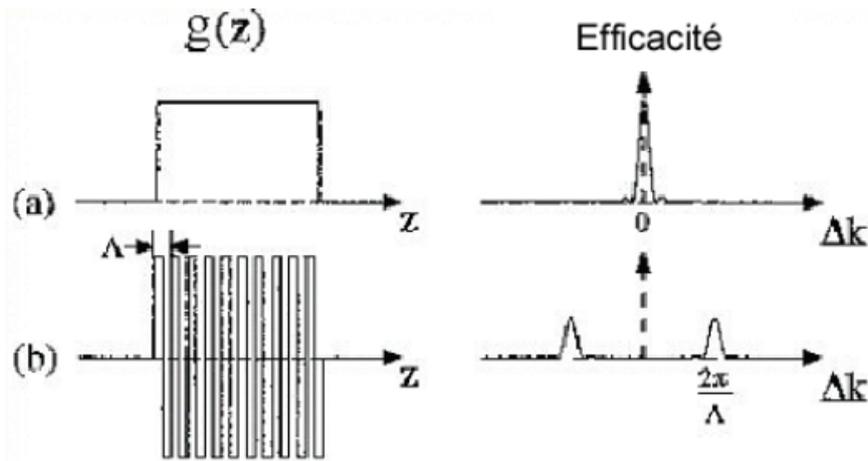


Fig.44. Modulation du coefficient non linéaire dans le milieu et efficacité de génération de second harmonique dans le cas (a) d'accord de phase parfait (le coefficient non linéaire est constant) et (b) dans le cas de quasi-accord de phase (coefficient non linéaire périodiquement modulé).

Armstrong et al. ont envisagé d'utiliser comme élément doubleur un empilement de  $2N$  lames de même épaisseur avec une orientation polaire des domaines inversée de l'une à l'autre. Ceci étant difficilement réalisable, la technique de quasi-accord de phase a longtemps attendu sa réalisation pratique, de part les difficultés liées à sa mise en œuvre.

Une grande variété de techniques permettant d'atteindre le quasi-accord de phase ont été proposées pour la réalisation de guides d'ondes planaires et canaux (modulation de la biréfringence par la température ou effet électro-optique [110,111], dispersion des modes guidés [112,113,114], utilisation de réseaux périodiques artificiels [115,116,117,118,119, 120], utilisation d'une géométrie noncolinéaire de propagation [121,122] et accord automatique par radiation de type Cerenkov [123,124], perturbation périodique d'une surface d'une couche mince [107]). Cependant, il y a peu d'études concernant le quasi-accord de phase dans les milieux polymères, ceci dû aux difficultés de fabrication par les techniques d'orientation, de guides d'ondes ayant le pas précis du réseau. Le quasi-accord de phase a finalement été réalisé dans un film mince de quartz [123], puis ensuite dans un ensemble de couches minces polymères empilées et orientées avec une direction alternée via une technique de polarisation par effet Corona [125]. L'orientation polaire a été réalisée dans le plan du film, ceci permettant de profiter d'une plus grande composante du tenseur de susceptibilité non linéaire  $\chi^{(2)}$  qui est dans le plan du film. Ainsi, le signal de second harmonique maximal est observé pour une incidence normale. Finalement, Taggi et al. ont réussi à réaliser l'inversion des domaines polaires dans un seul film mince polymère suite à une polarisation par champ électrique avec des électrodes interdigitales [126]. Néanmoins, à notre connaissance, la possibilité d'induire une orientation polaire alternée par voie purement optique n'a pas encore été réalisée auparavant.

### **II.6. Le contrôle en temps réel du processus de polarisation tout-optique**

Lors de la phase de lecture nous avons observé trois signaux en sortie du prisme. Les deux signaux réfractés  $\omega$  et  $2\omega$ , dans les mêmes directions que les faisceaux d'écriture, mais

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

également un autre signal vert plus faible que le premier. Ces deux faisceaux verts sont émis symétriquement des deux cotés du faisceau fondamental, à la sortie du prisme. Cette configuration est montrée sur la fig.45. Le signal le plus fort observé durant la période de lecture est en accord de phase transversalement et longitudinalement. Le second signal est seulement en accord de phase transversalement, ce qui explique sa plus faible intensité. Le rayon  $2\omega$  réfracté est appelé l'ordre (0). L'autre faisceau  $2\omega$  est l'ordre (-1), il correspond à la diffraction de l'ordre (0) par le réseau de  $\chi^{(2)}$  créé grâce à l'introduction du prisme. Les vecteurs d'ondes des ondes interagissant sont schématisés sur la fig.46. Le réseau de biréfringence n'est pas présent et il n'est pas à l'origine de la diffraction, contrairement au cas de l'expérience de contrôle en temps réel proposé par Churikov et al. [127]. En effet, dans les régions de la zone irradiée où les franges d'interférence des faisceaux d'écriture sont constructives, le matériau est polarisé et les molécules sont orientées de façon polaire dans la direction de la polarisation des champs incidents. Entre les deux alternances de l'orientation polaire (dites positives et négatives), le matériau polarisé uniquement partiellement (fig.40) mais possède toujours le même indice de réfraction (principalement dépendant des termes quadratiques d'excitation, voir l'équation (50)), que dans les zones polarisées. L'indice de réfraction n'est pas sensible au sens de l'orientation, mais seulement à la direction d'orientation – les zones polarisées dans le sens positif et négatif auront, quant à elles, un indice de réfraction identique. Les franges non-polarisés sont présentes avec une fréquence spatiale doublée.

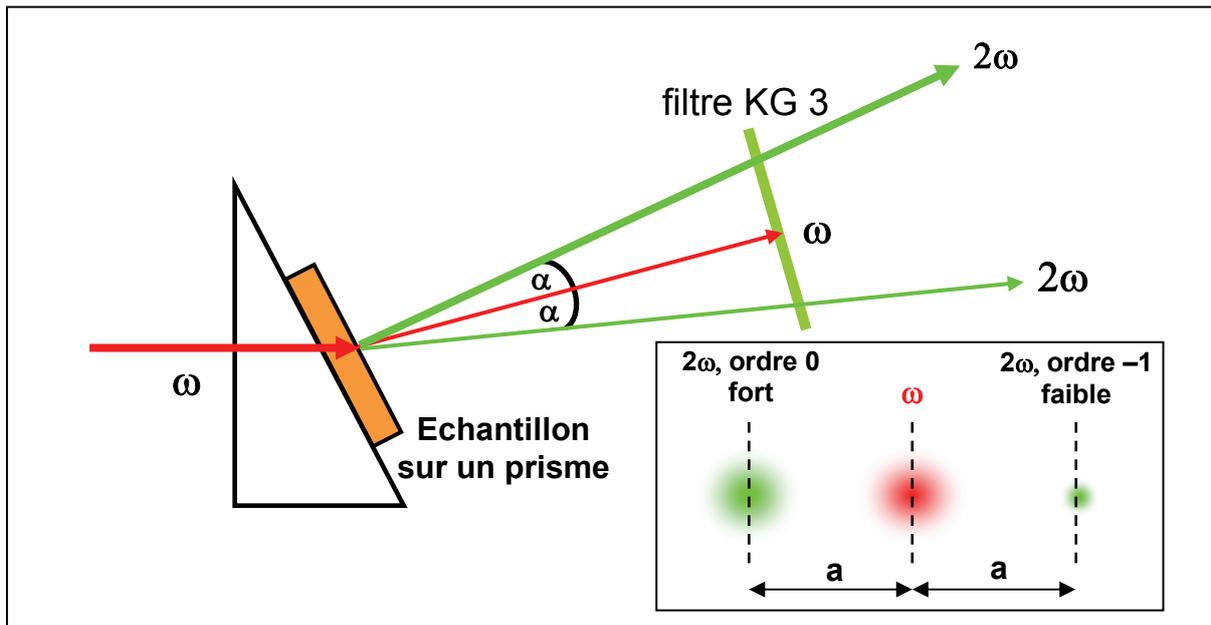


Fig.45. Configuration des faisceaux en sortie du prisme. Les tâches des faisceaux verts sont répartit symétriquement par rapport à la tâche du faisceau infrarouge.

La loi de conservation des vecteurs d'ondes donne :

$$\vec{k}_{+,2\omega} = \vec{k}_{\omega} + \vec{k}_{\omega} + \vec{K}_G = \vec{k}_{2\omega} \quad (67)$$

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

$$\vec{k}_{-,2\omega} = \vec{k}_\omega + \vec{k}_\omega - \vec{K}_G + \Delta\vec{k} \quad (68)$$

ou  $\vec{K}_G = \vec{k}_{2\omega} - 2\vec{k}_\omega$  est le vecteur d'onde du réseau,  $\vec{k}_\omega$  est le vecteur d'onde à la fréquence fondamentale,  $\vec{k}_{+,2\omega}$  est le vecteur d'onde à la fréquence second harmonique du signal de forte intensité,  $\vec{k}_{-,2\omega}$  est le vecteur d'onde à la fréquence second harmonique du signal de faible intensité et  $\Delta\vec{k} = 2\pi (n_{2\omega} - n_\omega) / \lambda_{2\omega}$  est le désaccord du vecteur d'onde du signal de faible intensité se produisant dans la direction normale à la surface de l'échantillon.

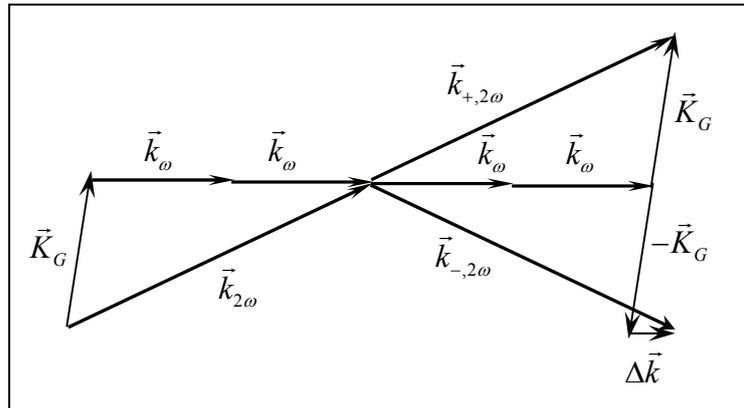


Fig.46. Schéma des vecteurs d'onde des ondes interagissant lors du processus de polarisation tout-optique dans une configuration avec un prisme.  $\vec{K}_G = \vec{k}_{2\omega} - 2\vec{k}_\omega$  est le vecteur d'onde du réseau,  $\vec{k}_\omega$  est le vecteur d'onde à la fréquence fondamentale,  $\vec{k}_{+,2\omega}$  est le vecteur d'onde à la fréquence second harmonique du signal de forte intensité,  $\vec{k}_{-,2\omega}$  est le vecteur d'onde à la fréquence second harmonique du signal de faible intensité.

Après avoir irradié un échantillon placé sur le prisme pendant 30 minutes et avoir marqué le lieu où étaient localisés les faisceaux lasers d'écriture, nous avons enlevé l'échantillon du prisme pour réaliser un processus de lecture dans la configuration classique avec incidence normale du faisceau fondamental sur l'échantillon.

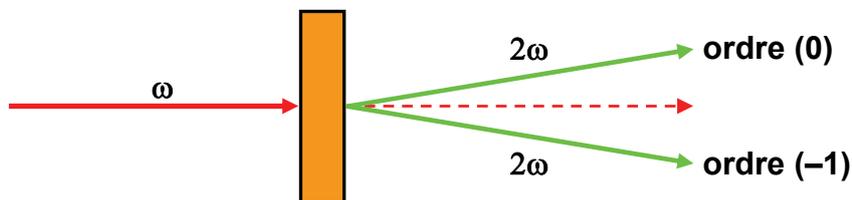


Fig.47. Phase de lecture réalisée de façon classique avec un faisceau fondamental en incidence normale sur un échantillon polarisé, dans une configuration avec un prisme.

En projetant les deux faisceaux verts sur un écran blanc on peut voir que le faisceau d'ordre (-1) est de plus faible intensité que le faisceau d'ordre (0). Cependant, la mesure de leurs intensités est très difficile étant donné que le réseau se dégrade entre la phase d'écriture avec

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

le prisme et la phase de lecture classique. L'angle ( $\theta$ ) entre les ordres (0) et (-1) est d'environ  $4^\circ$ . En reprenant la formule de diffraction par un réseau :  $d \sin \theta = \lambda_{2\omega}$  où  $d$  est le pas du réseau, on trouve un pas de réseau d'environ  $17 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à 58 paires de franges/mm. Ceci correspond à peu près au calcul des 65 franges/mm introduites par la dispersion du prisme (annexe I).

Le faible signal vert diffracté est également présent lors de la phase d'écriture, ce qui nous a permis d'envisager une étude en temps réel de la dynamique du SH généré [61]. L'intensité du faisceau de seconde harmonique d'écriture réfracté est très élevée, ce qui perturbe sérieusement la mesure de l'intensité de l'ordre (-1). Pour avoir un minimum de perturbation il faut se situer assez loin du prisme. Nous restons toujours dans la même configuration que lors de l'expérience avec prisme. Les dynamiques de génération des ordres (0) et (-1) ont d'abord été mesurées de manière classique en alternant les phases de lecture et d'écriture. Ensuite la dynamique de l'ordre (-1) a été mesurée en temps réel (voir la fig.48).

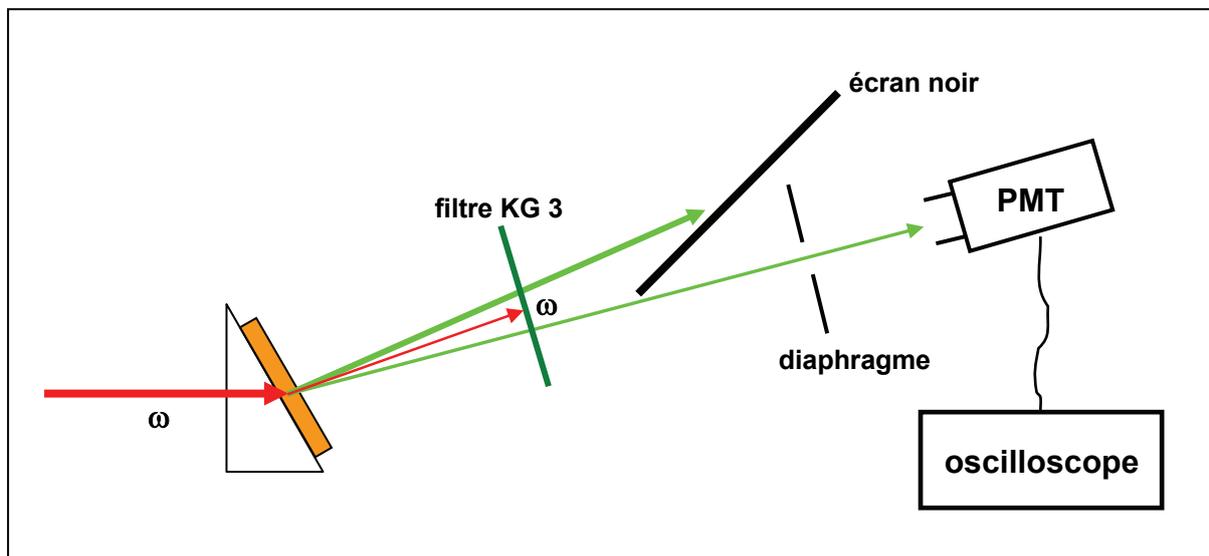


Fig.48. Montage expérimental afin de mesurer la dynamique de la génération du SH en temps réel.

Les dynamiques de croissance et décroissance de tous les signaux sont présentées dans les fig. 49 et 50. Les temps de préparation sont relativement courts, on observe une croissance initiale très rapide de la susceptibilité de  $\chi^{(2)}$  induite. Dans le cas de la dynamique testée en temps réel, les valeurs de l'intensité du signal de SH mesurés sont initialement plus élevées que celles mesurées de manière classique avec les phases d'écriture et de lecture alternées. En fait, les périodes de lecture, même si elles sont courtes, perturbent la montée de la susceptibilité d'ordre deux. Ceci est dû au fait que le faisceau de lecture à la fréquence fondamentale, intense, efface la susceptibilité de  $\chi^{(2)}$  induite, cela en la sondant. Ensuite, dès que le niveau de  $\chi^{(2)}$  est non négligeable, cet écart en valeurs observées dans les deux cas (dynamique classique et en temps réel) disparaît et on observe une saturation d'intensité du signal généré.

La génération de second harmonique dans les verres et fibres de silicium a été étudiée par des groupes différents [39,128,129,130]. Pour vérifier que le signal observé et enregistré par le photomultiplicateur correspond à la génération de SH dans le film polymère, nous avons effectué l'irradiation du prisme pendant 2 heures avec deux faisceaux d'écriture. Ensuite nous

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

avons placé un filtre rouge (RG 630 Schott) devant le prisme. Il permet de couper le faisceau  $2\omega$  d'écriture. Seul le faisceau fondamental est alors incident sur le prisme. Aucun signal n'a été observé et on en a conclu que l'on détecte bien le SH généré par le film de DR1-MMA 35/65.

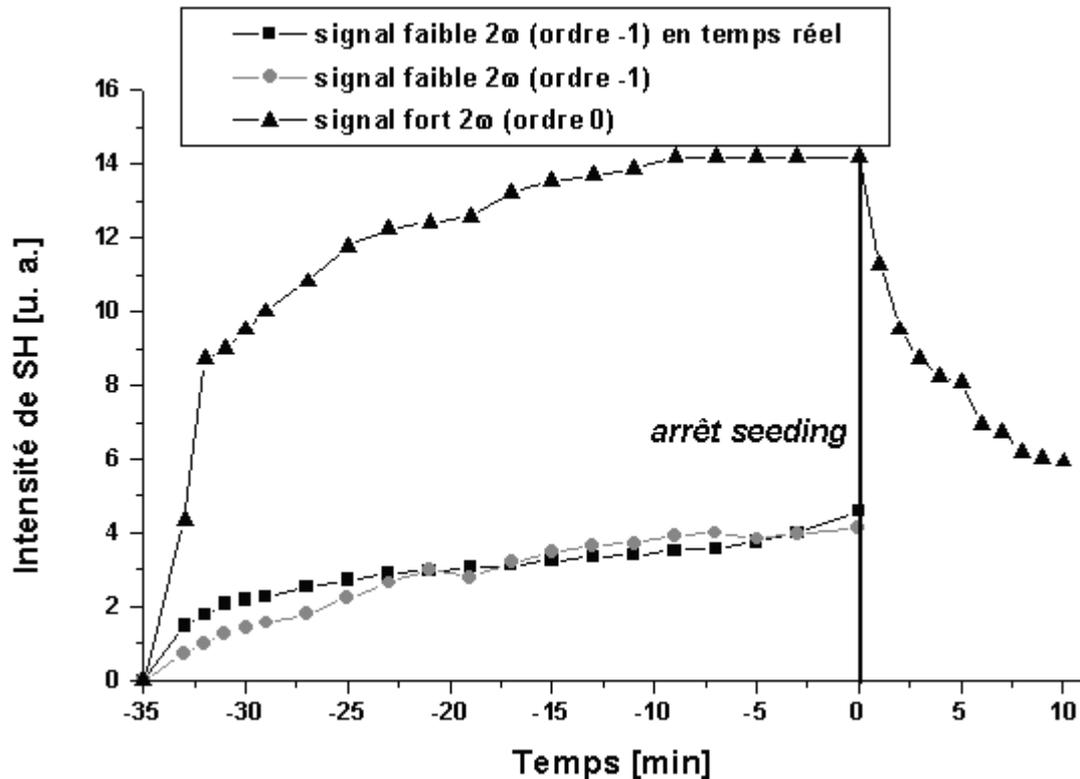


Fig.49. Suivis temporels des dynamiques de croissance des différents signaux de SH observés à la sortie du prisme. La phase d'écriture a été interrompue au bout de 35 minutes. Les points de mesures en triangles et cercles correspondent aux mesures de la dynamique réalisées de façon classique, c'est à dire avec des phases d'écriture et de lecture alternées. Ils représentent respectivement l'ordre (0) et l'ordre (-1). Après l'arrêt du processus de polarisation, l'échantillon se trouve irradié par le faisceau de lecture à la fréquence fondamentale. Les carrés correspondent à la mesure de la dynamique de croissance de l'ordre -1, en temps réel. L'échantillon est un film de copolymère DR1-MMA 35/65, d'épaisseur 470 nm.

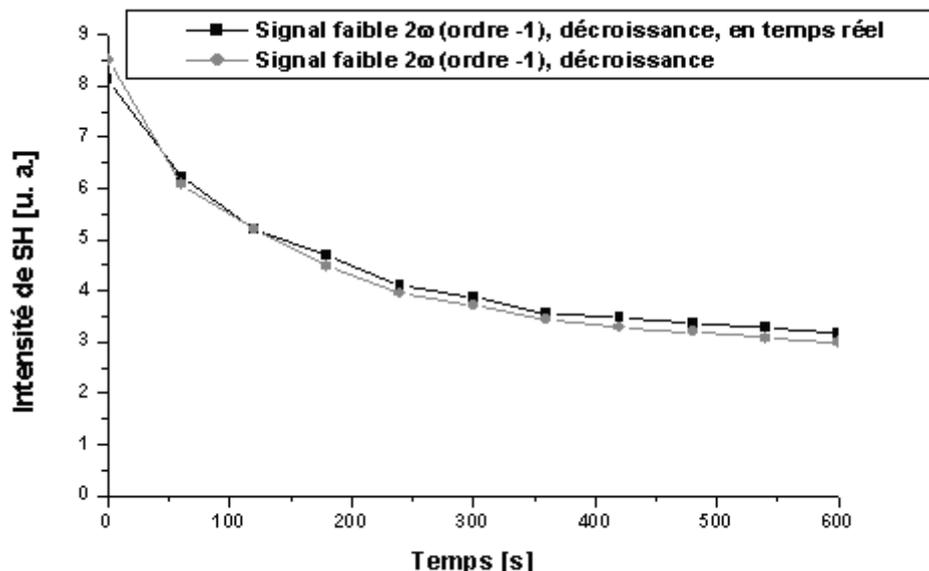


Fig.50. Dépolarisation de l'orientation induite par irradiation à la fréquence fondamentale, dans le cas du faisceau vert correspondant à l'ordre  $-1$ , et dans le cas de croissance testée en temps réel et de croissance testée de manière classique (les périodes d'écriture et de lecture alternés). Les faisceaux ont été fortement focalisés sur l'échantillon placé sur le prisme. Au temps zéro la phase d'écriture a été arrêtée.

### II.6.1. Ajustement théorique des paramètres des dynamiques classiques et de temps réel

#### II.6.1.a. La dynamique de croissance

Pour pouvoir faire du diagnostic de génération du signal de second harmonique en temps réel, il est nécessaire de faire un ajustement de toutes les courbes de croissance et décroissance. Nous allons ajuster les courbes de croissance avec une fonction exponentielle étendue du type

:  $y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c \right]^2$  (fig.51). Le paramètre  $a$  est proportionnel à  $(\chi_{sat}^{(2)})^2$ ,  $b$  est une

constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance, et  $c$  est un paramètre dont la valeur est comprise entre 0 et 1 (la distribution existant sur les temps caractéristiques de croissance est d'autant plus importante que cette valeur est différente de 1 – cela est directement lié à la distribution des volumes libres au sein de la matrice polymère).

. Pour pouvoir comparer le signal lu en temps réel avec le signal fort mesuré (totalement accordé en phase) de manière classique, il doit exister un facteur de proportionnalité  $k$  entre eux :  $SH_{lu} = k \times SH_{réel}$ . Le paramètre de temps caractéristique ( $b$ ) doit aussi être le même. Les résultats des ajustements théoriques des courbes d'intensités de SH générées de la fig.51 sont donnés dans le tableau 3.

Pour notre expérience (voir fig.49), nous constatons que la variation de la dynamique est bien respectée (obtention d'un facteur 4 à partir des ajustements théoriques entre la valeur de l'intensité à saturation du signal fort à  $2\omega$  et du signal faible à  $2\omega$  en temps réel). Les

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

caractéristiques de temps ( $b$ ) sont à peu près similaires, ce qui nous permet de réaliser non seulement un diagnostic qualitatif, mais aussi quantitatif.

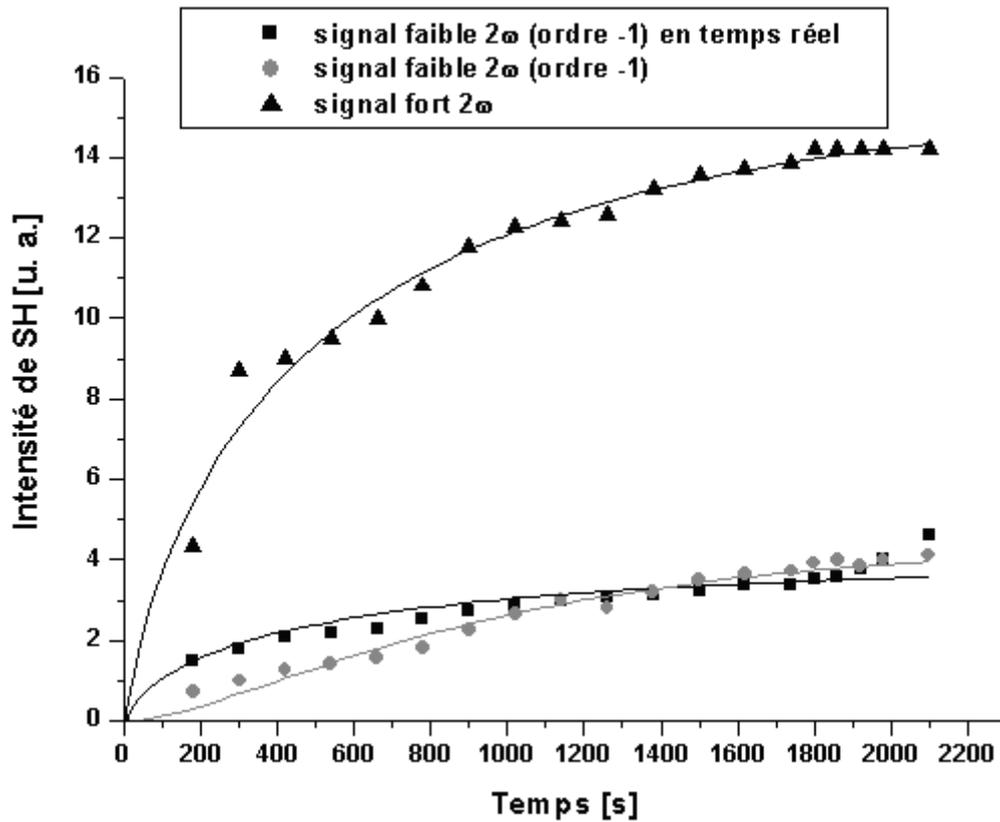


Fig.51. Ajustement théorique des mesures de dynamique pour une irradiation de l'échantillon de DR1-MMA 35/65 (470 nm épais) pendant 35 minutes. Les mesures des dynamiques des deux ordres ont été d'abord effectuées de manière classique : les triangles et cercles sont les mesures effectuées pour l'ordre (0) et (-1), respectivement ; les carrés représentent les valeurs obtenues en temps réel pour l'ordre (-1). Les courbes en continu correspondent à un ajustement théorique des données expérimentales.

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0)	Signal faible $2\omega$ (ordre -1)	Signal faible $2\omega$ en temps réel (ordre -1)
$a$	$16,0159 \pm 0,83261$	$4,44397 \pm 0,64567$	$4,11757 \pm 0,58809$
$b$ [s]	$237,33325 \pm 18,93858$	$656,80127 \pm 47,97246$	$220,62301 \pm 16,6628$
$c$	$0,49264 \pm 0,04966$	$0,90518 \pm 0,09381$	$0,43893 \pm 0,15643$

Tab.3. Paramètres simulés à partir de l'équation théorique des courbes de croissance. Le paramètre  $a$  correspond à  $(\chi_{sat}^{(2)})^2$ ,  $b$  est une constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance, et  $c$  est un paramètre indiquant la distribution des temps caractéristiques de croissance ( $0 < c \leq 1$ ).

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

---

Il apparaît que les courbes théoriques obtenues permettent de reproduire globalement les résultats observés expérimentalement. Les valeurs obtenues à partir des simulations théoriques montrent que la dynamique de croissance du signal fort vert (ordre 0) observé à la sortie du prisme peut être testée par le suivi en temps réel du signal faible vert (ordre -1). L'ajustement théorique de ce dernier donne un bon aperçu des valeurs  $a$  et  $b$  pour un signal fort (voir le tableau 3). Ceci n'est pas le cas pour le signal faible testé de façon classique, avec les phases d'écriture et de lecture alternées.

Un facteur 4 est observé entre les valeurs de l'intensité du signal de SH à saturation ( $a$ ) pour le faisceau vert fort (ordre 0) et le faisceau faible (ordre -1 suivi en temps réel). Les constantes de temps caractéristiques ( $b$ ) pour le faisceau fort (ordre 0) et faible (ordre -1 en temps réel) sont aussi très proches les unes des autres. La constante  $b$  correspond à la durée nécessaire pour atteindre le niveau de saturation du signal de SH. Dans le cas du faisceau faible (ordre -1) testé classiquement, la montée de susceptibilité  $\chi^{(2)}$  est perturbée pendant les périodes de lecture lors de la phase d'écriture (le faisceau de lecture qui sonde le  $\chi^{(2)}$  photoinduit l'efface partiellement), contrairement à la dynamique suivie en temps réel. Ainsi, une période de temps plus longue est nécessaire pour atteindre la saturation de  $\chi^{(2)}$ . On peut aussi conclure que la valeur théorique de  $b$  obtenue pour le signal fort vert (ordre 0), très proche de celle obtenue pour le signal faible (ordre -1, en temps réel), suggère que l'effet d'effacement pendant les périodes de lecture (dynamique testée classiquement) soit beaucoup moins prononcé pour ce faisceau, en raison de son intensité assez élevée.

### II.6.1.b. Dynamique de relaxation photoinduite

La fig.52 montre l'évolution du signal de SH généré après arrêt du processus de polarisation dans le cas où l'échantillon se trouve en permanence soumis au faisceau d'écriture à la fréquence fondamentale  $\omega$  seul. Comme on peut le remarquer, après l'arrêt de la phase de préparation (seeding), on observe deux types de relaxation de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  photoinduite : une première décroissance extrêmement rapide apparaît dans les quelques secondes suivant l'arrêt. Ensuite, une deuxième décroissance apparaît, beaucoup plus lente. Différentes interprétations peuvent être proposées pour expliquer la présence de deux types de dynamique temporelle : comme l'hyperpolarisabilité moléculaire  $\beta$  du DR1 est différente pour les isomères *trans* et *cis* [15], on peut supposer que le signal résulte en fait de ces deux contributions : la première décroissance contient une contribution qui correspond au temps de vie de l'isomère *cis* (créée via une réaction photoinduite *trans-cis* lors de la phase de préparation) qui revient à sa forme *trans* sans aucune orientation, et la deuxième, due à l'orientation nette photoinduite [131, 132]. La première décroissance est une réaction activée thermiquement. La deuxième dépend quant à elle de la rigidité de la matrice polymère, du taux de répétition du laser, de la présence (ou non) d'une liaison covalente entre les molécules et la matrice, de la distribution des volumes libres autour des molécules, etc.

Il a été démontré qu'on peut ajuster les courbes théoriques de la décroissance photoinduite avec une fonction biexponentielle de type Williams-Watt [133] donnée par [134] :

$$y(t) = A \cdot \exp(-t/t_1) + B \cdot \exp(-t/t_2) \quad (69)$$

où  $y(t)$  est la valeur normalisée de  $\chi^{(2)}$  au point  $t$  après l'arrêt de la phase d'écriture :  $y(t) = \frac{|\chi^{(2)}(t)|}{|\chi_{\max}^{(2)}|}$ . Le premier terme exponentiel décrit la décroissance rapide dont  $t_1$  est le

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

temps caractéristique de relaxation. Le deuxième terme décrit la partie lente de la décroissance caractérisée par le temps de relaxation  $t_2$ .  $A$  et  $B$  sont les contributions à la valeur du  $\chi^{(2)}$  à saturation ( $y$  au temps zéro).  $A + B = 1$ . Les paramètres ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $A$ ,  $B$ ) obtenus dans la procédure d'ajustement théorique sont résumés dans le tableau 4.

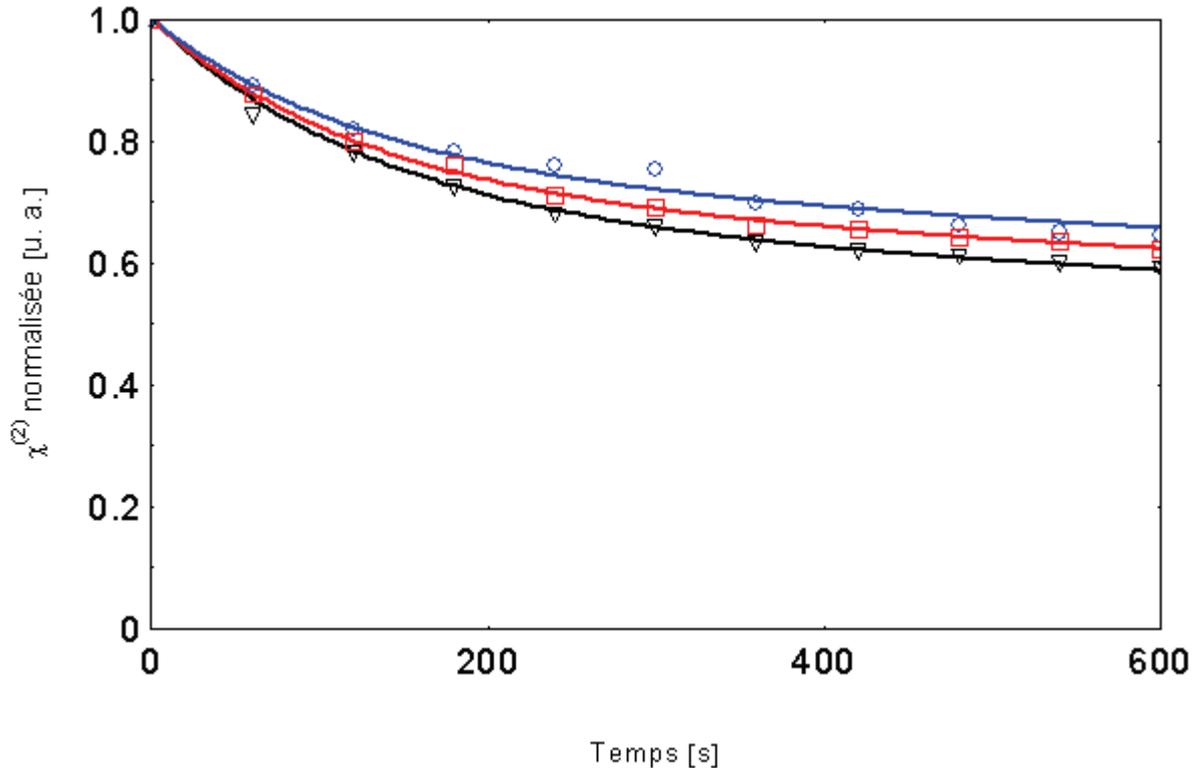


Fig.52. Dépolarisation de l'orientation induite par irradiation à fréquence fondamentale  $\omega$ . Les triangles noirs et les cercles bleus correspondent respectivement à la décroissance (la dynamique était mesurée de façon classique avant arrêt du seeding) du signal vert fort et du signal faible vert. Les carrés rouges correspondent à la décroissance du signal faible vert (la dynamique temporelle était mesurée en temps réel avant l'arrêt de la préparation). Les courbes en continu correspondent à un ajustement des données expérimentales utilisant l'équation (69). L'échantillon est un film de copolymère DR1-MMA 35/65, d'épaisseur 470 nm.

Paramètre	Signal fort $2\omega$	Signal faible $2\omega$ en temps réel	Signal faible $2\omega$
$A$	0,26	0,29	0,33
$t_1$ [s]	147	128	135
$B$	0,74	0,71	0,67
$t_2$ [s]	4235	4830,94	4780,34

Tab.4. Paramètres d'ajustement théorique de l'équation (69) des courbes de décroissance du signal de SH généré sous une irradiation continue à la fréquence fondamentale, pour les signaux verts observés. La mention "en temps réel" signifie que pour ce signal, la dynamique de croissance a été testée en temps réel.

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

La valeur de constante  $t_1$  peut être attribuée à la réaction thermique *cis-trans* ; cette valeur varie selon le système polymère, de quelques secondes à quelques minutes [82,134]. La constante  $t_2$  correspond à la diffusion orientationnelle de l'isomère *trans* dans la matrice. La valeur du paramètre  $B$  montre que cette diffusion est aussi à l'origine de la dépolarisation photoinduite.

Les valeurs obtenues après l'ajustement des courbes expérimentales permettent de conclure que les dynamiques de décroissance photoinduite pour tous les signaux ont des constantes temporelles rapides ( $t_1$ ) et lentes ( $t_2$ ) très proches. Ceci permet de tester une seule de ces dynamiques et de déduire ensuite la nature ainsi que les paramètres caractéristiques des autres dynamiques.

Nous avons aussi étudié l'influence des configurations de polarisation des faisceaux d'écriture sur l'efficacité du processus de polarisation tout-optique avec un échantillon placé sur un prisme. Les faisceaux d'écriture sont polarisés linéairement selon l'axe  $y$  (polarisation  $p$ , par rapport aux franges d'interférence dans le plan d'échantillon) et après, selon l'axe  $x$  (polarisation  $s$ ). Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés dans la fig.53.

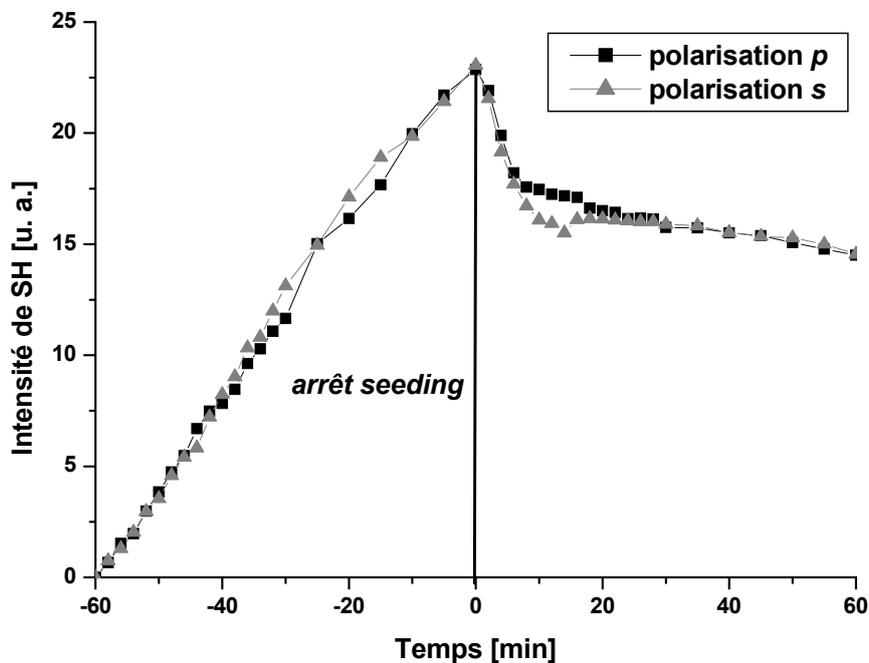


Fig.53. Influence de la configuration des polarisations des faisceaux d'écriture sur l'intensité du signal de SH généré dans une couche mince de DR1-MMA 35/65, de 250 nm d'épaisseur. La polarisation  $p$  correspond à une direction de polarisation linéaire des faisceaux d'écriture selon l'axe  $y$ , la polarisation  $s$ , à une direction selon l'axe  $x$  (voir la fig.54). Au temps zéro, la phase d'écriture a été interrompue.

On observe que les deux configurations des polarisations linéaires des faisceaux d'écriture donnent les mêmes efficacités de polarisation tout-optique. On peut donc considérer que la configuration de la polarisation n'a pas d'influence sur la valeur de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite. Dans la suite de nos expériences, nous allons rester dans la configuration  $p$  de polarisation des faisceaux d'écriture.

Les faisceaux d'écriture à fréquence  $\omega$  et  $2\omega$  sont polarisés dans la direction horizontale (direction  $y$ ). Le processus d'orientation tout-optique est arrêté dès que la susceptibilité  $\chi^{(2)}$

## II. GENERATION DE SECOND HARMONIQUE INDUITE OPTIQUEMENT

atteint sa valeur de saturation. L'étude sur la symétrie de la susceptibilité induite est réalisée une quinzaine de minutes après que la phase d'écriture ait été interrompue. On évite ainsi la relaxation rapide de la susceptibilité qui apparaît juste quelques minutes après arrêt du seeding. De cette façon, on peut estimer avec une bonne approximation, que la relaxation de la susceptibilité entre chaque mesure est négligeable. La fig.54 montre la configuration du montage expérimental et la fig.55 la dépendance de l'intensité du signal de second harmonique généré en fonction de la polarisation du faisceau de lecture à la fréquence fondamentale.

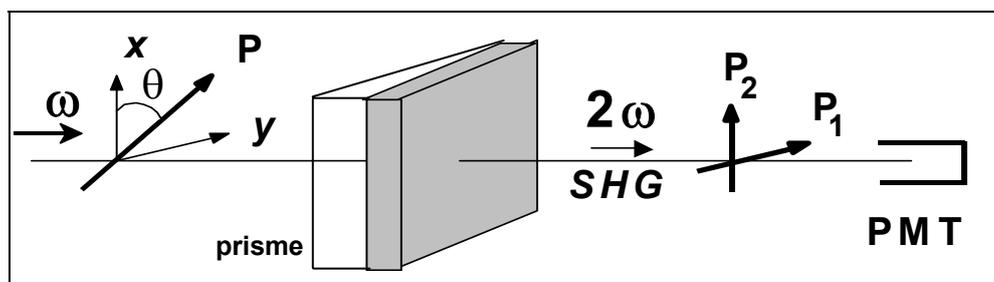


Fig.54. Etude du signal de SH généré dans la direction parallèle ( $y$ ) et perpendiculaire ( $x$ ) à la direction de polarisation des faisceaux d'écriture (selon l'axe  $y$ ). L'échantillon est placé sur un prisme.

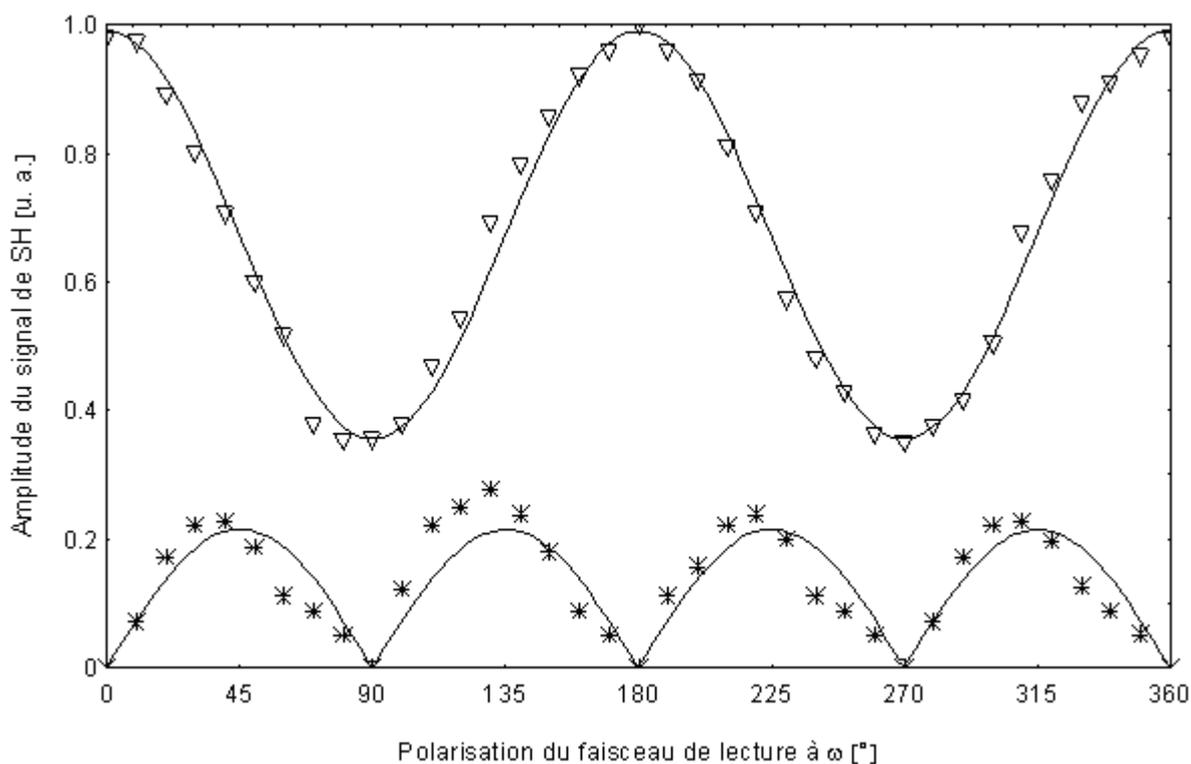


Fig.55. Amplitude du signal de SH (définie comme la racine carrée de l'intensité du signal de SH) en fonction de l'angle  $\theta$  de polarisation du faisceau de lecture. Les triangles correspondent au signal généré dans la direction parallèle à la direction de polarisation des faisceaux d'écriture (direction  $y$ , polariseur  $P_1$ ) ; les étoiles correspondent au signal généré dans la direction perpendiculaire (direction  $x$ , polariseur  $P_2$ ). L'échantillon est un copolymère de DR1-MMA 35/65 d'épaisseur 250 nm, placé sur un prisme et polarisé dans les conditions optimales. Les courbes continues correspondent aux ajustements théoriques obtenus à partir des équations (46-a) et (46-b).

Comme il est présenté sur la fig.55, les mesures expérimentales sont en bon accord avec les ajustements théoriques déduits de l'équation (56). On peut ainsi déduire :

$$\chi_{yxx}^{(2)} \approx \chi_{xyx}^{(2)} \approx \frac{\chi_{yyy}^{(2)}}{3}.$$

Les composantes du tenseur de  $\chi^{(2)}$  ont été modifiées pour correspondre à la configuration expérimentale – les indices  $x$  ont été changés en  $y$  et inversement, ceci puisque les faisceaux d'écriture sont polarisés selon l'axe  $y$ . L'équation (46–b) n'a pas de discontinuité dans sa dérivée et sur la fig.55 c'est la valeur absolue qu'on présente du fait de l'intensité.

### II.7. Conclusions

Nous avons réalisé une nouvelle configuration de technique de polarisation tout-optique. L'insertion d'un prisme sur lequel est fixé l'échantillon, et donc placé dans le chemin optique des champs orientateurs, permet de se libérer de l'influence du paramètre de déphasage entre les faisceaux d'écriture sur l'efficacité du processus de génération de second harmonique.

Cette nouvelle configuration permet d'induire dans une couche mince un réseau de  $\chi^{(2)}$  de période modulable, ce qui n'a jamais été réalisé auparavant en polarisation tout-optique. Pour cela, il suffit soit de changer le prisme pour avoir une autre dispersion d'indice et donc une autre périodicité, soit d'utiliser d'autres longueurs d'ondes lors de la phase d'écriture. Une autre solution est aussi de changer un prisme pour un autre avec un angle différent. Le pas du réseau n'est pas le même de celui créé via la méthode classique. Dans la configuration traditionnelle, sans prisme, la périodicité est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence (1,7  $\mu\text{m}$ ) et l'accord de phase dû au réseau est obtenu dans la direction longitudinale des faisceaux d'écriture. Avec la nouvelle méthode utilisée, la périodicité est d'environ 17  $\mu\text{m}$ . Cependant, le réseau est cette fois orienté dans la direction transversale, car suivant la direction longitudinale, les molécules sont toutes dans le même sens, l'épaisseur de l'échantillon étant en effet légèrement inférieure à une demi-longueur de cohérence.

De ce fait, des structures guides d'onde pour le doublage de fréquence peuvent ainsi être réalisées à partir de ces couches minces de polymère orientées en utilisant la configuration avec prisme. La périodicité ( $\Lambda$ ) de cette structure est accordable ce qui permet d'obtenir des réseaux de pas variables afin de réaliser un accord de phase optimal pour la génération de SH à la fréquence fondamentale utilisée.

Nous avons constaté que la configuration  $s$  et  $p$  des polarisations linéaires des faisceaux d'écriture donne la même efficacité de processus de polarisation tout-optique. Les études d'amplitude du signal de SH généré en fonction de l'angle de polarisation du faisceau de lecture nous ont permis de conclure que la nouvelle configuration du montage expérimental (avec un prisme) n'influence pas la symétrie de la susceptibilité photoinduite  $\chi^{(2)}$ .

## **Chapitre III**

### **Orientation polaire photo-induite dans différents systèmes polymériques**

***III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES  
POLYMERIQUES***

---

### **III. Orientation polaire photo-induite dans différents systèmes polymériques**

#### **III.1. Cas du système avec haute $T_g$**

D'une manière générale, l'orientation induite (par voie électrique ou optique) des molécules actives est d'autant plus stable que la température de transition vitreuse  $T_g$  est élevée. Comme le coefficient  $\chi_{zzz}^{(2)}$  est proportionnel à la concentration de molécules actives dans le polymère (voir l'équation (22-a) et (22-b)), on a intérêt à augmenter au maximum cette concentration. Cependant, cela peut donner lieu à des problèmes de solubilité. Il faut aussi trouver un compromis entre l'efficacité d'orientation et l'absorption. Une méthode qui permet de contourner cette difficulté est le greffage des molécules actives sur la chaîne polymérique (on peut même synthétiser des polymères ne comprenant que des molécules actives, le taux de greffage s'élevant à 100 %). Dans le but d'applications dans le domaine des circuits optoélectroniques intégrés, nous avons testé un système polymère à chaînes latérales – un azo-cyano-sulfométhyl (CNMS), chromophore greffé sur la matrice de polyuréthane dont la structure chimique est présentée sur la fig.56. Ce composé a été synthétisé par l'équipe du Prof. Kwang-Sup Lee de l'université de Hannam, en Corée. Les quatre étapes de la synthèse de ce composé sont présentées sur la fig.57. La température de transition vitreuse a été estimée via une technique de calorimétrie différentielle à balayage (ang. Differential Scanning Calorimetry, DSC), sur un appareil Perkin-Elmer DSC4, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, sous azote (pour la mesure de  $T_g$ ). Le spectre obtenu est donné sur la fig.58. La température de transition vitreuse est égale à environ 161°C. La résistance du matériau à la montée en température a aussi été étudiée : ce polymère résiste très bien jusqu'à 255°C (voir la fig.59), c'est à dire la température de sa décomposition initiale. Cela rend ce matériau particulièrement intéressant pour son application potentielle en optoélectronique. En effet, les circuits intégrés électro-optiques sont susceptibles de fonctionner à une température élevée (+ 80°C et plus). Ce polymère est difficilement soluble et seul le diméthylsulfoxyde (DMSO, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OS) a permis de le solubiliser. Les échantillons ont été déposés par dépôt (casting) de la solution (casting) sur un substrat de verre chauffé jusqu'à une température de 200°C. Cette température assure l'élimination rapide du solvant dont la température d'ébullition est de 189°C. On obtient alors des couches minces d'une bonne qualité optique.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

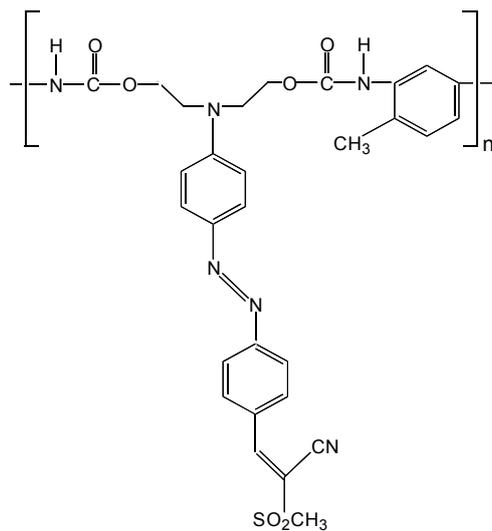


Fig.56. Représentation schématique du polymère polyuréthane greffé avec le ligand de l'azo-cyano-sulphométhyle (PU-CNMS).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

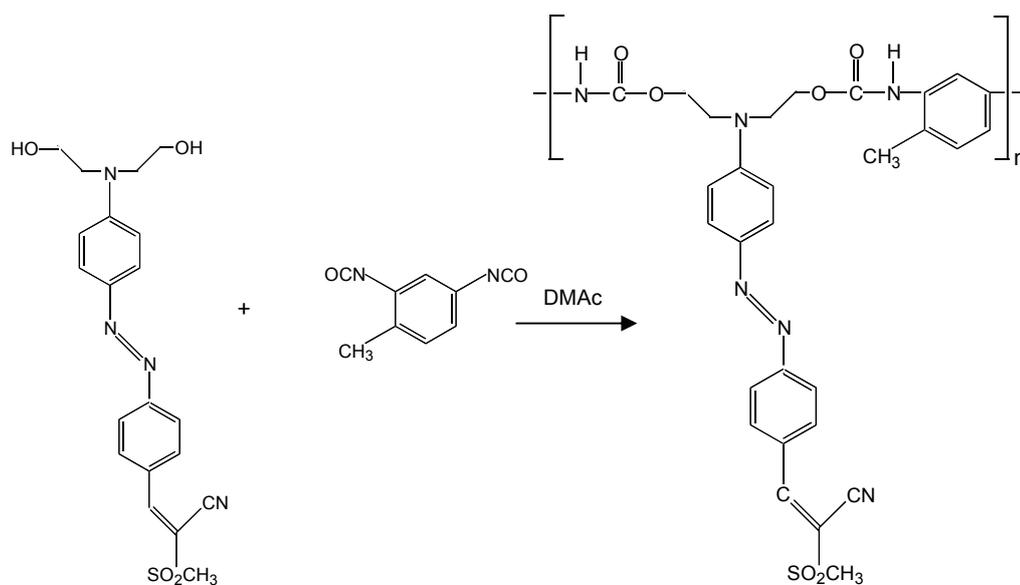
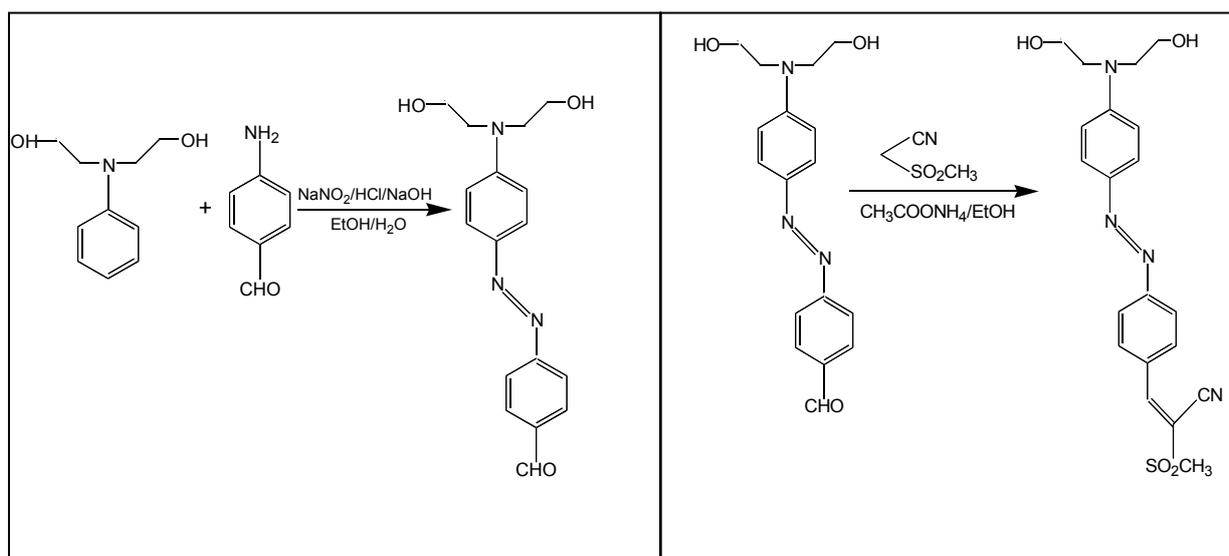


Fig.57. Schéma de la synthèse du polymère PU-CNMS.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

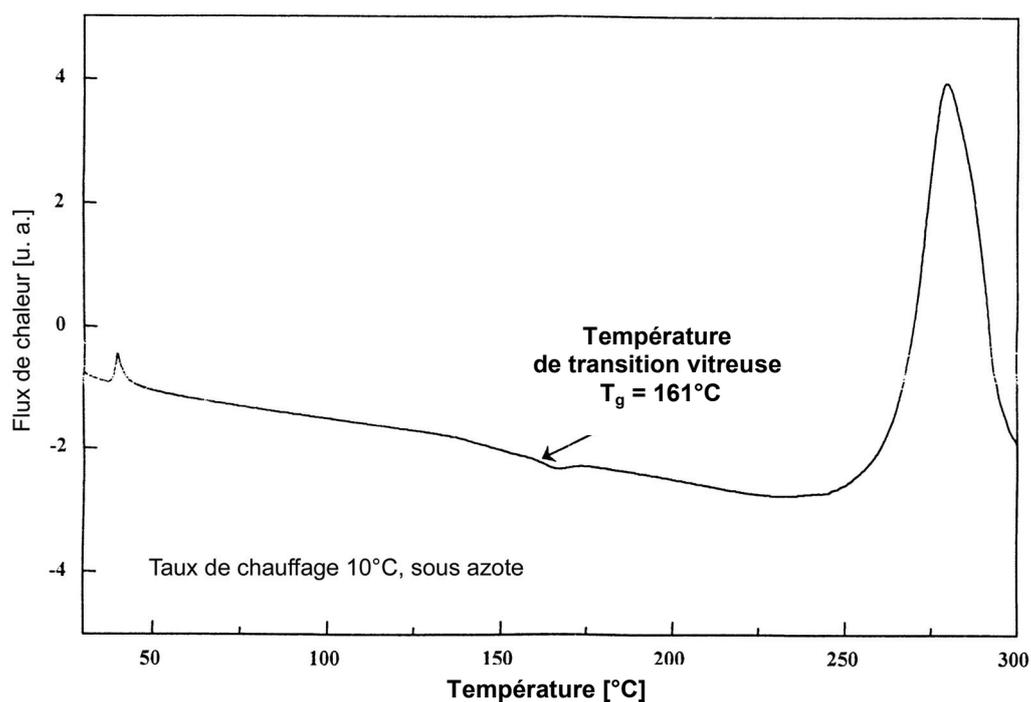


Fig.58. Thermogramme du polymère PU-CNMS. La température de transition vitreuse est égale à 161°C.

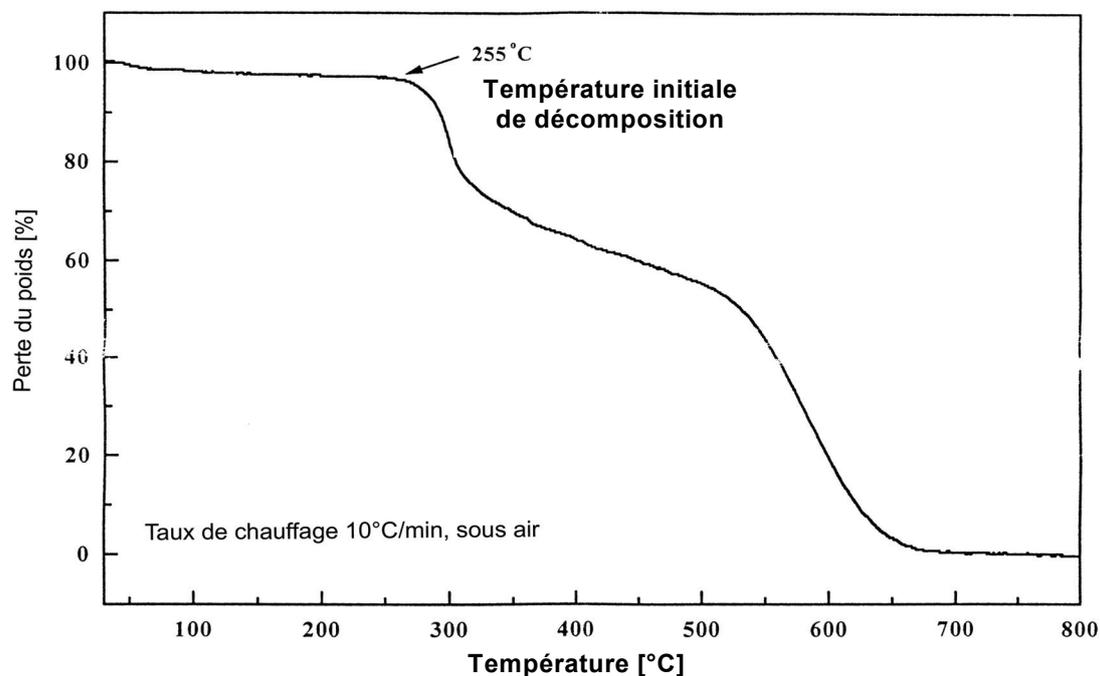


Fig.59. Etude de la stabilité thermique du polymère PU-CNMS. Le polymère commence à se décomposer à 255°C.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

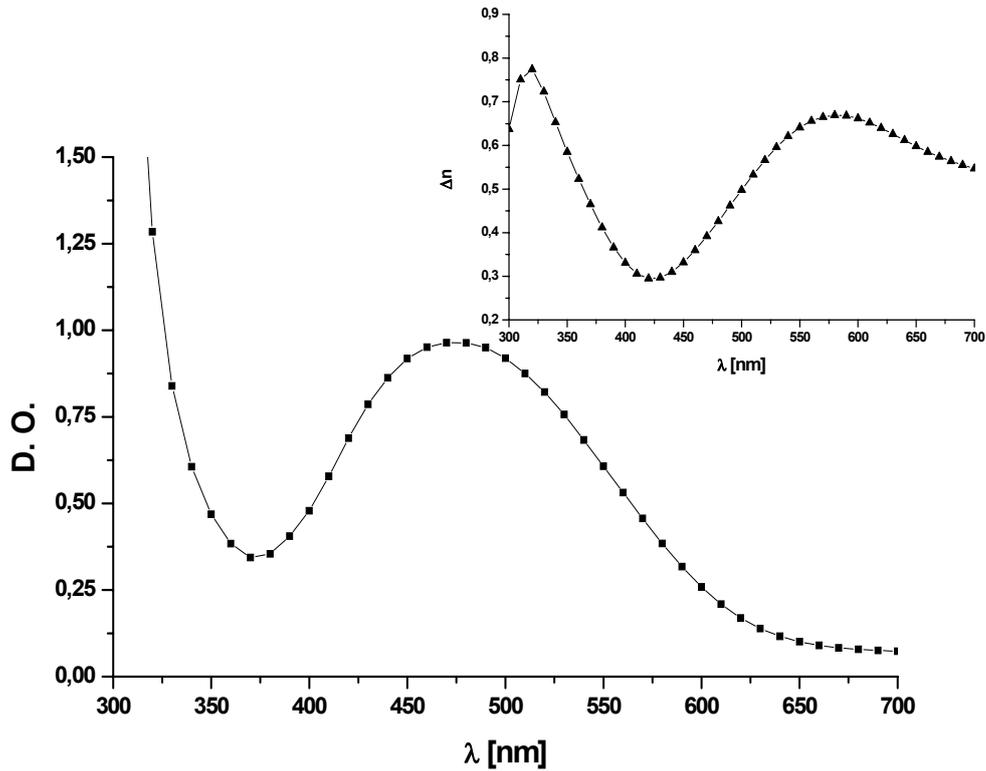


Fig.60. Spectre d'absorption de PU-CNMS,  $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$  (D. O. = 0,964). La densité optique à 532 nm est égale à 0,68. La courbe donnée en insertion montre la contribution des chromophores à l'indice de réfraction (ce dernier est obtenu à partir du spectre d'absorption, en utilisant les relations de Kramers-Krönig).

A titre d'échantillons de référence, nous avons utilisé des couches minces de DR1-MMA 35/65, de 470 nm d'épaisseur (D. O. à 532 nm égale à 1,17).

Le spectre d'absorption d'un film de PU-CNMS de 180 nm d'épaisseur est présenté sur la fig.60. Le maximum d'absorption se situe à 470 nm (D. O. = 0,964), la densité optique à 532 nm est égale à 0,75. Dans la bande d'absorption, la contribution des chromophores à l'indice de réfraction a été extrapolée à partir du spectre d'absorption, par les formules de Kramers-Kronig (voir annexe II). La courbe reportée en insertion de la fig.60 donne la variation de l'indice par rapport à sa valeur hors absorption. A la fréquence de seconde harmonique on peut déduire  $\Delta n = 0,596$ . La longueur de cohérence est d'environ 0,892  $\mu\text{m}$ .

De même que dans le cas de la polarisation permanente du DR1, l'efficacité du processus d'enregistrement de la susceptibilité de second ordre  $\chi^{(2)}$  dépend fortement de la phase relative  $\Delta\Phi$  entre les faisceaux  $\omega$  et  $2\omega$  lors de la phase d'écriture. Nous avons donc testé comme dans le cas du DR1-MMA 35/65, l'influence de la phase relative  $\Delta\Phi$  sur la valeur de l'amplitude du signal de SH généré : l'utilisation du prisme entraîne bien un signal de SH généré quasi-constant en fonction du déphasage entre les faisceaux d'écriture.

**III.1.1. Dynamique de croissance**

L'orientation polaire est photoinduite par des faisceaux polarisés linéairement. Les intensités relatives des faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$  sont optimisées pour le DR1-MMA 35/65 et n'ont pas été réajustées pour chaque nouveau matériau polymère testé.

Nous allons ajuster les courbes de croissance de l'intensité du signal de SH généré avec une fonction exponentielle étendue du type :  $y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c \right]^2$ . Le paramètre  $a$  est proportionnel à  $(\chi_{sat}^{(2)})^2$ ,  $b$  est une constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance, et  $c$  est un paramètre qui caractérise la distribution des temps caractéristiques de croissance. Les résultats des ajustements théoriques des valeurs expérimentales d'intensités de SH généré sont représentés sur la fig.61 et les coefficients caractéristiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont résumés dans le tableau 5. La valeur du paramètre  $a$  est plus élevée pour l'échantillon étalon de DR1-MMA 35/65 : ceci est dû à son épaisseur plus élevée par rapport au polymère PU-CNMS. Le signal de SH est proportionnel à l'épaisseur (voir l'équation (49)) quand cette dernière est inférieure à une demi-longueur de cohérence (le matériau est accordé en phase). L'ajustement théorique des courbes de croissance nous a permis de constater que le niveau de saturation du signal de SH généré est plus rapidement atteint dans le cas du polymère PU-CNMS. La montée du signal est extrêmement rapide, la saturation est immédiate et le signal ne monte presque plus une fois le plateau atteint.

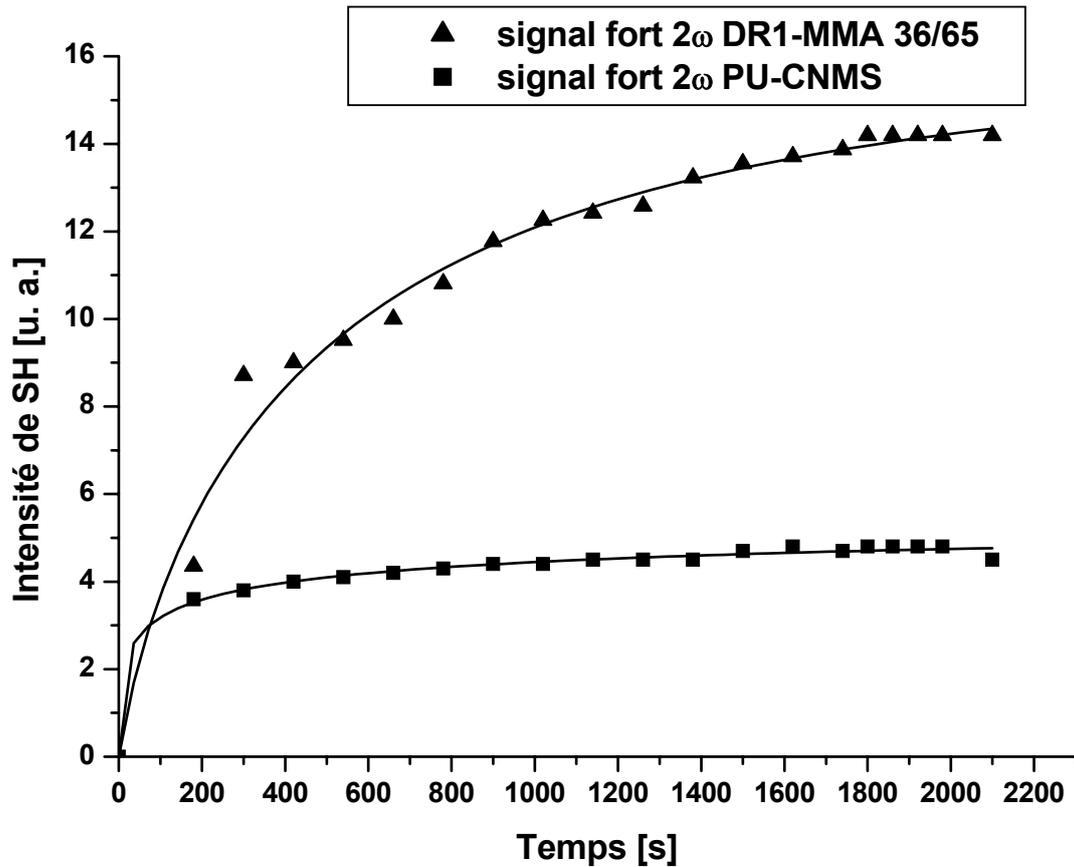


Fig.61. Suivi temporel de la croissance du signal vert fort dans des films de DR1-MMA 35/65 (470 nm d'épaisseur, triangles), et de PU-CNMS (180 nm, carrés). Les courbes continues correspondent aux ajustements théoriques des valeurs expérimentales, en utilisant l'équation  $y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-x/b\right)^c \right]^2$ .

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) DR1-MMA 35/65	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) PU-CNMS
$a$	$16,0159 \pm 0,83261$	$5,53259 \pm 2,72998$
$b$ [s]	$237,33325 \pm 18,93858$	$17,53048 \pm 15,79795$
$c$	$0,49264 \pm 0,04966$	$0,20228 \pm 0,25342$

Tab.5. Résultats des ajustements théoriques des valeurs d'intensité de SH générés dans des couches minces de DR1-MMA 35/65 et PU-CNMS ;  $a$  est proportionnel à  $(\chi_{sat}^{(2)})^2$ ,  $b$  est le temps caractéristique de croissance, et  $c$  est un paramètre indiquant la distribution des temps caractéristiques de croissance ( $0 < c \leq 1$ ).

Pour pouvoir étudier plus précisément la dynamique temporelle d'orientation tout-optique du polymère PU-CNMS et plus particulièrement celle du signal faible en temps réel, il nous a

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

fallu trouver le moyen d'obtenir une intensité plus importante de ce signal. Pour cela, nous avons fortement focalisé les faisceaux d'écriture sur l'échantillon lui même placé sur un prisme (le diamètre est passé de 3 mm à 1 mm, tout en gardant les mêmes intensités). Ceci nous a permis d'augmenter les densités de puissances, qui sont déterminantes pour l'efficacité d'orientation tout-optique. Les résultats obtenus dans le cas de deux signaux verts observés à la sortie du prisme sont présentés sur la fig.62. Le suivi temporel a été effectué de façon classique, avec des phases d'écriture et lecture alternées.

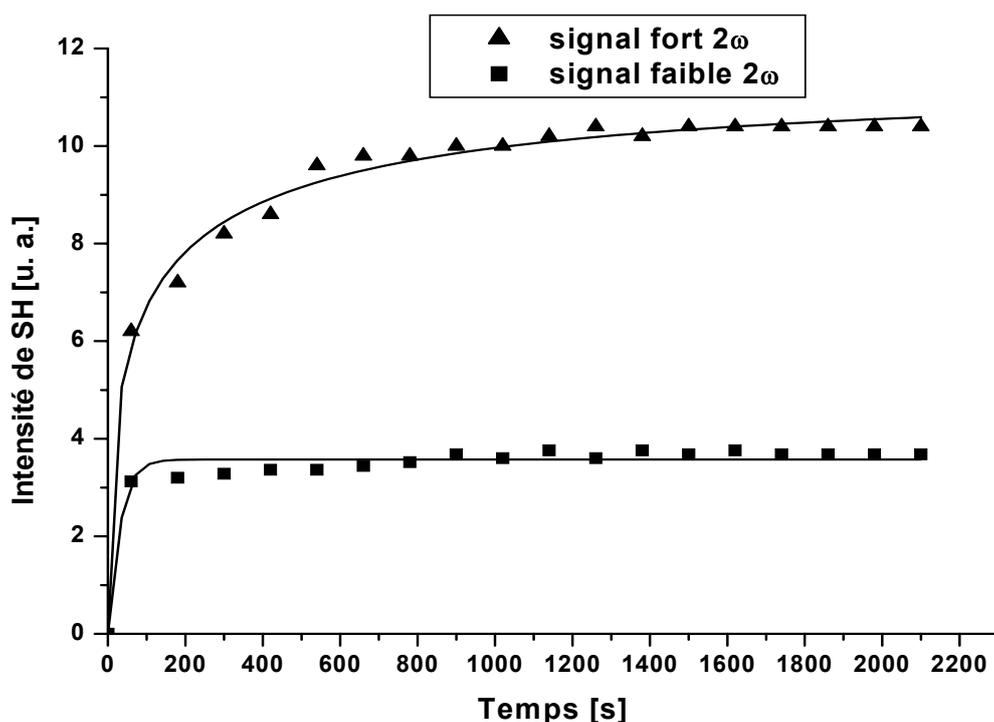


Fig.62. Seeding de l'échantillon de PU-CNMS. Les triangles indiquent l'évolution temporelle du signal vert "fort", les carrés, celle du signal vert "faible" (ordre -1, dynamique testée de façon classique). Les courbes continues sont les ajustements à l'équation  $y = a \times \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c\right]^2$ . Les faisceaux d'écriture ont été fortement focalisés sur l'échantillon.

Paramètre	Signal fort 2ω (ordre 0) PU-CNMS	Signal faible 2ω (ordre -1) PU-CNMS
<i>a</i>	11,32753 ± 0,40069	3,57387 ± 0,04953
<i>b</i> [s]	24,8704 ± 3,3594	19,31638 ± 3,79795
<i>c</i>	0,27653 ± 0,0314	0,86122 ± 0,14838

Tab.6. Paramètres simulés à partir de l'équation théorique décrivant la croissance temporelle d'intensité du signal de SH généré ; *a* est proportionnel à  $(\chi_{sat}^{(2)})^2$ , *b* est une constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance, et *c* est un paramètre indiquant la distribution des temps caractéristiques de croissance ( $0 < c \leq 1$ ).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Le rapport des intensités du faisceau fort (ordre 0) et du faisceau faible (ordre -1) est environ 2,7 (il est égal à 3,19 pour le DR1-MMA 35/65, voir chapitre I-3). Les temps caractéristiques de croissance sont assez proches, même si la dynamique de la montée du signal faible (ordre -1) n'a pas été testée en temps réel (pour le DR1-MMA 35/65, on voit clairement la différence entre les temps caractéristiques du signal fort (ordre 0) et faible (ordre -1), testée de façon classique, voir tableau 3). Cependant, dans les deux cas, on peut observer que le niveau de saturation d'intensité du signal de second harmonique généré est atteint assez rapidement (10 minutes après le commencement de la phase de seeding).

#### III.1.2. Dynamique de la relaxation photoinduite

Le faisceau de lecture a la même polarisation et la même intensité que le faisceau fondamental d'écriture. La fig.63 montre l'évolution de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite dans le film de PU-CNMS après arrêt du processus de polarisation. Un ajustement théorique biexponentiel témoigne de l'existence de deux durées de vie – rapide et lente, qui apparaissent après l'arrêt du seeding, (voir équation (69) en chapitre II). On observe une excellente stabilité du signal de SH généré par l'échantillon sous une illumination continue à la fréquence fondamentale.

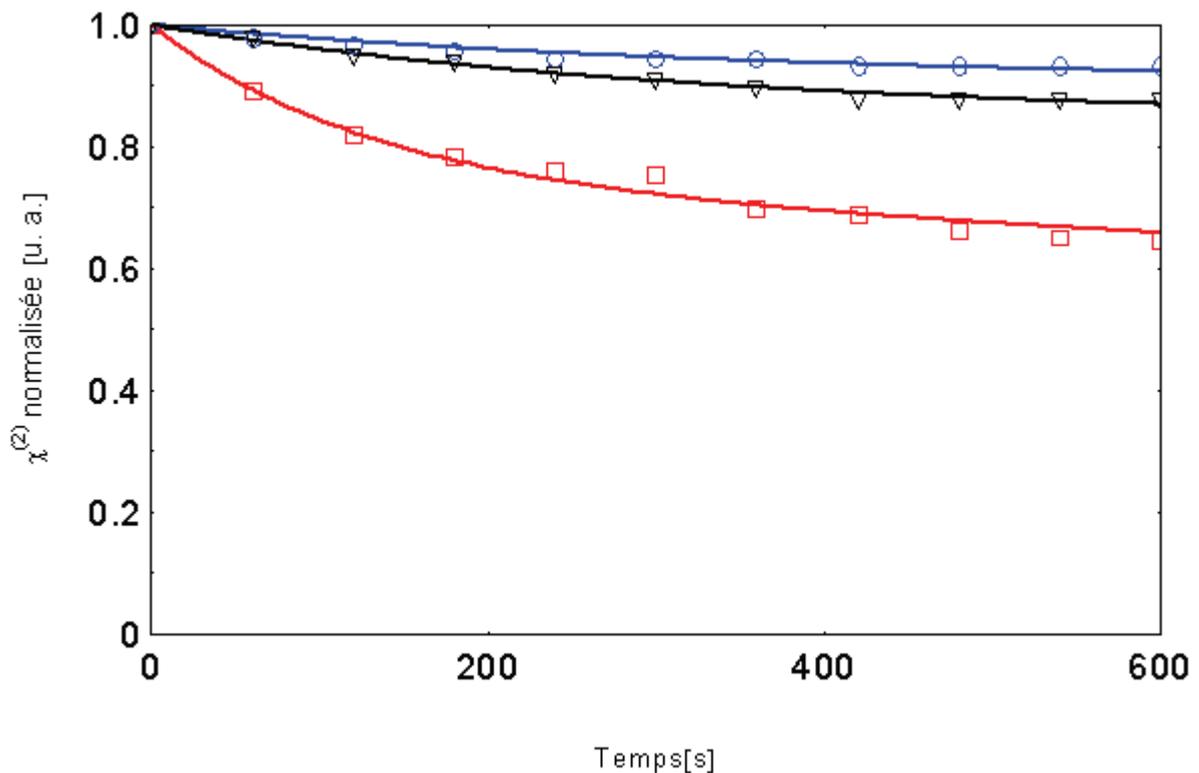


Fig.63. Désorientation photoinduite du film de PU-CNMS, de 180 nm d'épaisseur. L'échantillon a été irradié en continu par le faisceau fondamental d'écriture. Les triangles noirs et les cercles bleus correspondent respectivement à la décroissance du signal vert fort (ordre 0) et du signal vert faible (ordre -1), générés par l'échantillon de PU-CNMS. Les carrés rouges correspondent à la décroissance du signal vert fort (ordre 0) généré par le DR1-MMA 35/65 (l'échantillon est celui du chapitre II). Les courbes en continu correspondent aux ajustements théoriques à l'équation (69) des mesures expérimentales.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) DR1-MMA 35/65	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) PU-CNMS	Signal faible $2\omega$ (ordre -1) PU-CNMS
$A$	0,26	0,15	0,08
$t_1$ [s]	128	328,466	335
$B$	0,74	0,85	0,92
$t_2$ [s]	5000	140567	138967

Tab.7. Paramètres d'ajustement théorique à l'équation (69) des courbes de relaxation photoinduite du signal de SH généré par les films de DR1-MMA 35/65 et de PU-CNMS, sous une irradiation constante à  $\omega$  pour les signaux verts observés.

On constate une remarquable stabilité des propriétés optiques quadratiques de ce matériau. Les pertes d'intensité du signal de second harmonique par rapport à sa valeur à saturation lors de la phase de la lecture atteignent 50 % pour le DR1-MMA 35/65 et 23 % pour le PU-CNMS (voir fig.63). La relaxation à température ambiante est suffisamment faible pour préserver au sein du matériau l'essentiel de ses propriétés électro-optiques. C'est un des principaux avantages des polymères fonctionnalisés à haute  $T_g$ . En faisant une comparaison avec la décroissance observée dans le cas de DR1-MMA 35/65, on constate que la partie rapide de la décroissance attribuée au retour thermique de la forme *cis* à la forme *trans* est à peu près deux fois plus courte dans le DR1-MMA 35/65 que dans le PU-CNMS. La partie lente de la décroissance (due à l'orientation nette photoinduite [131,132]) est beaucoup plus longue dans le cas du PU-CNMS. L'explication probable provient de la différence dans la nature des deux matrices – une rigidité plus élevée pour le polyuréthane (la différence entre les températures de transition vitreuse est de 41°C) et de la différence dans les volumes libres accessibles pour les molécules. Il semble, que dans le cas du PU-CNMS, la rotation des chromophores est restreinte et ses mouvements photoinduits moins efficaces que pour le DR1-MMA 35/65. En effet, la rigidité de la matrice est un des paramètres cruciaux du processus de polarisation tout-optique, en plus de l'intensité relative et de la phase relative des faisceaux d'écriture aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$  [67]. Il serait donc intéressant d'essayer d'orienter des couches minces de PU-CNMS par le processus de polarisation tout-optique thermo-assistée. Nous n'avons pas pu effectuer ces expériences en raison de la très faible quantité de polymère à notre disposition.

Le rapport entre la susceptibilité d'ordre deux du DR1-MMA 35/65 et celle de cet échantillon  $(\frac{\chi_{DR1-MMA35/65}^{(2)}}{\chi_{PU-CNMS}^{(2)}})$ , estimé à partir de l'équation (49), est d'environ 2,4. L'équation (49) est seulement valable pour des couches plus minces que la demi-longueur de cohérence du matériau pour les matériaux accordés en phase ce qui est toujours le cas pour un film placé sur un prisme.

### III.2. Cas du polymère dopé

#### III.2.1. Système dopé avec des molécules bis-azoïques peu absorbantes à $2\omega$

Ce paragraphe concerne les essais d'orientation tout-optique dans le cas de films de molécules organiques bis-azoïques qui ont la propriété d'être presque entièrement transparentes dans le visible. L'utilisation de tels chromophores permettait la réalisation de polarisation alternée à l'intérieur du milieu, sur des distances importantes. Ceci permettait aussi d'inclure de grandes concentrations en molécules optiquement actives, sans pertes dues à l'absorption. Les dispositifs intégrés pour guidage optique nécessitent une bonne transparence du matériau, celle-ci est mesurée par son facteur d'atténuation. Les pertes sont dues principalement à l'absorption et à la diffusion. Les molécules photochromiques nonlinéaires (colorants) sont appliquées dans des dispositifs à faibles longueurs d'interaction, même si la mise en oeuvre des dispositifs sur une distance de propagation de quelques centimètres est envisageable. Pour éviter les pertes par absorption, il faut utiliser des matériaux transparents. Outre les pertes par absorption, il faut aussi tenir compte des pertes par diffusion (liées aux particules dispersées dans le matériau, impuretés extérieures, microstructures, cristallites, etc.). C'est pourquoi il est nécessaire d'employer des matériaux parfaitement propres et amorphes. Dans le cas des milieux polymériques, les obstacles majeurs restent une éventuelle microcristallinité, ainsi que la présence de molécules de colorants introduites pour leurs propriétés optiques nonlinéaires spécifiques, et qui sont susceptibles d'absorber aux longueurs d'ondes du visible et de l'infra-rouge, domaine privilégié d'utilisation des fibres. Par conséquent, pour éviter les pertes par absorption il faut utiliser des matériaux transparents. La polarisation tout-optique des matériaux transparents a été démontrée dans un barreau très transparent de PMMA greffé avec de la paranitroaniline (PNA) [75] ainsi que dans du PMMA greffé avec le chromophore azoïque comportant un substituant oxyde de (diphényl)phosphine dont la structure chimique est présentée en fig.64 [76].

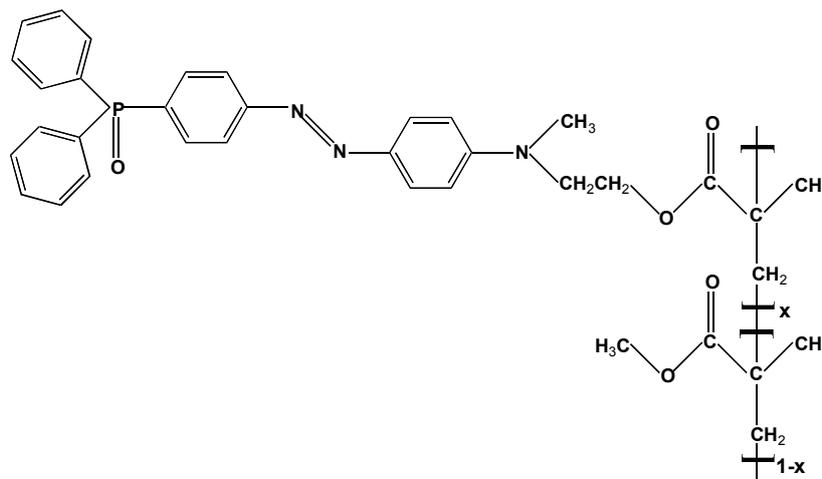


Fig.64. Structure chimique du PMMA greffé avec le chromophore azoïque comportant un substituant oxyde de (diphényl)phosphine [76].

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Dans le cas de ce matériau, l'orientation moléculaire qui suit l'excitation polaire sélective passe par une absorption à deux et trois photons à partir du même niveau électronique [75]. Le spectre d'absorption du matériau étant déplacé vers le bleu (maximum d'absorption à 390 nm), ce matériau n'absorbe pas à 532 nm et il est résonant à  $3\omega$  (la densité optique à 355 nm est égale à 0,43). Ainsi, la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite est créée via les processus croisés d'absorption à 3 photons à la fréquence fondamentale  $\omega$ , ou à 2 photons aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ . Un calcul analogue à celui effectué pour obtenir l'équation (50) dans le cas des molécules identiques au DR1, permet de démontrer que la probabilité d'excitation  $P_{01}$  des molécules, de leur état fondamental au premier état excité, est la somme des trois termes suivants [75] :

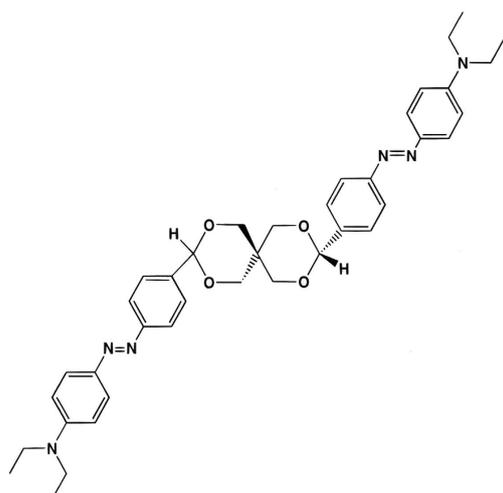
$$P_{01} \propto 9(\mu_{01} \cdot E_{2\omega})^2 (\Delta\mu \cdot E_{\omega})^2 + \frac{(\mu_{01} \cdot E_{\omega})^2 (\Delta\mu \cdot E_{\omega})^4}{16(\hbar\omega)^2} + \frac{3(\mu_{01} \cdot E_{2\omega})(\Delta\mu \cdot E_{\omega})(\mu_{01} \cdot E_{\omega}^*)(\Delta\mu \cdot E_{\omega}^*)^2 + 3(\mu_{01} \cdot E_{2\omega}^*)(\Delta\mu \cdot E_{\omega}^*)(\mu_{01} \cdot E_{\omega})(\Delta\mu \cdot E_{\omega})^2}{2\hbar\omega} \quad (70)$$

où  $\mu_{01}$  est le moment dipolaire transitoire,  $\Delta\mu$  – la différence entre les moments dipolaires entre l'état excité et l'état fondamental ( $\Delta\mu = \mu_I - \mu_0$ ). Les deux premiers termes sont axiaux et ne conduisent qu'à l'induction d'une biréfringence et d'un dichroïsme. Seul le troisième terme de cette relation est polaire menant à l'induction de la noncentrosymétrie dans l'échantillon. L'optimisation du processus de polarisation tout-optique pour l'obtention d'une plus grande efficacité implique l'augmentation du poids relatif du terme polaire vis à vis des deux termes purement axiaux.

Une autre possibilité serait de polariser tout-optiquement, hors résonance, les couches de DR1-MMA [70,77,78,79]. Cependant, la croissance du signal est beaucoup plus lente que dans le cas de la polarisation à résonance : les molécules photochromiques étant excitées hors résonance, les rendements quantiques d'excitation et d'isomérisation *trans-cis* sont également considérablement diminués [70].

Les molécules de diacetal (la molécule nr 3 sur la fig.66) possède des propriétés de chiralité (par couplage excitonique) et des groupements azoïques photoisomérisant. Ces caractéristiques en font un composé très intéressant pour l'optique nonlinéaire. La chiralité des composés dérivés du pentaerythryole (composé A sur la fig.66) est due au couplage excitonique qui permet d'effectuer la détermination des structures stéréochimiques via la technique de dichroïsme circulaire [135]. La géométrie moléculaire spirannique du pentaerythryole a été employée dans la synthèse des spiro-polymères distordés, aisément solubles dans les solvants organiques [136]. Cette molécule chirale possède deux liaisons azoïques  $\phi-N=N-\phi$ . Leur présence permet de supposer que ces composés sont sujets au phénomène de photoisomérisation *trans-cis* (les deux branches possédant une liaison azoïque peuvent être excitées et isomérisées) et qu'ils vont se réorienter sous un champ électromagnétique polarisé. Nous avons testé la génération de second harmonique d'un dérivé de diacetal (appelé "Stimdiazo", dont la structure chimique est présentée sur la fig.65), dopé dans une matrice polymère de polyméthylméthacrylate (PMMA). Ce composé a été synthétisé au laboratoire de Stéréochimie et Interactions Moléculaires de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon par M. Gilles Lemercier et ses collaborateurs. La seule différence avec le diacetal est l'absence de groupements alcanes aux extrémités de la molécule. Ces groupements assurent une meilleure solubilité de ce composé.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES



#### Caractéristiques chimiques

Stimdiazol

$C_{39}H_{46}O_4N_6$

Masse molaire = 662,84 g/mol

Molécule chirale

Très soluble dans dichlorométhane,  
trichlorométhane, éthanol, solvants  
chlorés

Non stable en milieux aqueux acides

Fig.65. Structure moléculaire du composé Stimdiazol avec ses caractéristiques chimiques.

La synthèse de dérivés de diacétal est décrite dans la référence [137]. Elle est généralement effectuée par condensation des aldéhydes et cétones avec le pentaérythritol en utilisant les acides comme catalyseurs [137]. On peut aussi appliquer les acides de Lewis, comme le sulfate de fer anhydre, ou les acides protoniques forts comme l'acide *p*-toluènesulfonique [137]. Le diacétal a été synthétisé par condensation de l'aldéhyde 2 (voir la fig.66) et le pentaérythritol A. Le benzaldéhyde intermédiaire est synthétisé en deux étapes : a) la synthèse du [4-(4-bromo-phénylazo)-phényle]-dibutyl-amine (composé nr 1 en fig.66) par couplage azoïque du 4-bromo-aniline (composé commercialisé) et du *N,N*-dibutylaniline [138] et b) la synthèse du composé 2 avec un rendement de 78 % [137].

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

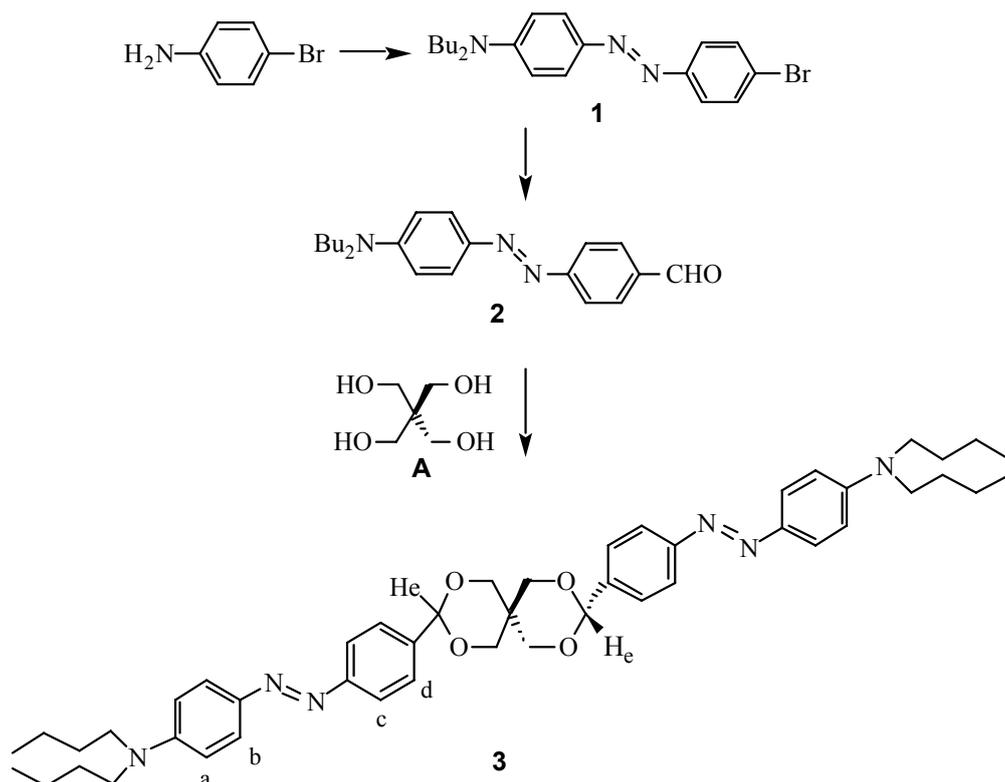


Fig.66. Réaction de condensation permettant la synthèse du composé étudié [137].

Les échantillons sont des couches minces préparées à la tournette à partir de deux solutions de polyméthylméthacrylate, dopé à 10 % et 12 % en masse avec la molécule bis-azoïque dans du 1,2-dichloroéthane. Leurs épaisseurs sont mesurées avec un profilomètre Dektak et sont respectivement égales à 1,9 et 2,47  $\mu\text{m}$ . La densité optique à 532 nm est respectivement de 0,098 et 0,11. La longueur de cohérence est de 19,8  $\mu\text{m}$  (les indices de réfraction, calculés à partir des spectres d'absorption par les relations de Kramers-Krönig (voir annexe II), donnent à la fréquence de second harmonique :  $\Delta n = 0,0268$ ). Le pic d'absorption a été trouvé à 420 nm : on observe un déplacement du maximum d'absorption vers le bleu par rapport au DR1-MMA. Le spectre d'absorption de ce composé (dopé à 10 % en masse en PMMA) est rappelé en fig.67. La courbe reportée en insertion sur la fig.67 donne la variation de l'indice par rapport à sa valeur hors absorption.

Les concentrations sont données dans le tableau suivant :

	Série A	Série B
Stimdiazo [mg]	10	13,2
PMMA [mg]	100	111
1,2-dichloroéthane [ml]	1	1
Concentration mg / mg PMMA	0,10	0,12

Tab.8. Concentrations utilisées pour la préparation des couches minces dopées avec le Stimdiazo.

Pour pouvoir comparer les performances des couches polymères contenant les molécules de Stimdiazo nous avons calculé théoriquement la polarisabilité moléculaire d'ordre 1 ( $\alpha$ ), ainsi

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

que les hyperpolarisabilités moléculaires d'ordre 1 et 2 ( $\beta$  et  $\gamma$ , respectivement), pour les molécules de Stimdiaz et de DR1. Les résultats des simulations numériques sont présentés dans le tableau 9. On remarque que le moment dipolaire et l'hyperpolarisabilité moléculaire  $\beta$  sont plus faibles dans le cas de la molécule bis-azoïque que dans le cas du DR1. On peut donc s'attendre à un signal de SH de plus faible intensité dans le cas de Stimdiaz que dans le cas du DR1. Cependant, la molécule de Stimdiaz est tout de même intéressante du point de vue de sa transparence à 532 nm.

	Stimdiaz	DR1
<b>Moment dipolaire [<math>10^{-18}</math> esu]</b>	<b>3,78</b>	<b>7,9</b>
<b>Polarisabilité moléculaire <math>\alpha</math> [<math>10^{-24}</math> esu]</b>	65,8	30,4
<b>Hyperpolarisabilité moléculaire <math>\beta</math> [<math>10^{-30}</math> esu]</b>	<b>11,7</b>	<b>34,8</b>
<b>Hyperpolarisabilité moléculaire d'ordre 2 <math>\gamma</math> [<math>10^{-36}</math> esu]</b>	248	147

Tab.9. Valeurs du moment dipolaire et (hyper)polarisabilités moléculaires pour la molécule bis-azoïque étudiée ainsi que pour le DR1. Pour les deux molécules, les résultats ont été obtenus à partir de simulations numériques effectuées avec le logiciel ChemDraw Ultra version 6.0 MOPAC Package (méthode PM3), dans une géométrie moléculaire optimisée (voir annexe III). Les calculs ont été effectués par le Prof. J. Lipinski de l'Ecole Polytechnique de Wroclaw, en Pologne.

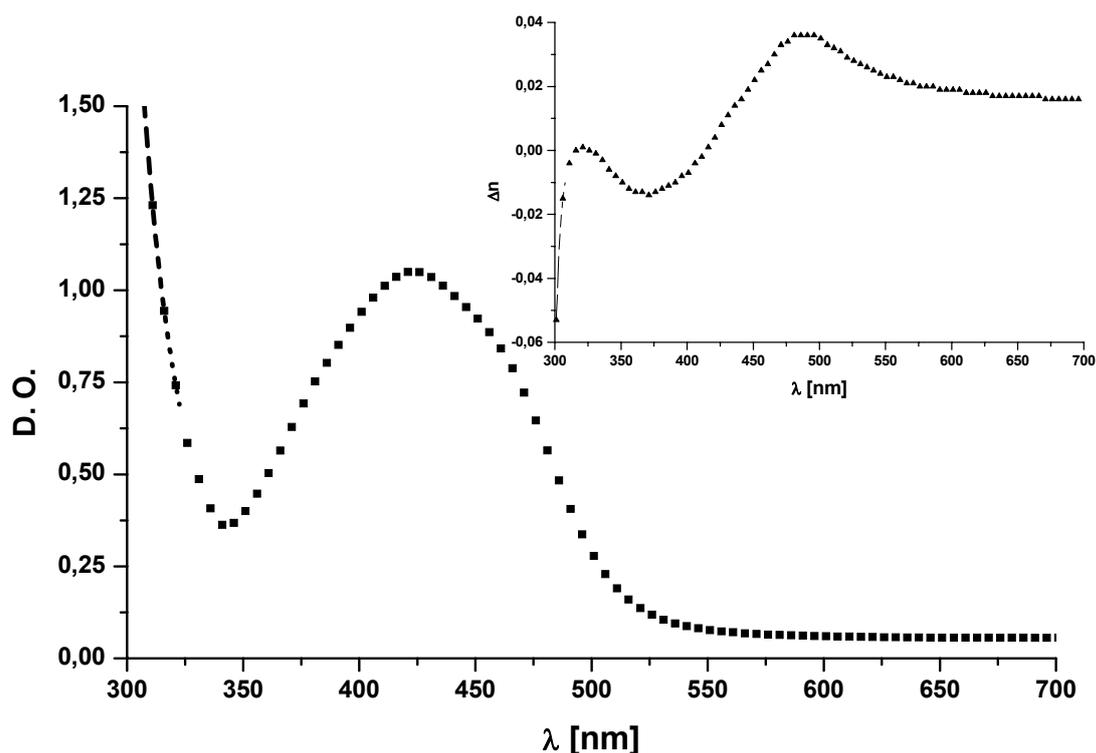


Fig.67. Spectre d'absorption du PMMA dopé avec la molécule bis-azoïque à 10 % en masse. La densité optique à 532 nm est égale à 0,098. Le pic d'absorption se trouve à 423 nm (1,511). La courbe reportée en insertion donne la variation de l'indice par rapport à sa valeur hors absorption, extrapolée à partir du spectre d'absorption par les formules de Kramers-Krönig.

#### III.2.1.1. Dynamique de croissance

Nous avons étudié les effets nonlinéaires d'ordre deux dans des films minces de PMMA dopé avec du Stimdiaz. Le processus de polarisation tout-optique a été effectué dans des conditions d'orientation optimales en ce qui concerne la molécule de DR1. Néanmoins, pour obtenir une efficacité d'orientation tout-optique plus élevée, il a été nécessaire de focaliser les faisceaux d'écriture aux fréquences fondamentales et de second harmonique sur l'échantillon placé sur un prisme (le diamètre du faisceau était égal à 1 mm, en gardant les mêmes intensités qu'auparavant), ceci afin d'avoir des densités de puissance incidentes propices à la polarisation tout-optique. Les résultats obtenus pour les couches minces dopées avec le Stimdiaz à 12 % et 10 % en masse sont présentés en fig.68. Nous avons aussi réussi à mesurer l'intensité du signal faible généré par le film de Stimdiaz-PMMA (dopé à 12 % en masse du chromophore), mais seulement en régime classique, avec des phases d'écriture-lecture alternées. Cependant, la diffusion du faisceau d'écriture à la fréquence de second harmonique et la très faible intensité du faisceau d'ordre -1 généré n'ont pas permis d'effectuer le contrôle en temps réel du processus d'orientation tout-optique dans le cas des couches minces étudiées.

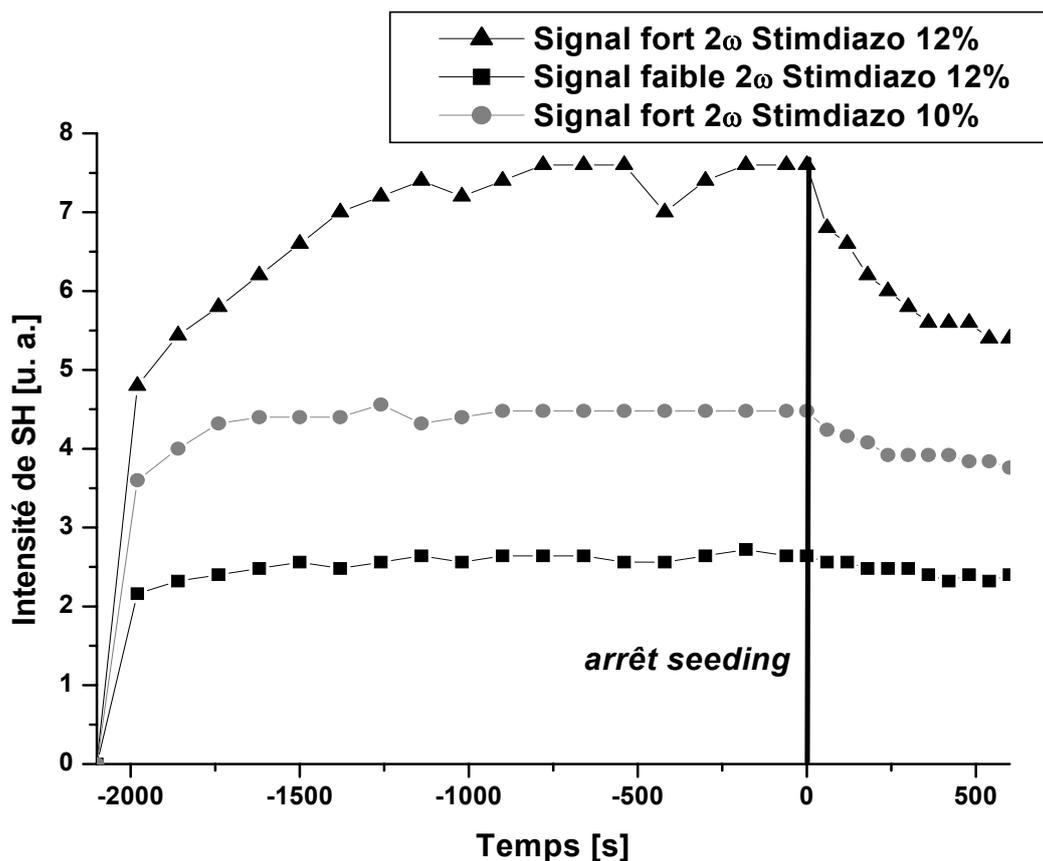


Fig.68. Suivi temporel du signal de second harmonique engendré par orientation tout-optique dans du PMMA dopé avec du Stimdiaz à 12 % en masse (les triangles et carrés représentent respectivement les mesures d'intensité du signal vert fort (ordre 0) et du signal vert faible (ordre -1), et dans du PMMA dopé avec du Stimdiaz à 10 % en masse (cercles - signal vert fort (ordre 0)). Les faisceaux d'écriture ont été fortement focalisés sur l'échantillon.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Les courbes de croissance ont été ajustées avec une fonction exponentielle étendue  $y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c \right]^2$ . Le tableau 10 rassemble les résultats de ces ajustements.

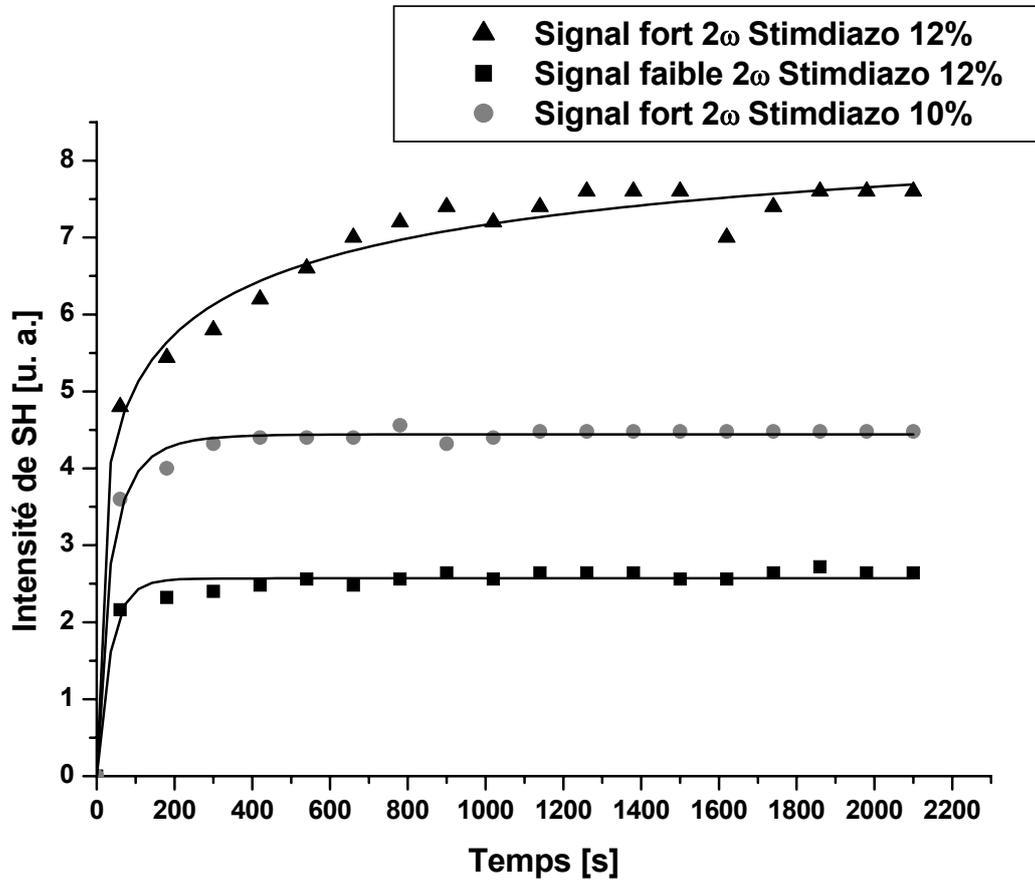


Fig.69. Croissance du signal de second harmonique généré pendant la phase d'écriture, par la couche mince de Stimdiazol-PMMA dopé à 12 % en masse (triangles et carrés, respectivement, pour le signal vert fort (ordre 0) et vert faible (ordre -1)) et la couche de Stimdiazol-PMMA dopé à 10 % en masse (cercles, pour le signal vert fort (ordre 0)). Tous les signaux ont été testés en régime de phases d'écriture et de lecture alternées. Les courbes en trait plein sont les ajustements théoriques à une fonction exponentielle étendue  $y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c \right]^2$  [139].

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) Stimdiazo 12 %	Signal faible $2\omega$ (ordre -1) Stimdiazo 12 %	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) Stimdiazo 10 %
<i>a</i>	$8,841 \pm 0,67974$	$2,5699 \pm 0,09257$	$4,44321 \pm 0,03958$
<i>b</i> [s]	$19,43528 \pm 3,72229$	$19,5118 \pm 3,53232$	$16,45517 \pm 2,95323$
<i>c</i>	$0,21205 \pm 0,03526$	$0,7539 \pm 0,12678$	$0,56812 \pm 0,052$

Tab.10. Paramètres obtenus à partir des simulations numériques des courbes de croissance des signaux de second harmonique, en utilisant l'équation  $y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c \right]^2$ .

Les temps caractéristiques de croissance sont assez proches, même si la dynamique de la montée du signal faible (ordre -1) n'a pas été testé en temps réel (pour le DR1-MMA 35/65, on voit clairement la différence entre les temps caractéristiques du signal fort (ordre 0) et faible (ordre -1) testés de façon classique, voir tableau 3). Cependant, dans les deux cas, on peut observer que le niveau de saturation d'intensité du signal de second harmonique généré est atteint assez rapidement (10 minutes après le commencement de la phase de seeding).

#### III.2.1.2. Dynamique de relaxation photoinduite

Nous avons étudié la durée de vie de la susceptibilité de second ordre induite sous une irradiation continue par un faisceau à la fréquence fondamentale  $\omega$  possédant la même intensité que le faisceau fondamental d'écriture. Les résultats obtenus sont donnés en fig.70. L'intensité du signal généré a été normalisée à sa valeur maximale. La relaxation de  $\chi^{(2)}$  en a ensuite été déduite.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

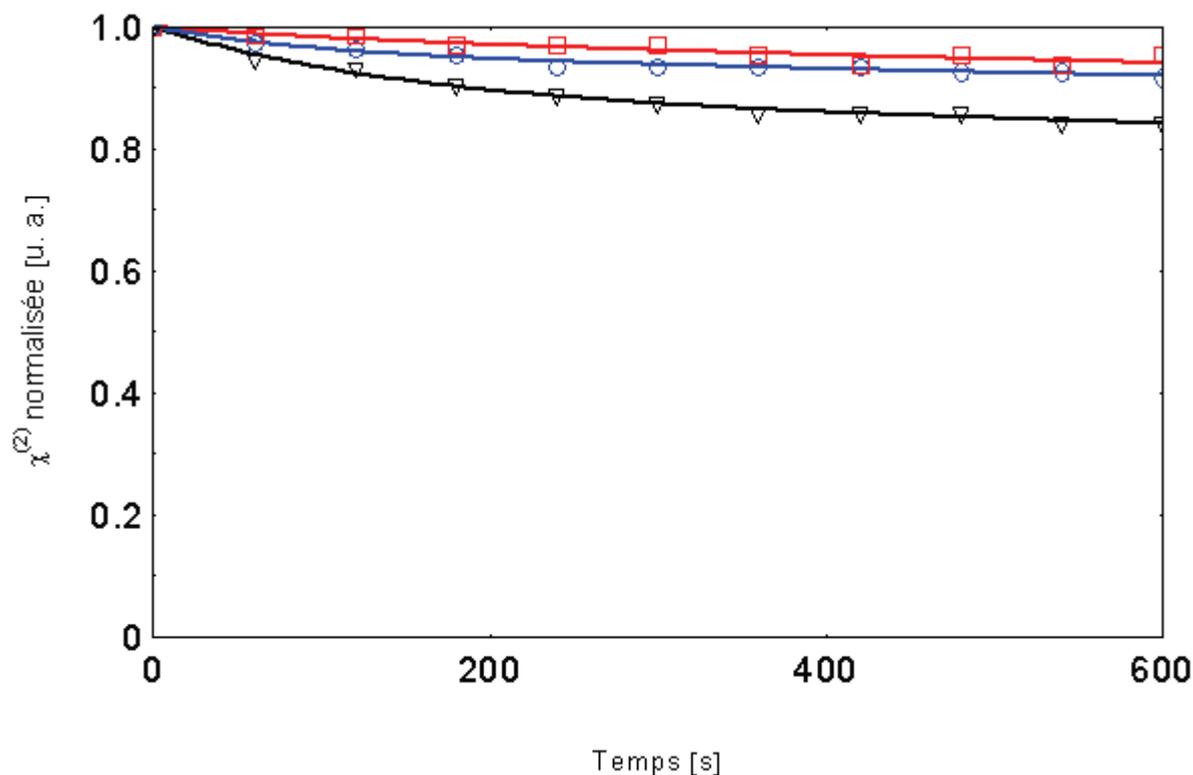


Fig.70. Relaxation in-situ par génération de second harmonique dans un film mince de Stimdiazol-PMMA dopé à 12 % en masse (les triangles et carrés, représentent, respectivement, la décroissance du signal vert fort (ordre 0) et faible (ordre -1)) et de Stimdiazol-PMMA dopé à 10% en masse (les cercles sont les résultats obtenus pour le signal vert fort (ordre 0)). La valeur de  $\chi^{(2)}$  a été normalisée à sa valeur maximale. Les courbes continues sont les ajustements à l'équation (69).

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) Stimdiazol 12 %	Signal faible $2\omega$ (ordre -1) Stimdiazol 12 %	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) Stimdiazol 10 %
$A$	0,12	0,02	0,04
$t_1$ [s]	149,908	155	101,234
$B$	0,88	0,98	0,96
$t_2$ [s]	14138,2	15647	17405,7

Tab.11. Valeurs des paramètres caractéristiques de la relaxation, déduits à partir d'ajustement théorique à l'équation (69) des courbes de la fig.70. Résultats obtenus pour des couches minces de Stimdiazol-PMMA dopées à 12 % et 10 % en masse de chromophore.

En ce qui concerne la durée de vie de la susceptibilité d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ , on peut l'ajuster avec une fonction biexponentielle donnée par l'équation (69). On observe toujours les deux durées de vie – rapide (décrite par les paramètres  $A$  et  $t_1$ ) et lente (décrite par  $B$  et  $t_2$ ) qui apparaissent après l'arrêt de la phase de préparation, ce qui montre que les processus de relaxation sont du même type que ceux observés après polarisation à résonance (réorientation moléculaire au sein de la matrice polymère).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

Le rapport entre la susceptibilité d'ordre deux du DR1-MMA 35/65 et celle de ce matériau ( $\frac{\chi_{DR1-MMA35/65}^{(2)}}{\chi_{PU-CNMS}^{(2)}}$ ), est estimé à partir de l'équation (49). Il est d'environ 38. L'équation (49) étant valable pour des couches plus minces que la demi-longueur de cohérence du matériau les constituant, mais aussi pour les matériaux accordés en phase (toujours le cas pour un film placé sur un prisme), elle est aussi satisfaite dans les matériaux transparents où les pertes dues à l'absorption n'interviennent pas. Bien que l'orientation tout-optique permette l'induction d'une structure polaire moléculaire au sein du matériau, elle apparaît beaucoup moins efficace que l'excitation des molécules aux longueurs d'ondes de résonance. Malgré cela, le processus ayant lieu dans la fenêtre de transparence des molécules photochromiques, l'utilisation d'épaisseurs ou de concentrations molaires plus importantes devrait mener à des rendements de conversion de fréquence plus élevés. Dans ce cas, le rendement de conversion sera quadratique à la fois avec la longueur de propagation mais aussi avec la concentration molaire des molécules actives. Ainsi, cette expérience permet d'ouvrir de nouvelles perspectives vers l'ingénierie moléculaire de matériaux quasi-transparents. Cependant, à ce stade, il est impossible d'expliquer la différence entre les dynamiques de relaxation du signal d'ordre 0 (signal fort) et d'ordre -1 (signal faible).

#### III.2.2. Système dopé avec des molécules bis-azoïques absorbantes à $2\omega$

Le processus d'orientation tout-optique permet d'orienter des molécules de chromophores de façon polaire. Elle implique la rotation et la migration moléculaire. En configuration classique (sans prisme), elle ne permet pas de distinguer la migration axiale (aléatoire) de la migration polaire (unidirectionnelle). Cependant, la migration polaire des molécules est un processus qui pourrait être exploité pour la fabrication de moteurs et machines moléculaires. Elle est aussi plus efficace que la migration axiale qui ne privilégie pas le sens du mouvement et où il n'est pas possible de faire la différence entre un mouvement en avant et un en arrière. Si ce processus est en fait aléatoire, la distance sur laquelle chaque molécule de colorant migre à la suite d'un nombre  $N$  de cycles d'isomérisations (qui est assez élevé) devrait être la même ainsi qu'être indépendante de leur liaison, simple ou double. Cela devrait simplement être  $a\sqrt{N}$ , comme prédit par une marche aléatoire à une dimension, où  $a$  est la distance moyenne de migration sur un cycle élémentaire et  $N$  est le nombre de cycles d'isomérisations. Ceci n'est pas le cas, comme l'a observé Sertova et al. [140], qui ont étudié la formation de réseaux de surface sur des films minces de PMMA dopés avec des composés bis-azoïques (dont un est présenté en fig.71). La comparaison avec la molécule de dibutylaminonitroazobenzène (DRPR, la moitié du composé de la fig.71) permet de suggérer que la migration de colorant azoïque au cours de l'isomérisation est préférentiellement unidirectionnelle (en avant ou en arrière) – l'amplitude de modulation de la surface étant deux fois plus grande dans le cas du DRPR que dans le cas du composé bis-azoïque présenté sur la fig.71. Ainsi une migration photoinduite unidirectionnelle devrait expliquer la diminution d'amplitude observée avec les colorants bis-azoïques par rapport au colorant "uni-azoïque". Si la migration était aléatoire, cette modulation devrait être la même dans les deux cas. Dans le cas de la migration polaire, la distance de migration d'une seule molécule devient  $aN$ . Il est clair aussi que chaque cycle d'isomérisation d'un colorant bis-azoïque induit une migration dans des directions presque opposées (dépendant de la géométrie d'une molécule), en fonction de la partie du colorant (gauche ou droite sur la fig.71) qui subissant l'isomérisation. Dans le cas du colorant de la fig.71, le mouvement des deux fragments ne se produit pas dans des directions exactement

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

opposées parce que cette molécule n'est pas linéaire : l'angle entre deux fragments est pratiquement aléatoire (on suppose qu'il est proche de  $60^\circ$ ). Les mouvements des deux fragments s'annulent donc seulement entre eux, la modulation d'amplitude du réseau de surface est plus petite qu'avec le DRPR.

La configuration avec prisme permet d'obtenir dans une direction parallèle au plan de l'échantillon placé sur le prisme, une structure de quasi-accord de phase, modulée, avec des domaines orientés et inversés les uns par rapport aux autres. Ceci est dû au fait que le terme polaire de la probabilité d'excitation responsable de l'écriture d'un réseau de  $\chi^{(2)}$  oscille avec une période  $\Lambda$  entre des maximums négatifs et positifs. Ceci signifie que le champ polaire résultant de la superposition cohérente des faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$  est modulé, et pourrait induire une migration dans des directions opposées. Ceci serait seulement possible si les molécules étaient capables de migrer soit en avant (leur "tête" avance) ou bien soit en arrière (leur "queue" avance). En espérant pouvoir observer une migration polaire dans la configuration du dispositif expérimental utilisant le prisme, nous avons étudié la dynamique d'orientation tout-optique de la molécule bis-azoïque dont la structure chimique est donnée sur la fig.71, en utilisant le PMMA comme matrice hôte. Les concentrations appliquées sont les suivantes : 80 mg PMMA + 16 mg bis-azoïque (ce qui correspond à 20 % en masse de chromophore par rapport à la matrice). La poudre est mise en solution dans du dichlorométhane (1 ml). La solution est ensuite déposée à la tournette sur des substrats de verre usuels.

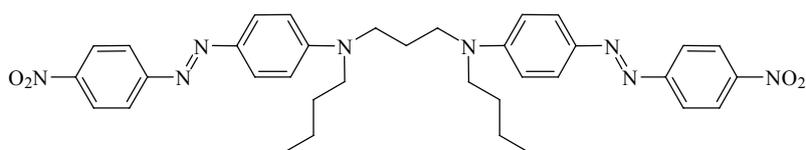


Fig.71. Structure moléculaire du composé bis-azoïque étudié. L'angle entre les deux branches contenant la liaison double azoïque possède une valeur moyenne d'environ  $60^\circ$  (la molécule n'est pas linéaire) [140].

Le spectre d'absorption d'un film du composé bis-azoïque-PMMA dopé à 20 % en masse de chromophores est donné en fig.72. L'insert représente la contribution des chromophores à l'indice de réfraction, qui est extrapolé à partir du spectre d'absorption grâce aux formules de Kramers-Kronig (voir annexe II). A la fréquence de second harmonique, permet déduire  $\Delta n = 0,066$ . La longueur de cohérence est égale à  $8,06 \mu\text{m}$ .

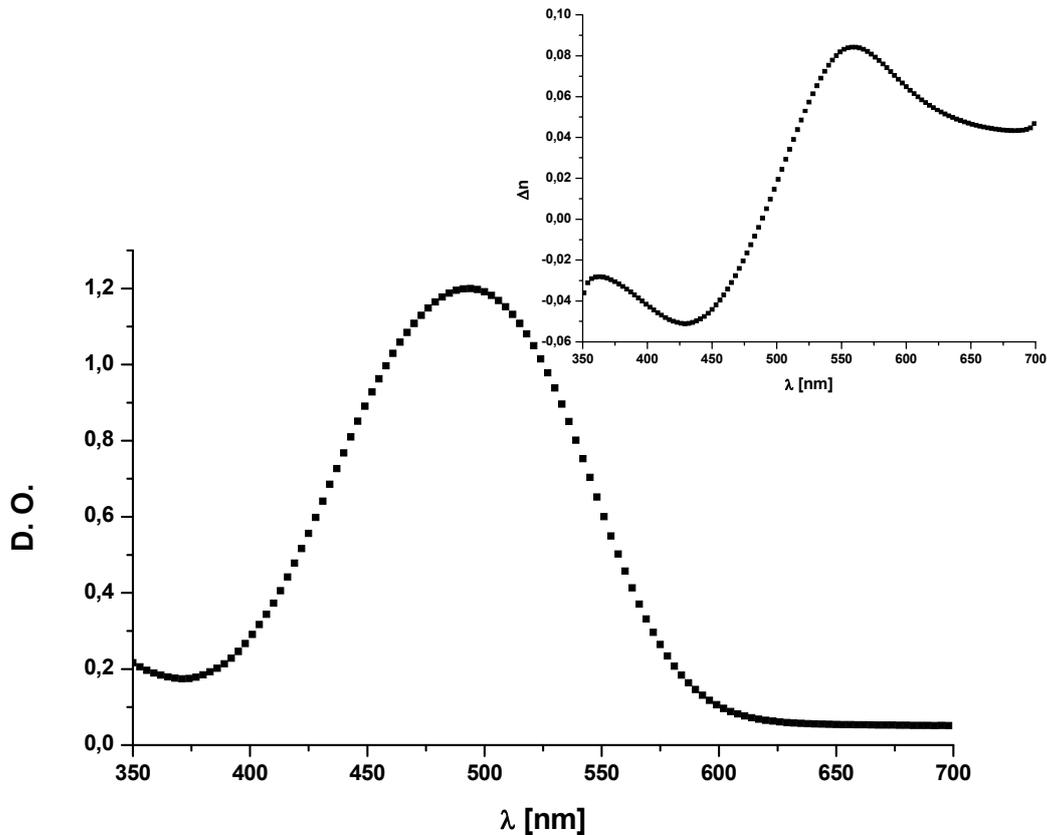


Fig.72. Spectre d'absorption du composé bis-azoïque dopé en PMMA à 20 % en masse de chromophores. L'épaisseur de l'échantillon est de 1000 nm, sa densité optique à 532 nm est égale à 0,91, son maximum d'absorption se situe à 493 nm. La courbe donnée en insertion indique la contribution des chromophores à l'indice de réfraction.

### III.2.2.1. La dynamique temporelle de croissance

Pour pouvoir comparer les dynamiques temporelles de croissance et la relaxation du signal de second harmonique généré par l'échantillon composé du constitué bis-azoïque-PMMA, nous avons effectué des mesures avec un film mince de DR1-MMA 35/65, de 240 nm d'épaisseur, dont la densité optique à 532 nm est comparable à celle du bis-azoïque-PMMA (respectivement 0,93 et 0,91). Nous avons réajusté les intensités relatives des faisceaux d'écriture à  $\omega$  et  $2\omega$  afin qu'elles soient optimisées pour le composé bis-azoïque. Les résultats sont présentés sur les fig.73 (croissance du signal de SH) et fig.74 (décroissance). Les niveaux de saturation observés sont très différents, étant donné que les épaisseurs (mais aussi les concentrations des molécules actives de chromophores) des couches minces de DR1-MMA 35/65 et des films contenant un composé bis-azoïque-PMMA ne sont pas les mêmes.

Il est aussi possible que les mouvements photoinduits soient moins efficaces dans le cas du composé bis-azoïque, ce qui pourrait expliquer le niveau de saturation beaucoup moins important par rapport à celui observé dans le cas DR1-MMA 35/65. En 1997, Hall et al. [141] ont émis l'idée que lors de leurs cycles successifs d'isomérisation, le mouvement de rotation

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

des molécules azoïques s'accompagne aussi d'un mouvement de translation. Dans le cas des polymères greffés, une molécule photochromique en train de migrer tracte donc derrière elle les chaînes polymères [142]. La question qui se pose est de savoir si cette migration est polaire ou non. Les études menées par Sertova et al. [140] montrent que la migration polaire est possible. Si l'on suppose que chaque cycle d'isomérisation d'un colorant bis-azoïque induit une migration dans des directions opposées, alors, dans le cas du colorant de la fig.71, les mouvements des deux branches contenant la liaison azoïque s'annulent entre eux et l'intensité du signal de SH généré par l'échantillon est beaucoup plus faible que celle obtenue dans le cas d'un film de DR1-MMA 35/65 car il est difficile d'orienter des molécules dans la même direction et avec le même sens. Nous avons aussi illuminé pendant plusieurs heures des films composés d'une matrice de PMMA dopée avec des molécules bis-azoïques, ceci pour observer une formation éventuelle de réseaux de surface (voir aussi le chapitre IV de ce mémoire). Aucun relief n'a pu être observé à la surface de ces films.

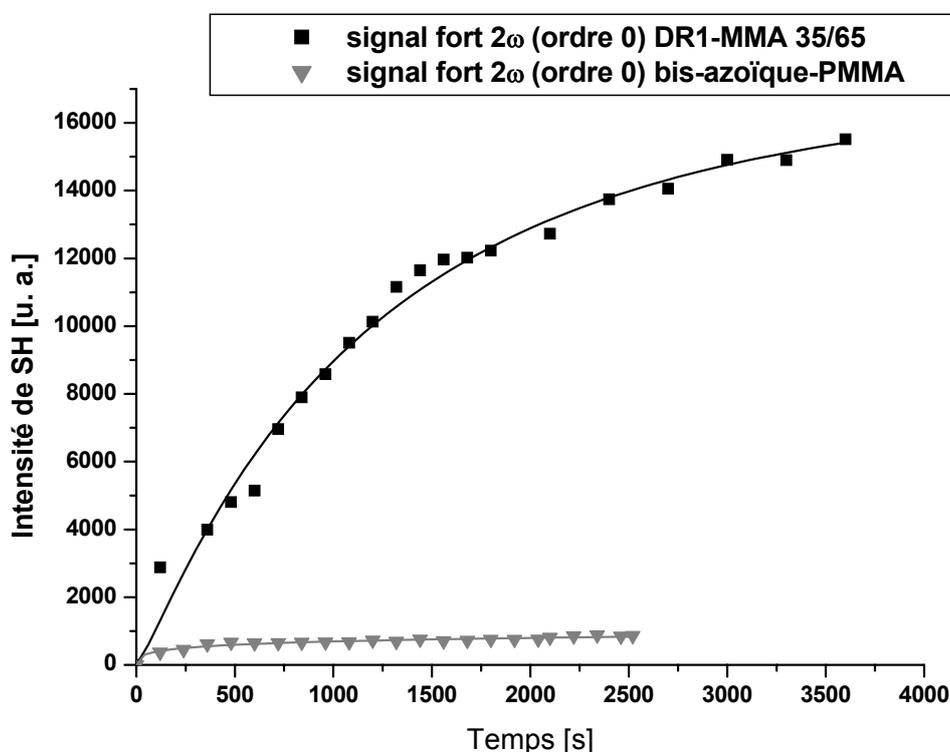


Fig.73. Dynamique de croissance du signal fort (ordre 0) de SH généré par un film de DR1-MMA 35/65 de 240 nm d'épaisseur (carrés), et par un film du composé bis-azoïque-PMMA (triangles), de 1000 nm d'épaisseur. Les courbes en continu représentent les ajustements théoriques à la fonction exponentielle étendue de la forme  $y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c \right]^2$ . Les courbes expérimentales ont été enregistrées avec des phases d'écriture et de lecture alternées.

Les paramètres obtenus à partir des ajustements représentés sur la fig.73 sont regroupés dans le tableau 12.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) DR1-MMA 35/65	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) bis-azoïque-PMMA
$a$	$17154,16558 \pm 742,17681$	$1374,42693 \pm 89,39$
$b$ [s]	$681,70502 \pm 40,3671$	$356,17741 \pm 95,10373$
$c$	$0,65121 \pm 0,04156$	$0,20972 \pm 0,095279$

Tab.12. Paramètres simulés à partir de l'équation théorique décrivant la croissance temporelle de l'intensité du signal de SH généré. Le paramètre  $a$  correspond à la valeur de l'intensité du signal de SH à saturation.  $b$  est une constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance, et  $c$  est un paramètre indiquant la distribution des temps caractéristiques de croissance ( $0 < c \leq 1$ ).

#### III.2.2.2. La dynamique de la décroissance

La fig.74 montre la décroissance temporelle expérimentale du coefficient de second harmonique sous irradiation continue avec un faisceau fondamental de lecture. Les résultats concernent une couche mince de DR1-MMA 35/65, une couche du composé bis-azoïque-PMMA, ainsi que les courbes correspondant aux ajustements théoriques, ceci pour les deux échantillons.

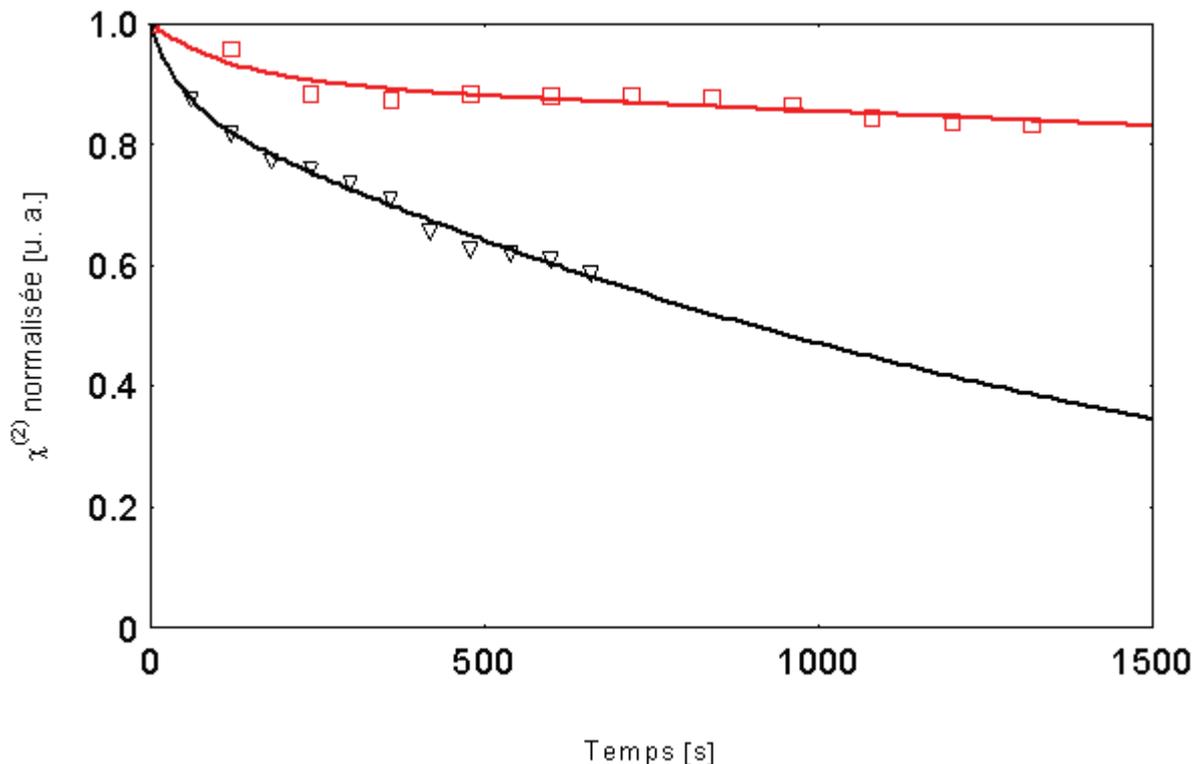


Fig.74. Relaxation orientationnelle dans les deux films étudiés : les carrés correspondent à la décroissance de  $\chi^{(2)}$  observée dans le film de DR1-MMA 35/65, de 240 nm d'épaisseur, et les triangles correspondent à la décroissance de  $\chi^{(2)}$  dans le film du composé bis-azoïque-PMMA, de 1000 nm d'épaisseur. Les courbes en continu représentent les ajustements théoriques à l'équation (69).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

La décroissance temporelle du coefficient nonlinéaire quadratique est simulée à l'aide d'une équation à deux exponentielles (l'équation (69)), où les coefficients  $t_1$  et  $t_2$  sont les temps de relaxation respectivement à court et long terme. Les dynamiques de décroissance sont différentes pour les deux systèmes polymères. Le système greffé DR1-MMA 35/65 présente une stabilité temporelle meilleure que celle du polymère dopé contenant des molécules bis-azoïques. La stabilité temporelle de l'orientation dans un système dopé n'est donc pas comparable à celle réalisée dans un système greffé.

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) DR1-MMA 35/65	Signal faible $2\omega$ (ordre 0) bis-azoïque-PMMA
$A$	0,10	0,13
$t_1$ [s]	124,696	45,6112
$B$	0,90	0,87
$t_2$ [s]	17763,8	1617,13

Tab.13. Paramètres d'ajustement de la décroissance temporelle à température ambiante pour les couches minces du composé bis-azoïque-PMMA. Les paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $t_1$  et  $t_2$  font référence à l'expression (69).

#### III.3. Cas du polymère réticulable

Certains matériaux polymères ont trouvé une application dans des dispositifs actifs comme les modulateurs électro-optiques [143,144]. Ces modulateurs sont des éléments clefs des réseaux de télécommunications optiques. Un modulateur de Mach-Zehnder à base de polymères a aussi été mentionné au début des années 1990 [145]. Ces applications mettent en jeu les coefficients  $\chi^{(2)}$  des matériaux. Les polymères contenant les molécules photochromiques à fort transfert de charge intramoléculaire, pouvant présenter une hyperpolarisabilité moléculaire  $\beta$  élevée (du type "push-pull"), semblent être les matériaux les mieux adaptés pour satisfaire les exigences de l'optique intégrée. Ils sont compatibles avec les technologies employées dans la fabrication de dispositifs à base des semi-conducteurs, grâce à des techniques de dépôt peu coûteuses (centrifugation, casting, etc.). L'avantage majeur est aussi la possibilité d'induire une structure noncentrosymétrique au sein du matériau, par exemple par orientation par effet Corona. Le problème majeur dans ce type des dispositifs est la relaxation temporelle des propriétés nonlinéaires due aux pertes orientationnelles d'alignement des dipôles qui sont à l'origine de noncentrosymétrie induite. D'où l'intérêt de chercher des matériaux qui peuvent figer et conserver l'orientation moléculaire induite, stables dans le temps et en température. Pour pouvoir envisager des applications pratiques, le coefficient électro-optique doit rester stable dans une gamme de températures comprise entre  $-20^\circ\text{C}$  et  $+85^\circ\text{C}$ . Certains auteurs ont proposé l'utilisation de matrices polymères possédant une très haute température de transition vitreuse  $T_g$ , comme le polyimide [146] ou le maleimide. Toutes les autres solutions proposées mettent en jeu la création d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel (en réticulant chimiquement, photochimiquement ou thermiquement) auquel est lié le chromophore nonlinéaire. Cette approche donne les meilleurs résultats en terme de stabilité, mais il exige la polarisation du matériau en même temps que sa réticulation. La réticulation par la technique de sol-gel [147,148] ainsi que la photoréticulation [149,150, 151, 152] ont été déjà réalisées.

### **III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES**

---

Cependant, la procédure de photoréticulation induit systématiquement un effet de blanchiment qui entraîne une détérioration des propriétés nonlinéaires. Les autres travaux ont été consacrés aux chromophores possédant des doubles sites réactifs pour la réticulation [153], les résines thermocurables époxy [154] ou le polyuréthanes [155,156]. Dans ce cas, la formation d'un prépolymère portant les chromophores nonlinéaires est nécessaire. Ces matériaux sont réticulés en étant chauffé à une température du même ordre de grandeur que leur température de transition vitreuse, tout en appliquant le champ polarisant. Toutefois, la température de transition vitreuse ne cesse d'augmenter au cours du processus de polarisation, ce qui le rend très délicat.

Les groupements réactifs utilisés habituellement dans la réaction de réticulation thermique sont :

- les amines,
- les époxy,
- les alcools,
- les uréthanes.

Nous avons mené des études sur un polymère à réticulation thermique possédant des groupements époxy. Il est nommé dans la littérature comme Red Acid Magly [157]. Ce composé a été synthétisé par M. Fabrice Odobel, du LSO à l'Université de Nantes. Ce matériau, dont la structure chimique est schématisée en fig.75, est composé d'une matrice (contenant des groupes époxy) greffée avec un chromophore comportant un groupement carboxylique. Le chromophore est le 4'-[N-(2-méthacryloxy éthyle)-N-éthyle]amino-4-nitro-2-carboxyazobenzène. Le prépolymère utilisé est le glycidyl méthacrylate. A environ 145°C, les groupements époxy réagissent, par stimulation thermique, avec des fonctions carboxyliques portées par les chromophores. Cette réticulation permet une meilleure stabilité d'orientation polaire induite des molécules dans le temps. Comme nous le verrons plus tard, en cours de la réticulation, différents facteurs physico-chimiques interviennent, notamment l'augmentation de la température de transition vitreuse du matériau, ceci rendant très délicat le processus de polarisation. La température de transition vitreuse du polymère non-réticulé mesurée par analyse calorimétrique différentielle a été trouvée autour de 49°C. Cependant, notons que si on chauffe le polymère, le réseau tridimensionnel se forme, et la rigidité du polymère augmente alors. Ainsi la température  $T_g$  augmente au cours de la réticulation et la notion de  $T_g$  pour le matériau réticulé est donc floue.

Ce polymère est très stable thermiquement et peut être utilisé dans des dispositifs électro-optiques fonctionnant à des températures élevées. Un modulateur électro-optique de phase a été réalisé à base de ce polymère [158]. Les pertes dues à la propagation sont égales à 2 dB/cm. Les coefficients électro-optiques induits gardent une valeur constante pendant plusieurs semaines, à la température de 85°C [158]. Des études en temps réel des coefficients électro-optiques pendant la procédure de polarisation par champ électrique pulsé thermo-assistée ont été réalisées [159], et ont permis de déterminer le degré de réticulation [160]. La polarisation par champ électrique photo-assistée a été aussi démontrée [161]. Le modèle théorique, décrivant la dynamique de croissance des propriétés nonlinéaires d'ordre deux dans un polymère réticulable sous l'action d'un champ électrique pulsé a été proposé [161]. Il est basé sur une diffusion rotationnelle des molécules dipolaires azoïques entre des sites de réticulation distribuées aléatoirement dans une matrice polymère.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

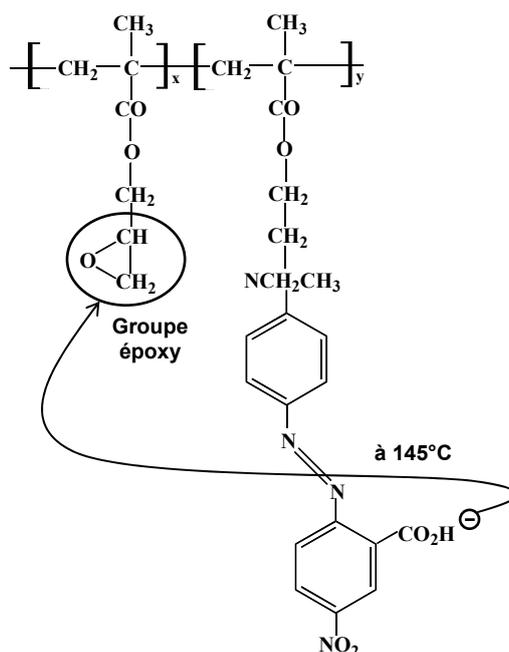


Fig.75. Structure chimique du polymère thermoréticulable ;  $x = \frac{2}{3}$ ,  $y = \frac{1}{3}$ .

#### III.3.1. Préparation des films minces

Les couches minces sont réalisées sur substrats de verre du type Corning 7059 dont le spectre de transmission est présenté sur la fig.76. L'épaisseur d'un échantillon dépend des paramètres (vitesses) de dépôt à la tournette qui peuvent être modifiés selon les besoins. Les films polymères sont déposés à partir d'une solution de polymère dissout dans du 1,1,2-trichloroéthane de concentration 134 g/l. Le spectre UV-Vis de l'échantillon non-réticulé est représenté sur la fig.77. Le pic d'absorption se situe autour de 520 nm, ce qui donne aux films une couleur rose. L'épaisseur des couches a été mesurée avec un profilomètre Dektak dont la précision est de  $\pm 2\%$ .

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

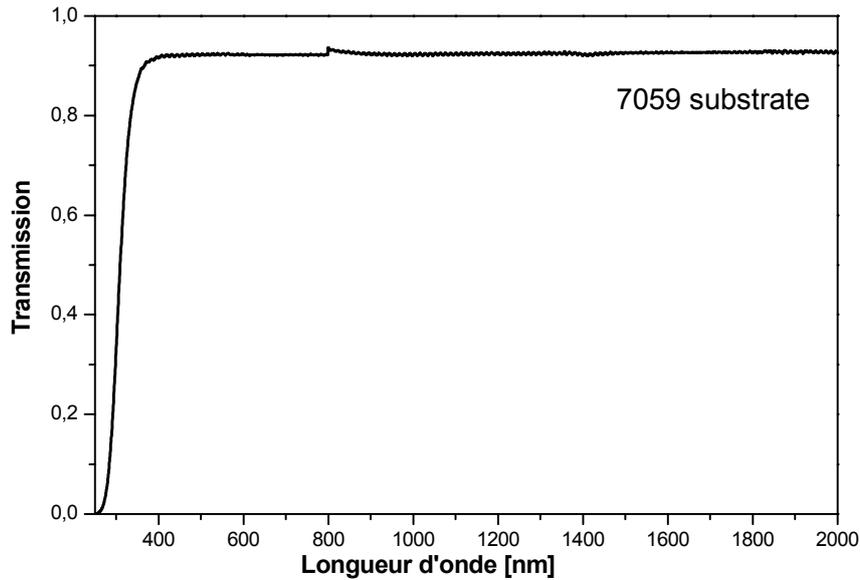


Fig.76. Spectre de transmission du substrat de verre Corning 7059.

Dans un premier temps nous avons étudié les deux types d'échantillons – réticulés et non-réticulés, pour comparer la dynamique de la croissance et décroissance dans ces deux cas. Les films ont été préparés à partir d'une solution de 1,2-dichloroéthane. Avant le dépôt à la tournette la solution a été filtrée au moyen d'un filtre Millipore Téflon ( $0,45\ \mu\text{m}$ ). L'échantillon non-réticulé avait une épaisseur de  $350\ \text{nm}$ , sa densité optique à  $532\ \text{nm}$  était égale à  $1,57$  et une longueur de cohérence était de  $11,6\ \mu\text{m}$ . Ensuite, nous avons préparé l'échantillon réticulé, d'une densité optique la plus proche possible de celle de l'échantillon non-réticulé, en chauffant le film jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  dans un four sous atmosphère ambiante (aucune procédure d'orientation n'a été appliquée). Cette couche, de  $600\ \text{nm}$  d'épaisseur, avait une densité optique à  $532\ \text{nm}$  et une longueur de cohérence de, respectivement,  $1,57$  et  $3,99\ \mu\text{m}$ . Dans la fig.77 sont présentés les spectres d'absorption de ces deux couches polymères. On observe d'autre part un déplacement du pic d'absorption vers les longueurs d'ondes plus courtes (blueshift, décalage hypsochromique) de la bande d'absorption à priori lié à la structure chimique différente après réticulation. Dans le cas des échantillons étudiés, ce blueshift est de  $37\ \text{nm}$ . Sur la fig.77, la flèche rouge indique la direction du déplacement du pic d'absorption. La différence de couleur des deux échantillons – réticulé et non réticulé, est mise en évidence dans la photo en fig.78.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

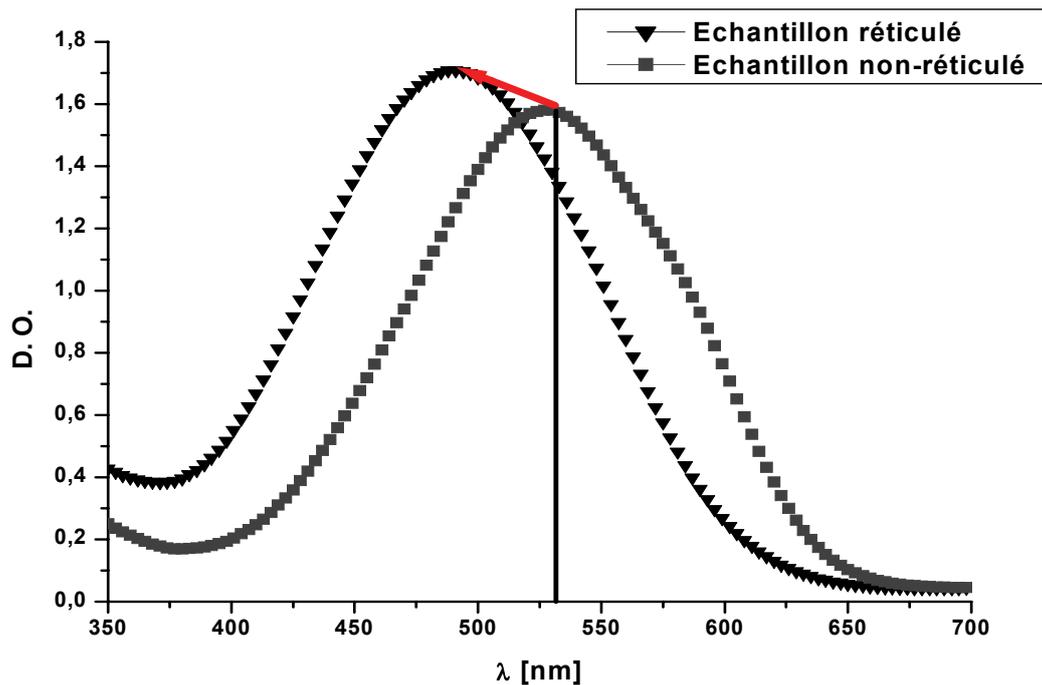


Fig.77. Spectres des échantillons non-réticulés (carrés) et réticulés (triangles). La ligne verticale indique la longueur d'onde de 532 nm. La densité optique du film non-réticulé et réticulé est respectivement égale à 1,57 et 1,35. Le blueshift est de 37 nm.



Fig.78. Photo d'un échantillon non-réticulé (à gauche, couleur rose intense) et réticulé (à droite, rouge).

Nous avons aussi essayé de mesurer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère réticulé. Le polymère a été testé par la technique de calorimétrie différentielle à balayage et la poudre s'est décomposée à très haute température (environ 300°C), sans avoir donné de résultat. Nous avons aussi utilisé une technique de microscopie pour estimer la  $T_g$ . Pour cela, il faut faire une rayure sur la surface du polymère. On pose ensuite le film sur une platine chauffante sous un objectif de microscope et on augmente la température de la platine. Une caméra vidéo couplée à l'objectif de microscope permet d'observer le comportement de la rayure : la température de transition vitreuse est identifiée quand la rayure disparaît. Parfois, il arrive que la rayure se déplace avant d'être sur le point de disparaître, dû à la dilatation thermique du verre qui constitue le substrat. Sur la fig.79 sont présentées les photos du polymère réticulé prises pour différentes températures, avec un microscope polarisé BX60 équipé d'une platine thermique Linkam 350. La rayure n'a pas disparu, elle s'est déplacée, et

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

à 300°C, le photochrome s'est décomposé. Ainsi, nous n'avons pas pu déterminer la  $T_g$  du polymère réticulé. On peut supposer qu'il n'est pas possible de définir une  $T_g$  pour les polymères réticulés – le matériau étant beaucoup trop rigide pour permettre le mouvement des chaînes polymériques. Ces études ont été menées à l'École Polytechnique de Wrocław, en Pologne. Toutefois, Bosc et al. ont trouvé une  $T_g$  égale à 157°C par la technique de calorimétrie différentielle à balayage sur un appareil Perkin-Elmer DSC4, avec vitesse de chauffage 40°C/min, sous azote [162].

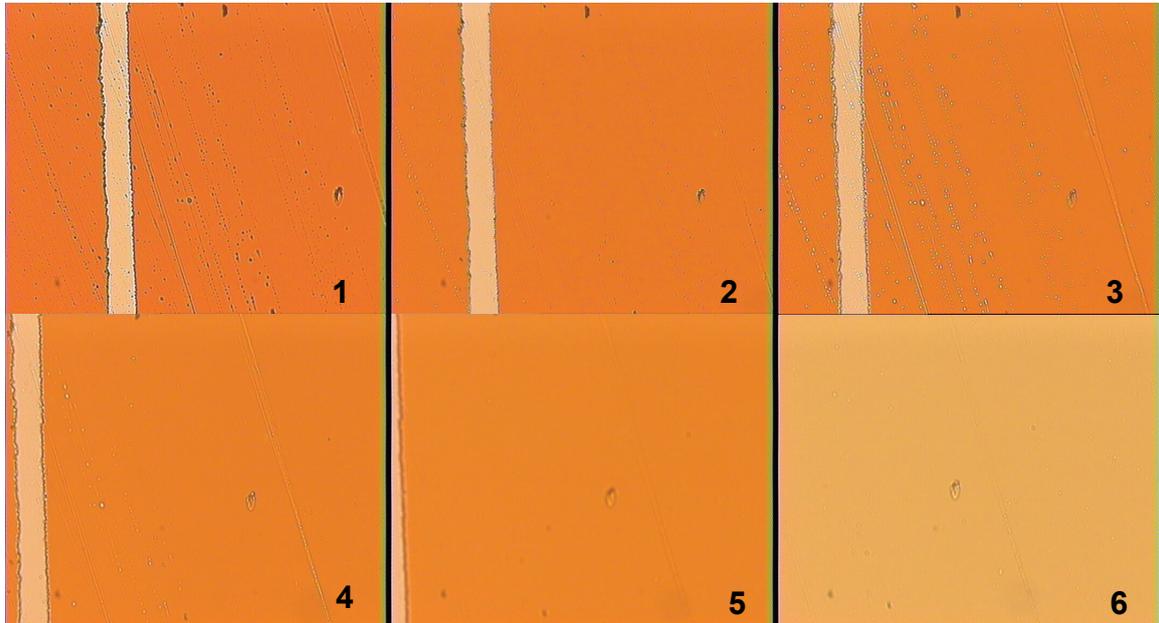


Fig.79. Photos du polymère réticulé chauffé jusqu'à 1) 25°C, 2) 75°C, 3) 100°C, 4) 150°C, 5) 200°C, 6) 300°C. A 300°C, le polymère s'est décomposé (sa couleur est devenue jaune). La rayure s'est déplacée à gauche à cause de la dilatation thermique du substrat de verre. La taille de chaque photo est de 20 mm × 20 mm.

#### III.3.2. La dynamique d'orientation tout-optique d'une couche réticulée et non-réticulée

Les deux échantillons sont orientés par la technique de polarisation tout-optique dans une configuration avec prisme et à température ambiante. On utilise les intensités usuelles des faisceaux d'écriture, optimisées pour le DR1-MMA 35/65 (rapport théorique optimal défini par égalisation des probabilités d'excitation à  $\omega$  et  $2\omega$ ). Lors de la phase de lecture de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite, l'échantillon est constamment sous irradiation. Nous testons la décroissance photoinduite sous l'irradiation avec des faisceaux à  $\omega$  et ensuite à  $2\omega$ . Sur la fig.80 sont présentés les résultats obtenus pour les échantillons non-réticulé et réticulé [163].

L'échantillon non-réticulé possédait une épaisseur de 350 nm. Sa longueur de cohérence, définie comme  $l_c = 2\pi/\Delta k = \lambda_{2\omega}/(n_\omega - n_{2\omega}) = \lambda_{2\omega}/\Delta n$ , ( $n_\omega$  et  $n_{2\omega}$  sont les indices de réfraction de l'onde fondamentale et de l'onde à la fréquence de second harmonique), était égale à 11,6  $\mu\text{m}$ . La densité optique à 532 nm était de 1,57.

L'échantillon réticulé préparé avait une densité optique à 532 nm aussi proche que possible de celle de l'échantillon non-réticulé. Le processus de réticulation a été effectué en chauffant

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

l'échantillon jusqu'à 150°C dans un four à atmosphère ambiante et sans application de champ électrique. L'épaisseur de l'échantillon était de 600 nm, la densité optique à 532 nm était égale à 1,35, sa longueur de cohérence était de 3,99  $\mu\text{m}$ .

Les intensités relatives des faisceaux d'écriture à  $\omega$  et  $2\omega$  ont été optimisées pour le DR1-MMA 35/65 et n'ont pas été réajustées pour le polymère réticulable.

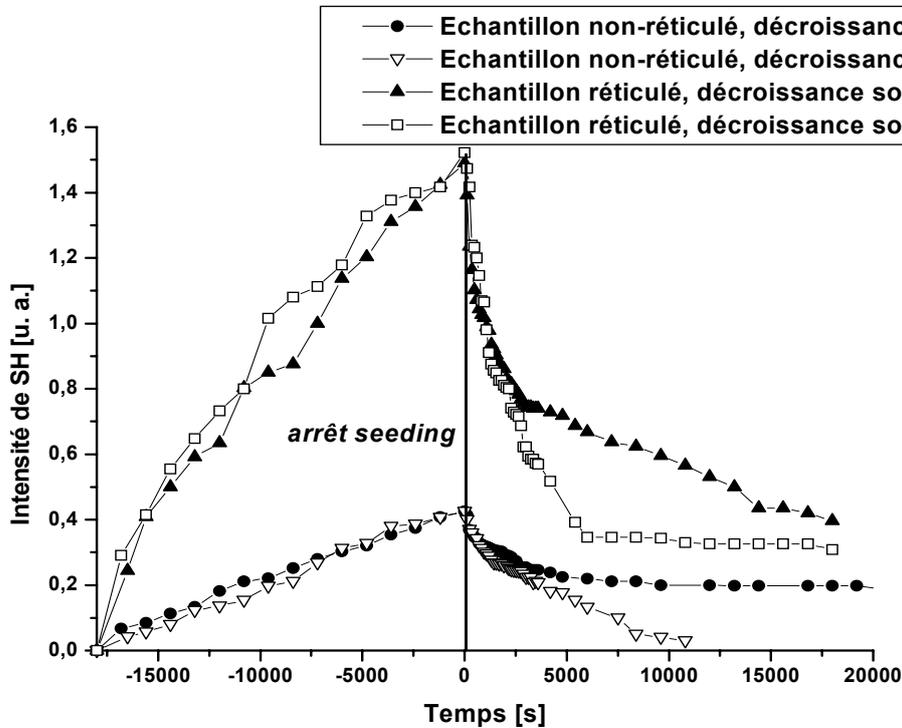


Fig.80. Dynamique de croissance et de décroissance pour les échantillons non-réticulé et réticulé. Les temps négatifs correspondent au processus de préparation, les temps positifs sont associés à l'étude de la stabilité temporelle de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite, après arrêt du processus de polarisation. La relaxation est étudiée sous irradiation à  $\omega$  et  $2\omega$  après arrêt du seeding. Les cercles et triangles noirs représentent respectivement la décroissance sous irradiation constante à  $\omega$  (IR) pour les échantillons non-réticulé et réticulé. Les carrés et les triangles blancs représentent respectivement la relaxation photoinduite à  $2\omega$  (532 nm) pour les échantillons non-réticulé et réticulé.

#### III.3.2.1. La dynamique de croissance

Ainsi, quel que soit l'échantillon (réticulé ou non), on observe une croissance progressive de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  photoinduite. Après la montée initiale, cette dernière finit par atteindre une valeur stationnaire. Les temps de préparation sont ici trop courts pour atteindre la valeur de saturation. Cela peut paraître surprenant, mais comme on peut le remarquer sur la fig.80, l'échantillon réticulé donne un signal de SH généré plus fort que l'échantillon non-réticulé. Ceci ne peut pas être attribué à une épaisseur de l'échantillon non-réticulé trop élevée et entraînant une absorption trop grande du signal, car son épaisseur est plus mince que sa demi-longueur de cohérence. L'explication peut être basée sur le fait que la longueur d'onde de second harmonique est très proche du pic d'absorption de l'échantillon non-réticulé. Ainsi, du

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

fait de l'absorption à  $2\omega$  (plus grande dans l'échantillon non-réticulé que réticulé), le contraste des franges décroît au cours de la propagation à l'intérieur du film. De ce fait, les conditions de seeding sont inhomogènes et l'efficacité de polarisation varie avec l'épaisseur. De plus, du fait de l'absorption à  $2\omega$ , lors de la phase de la lecture, le signal de SH généré est atténué avec l'épaisseur traversée. Il est aussi possible que pour l'échantillon réticulé, la réticulation ne soit pas totale, et que dans l'échantillon non-réticulé, la  $T_g$  soit trop basse pour permettre une orientation permanente. Les résultats de l'ajustement théorique des courbes de croissance sont présentées en tableau 14. Le diamètre des faisceaux d'écriture était de 1 mm à la surface l'échantillon. Les faisceaux ont été fortement focalisés dans le but d'augmenter l'efficacité d'orientation tout-optique.

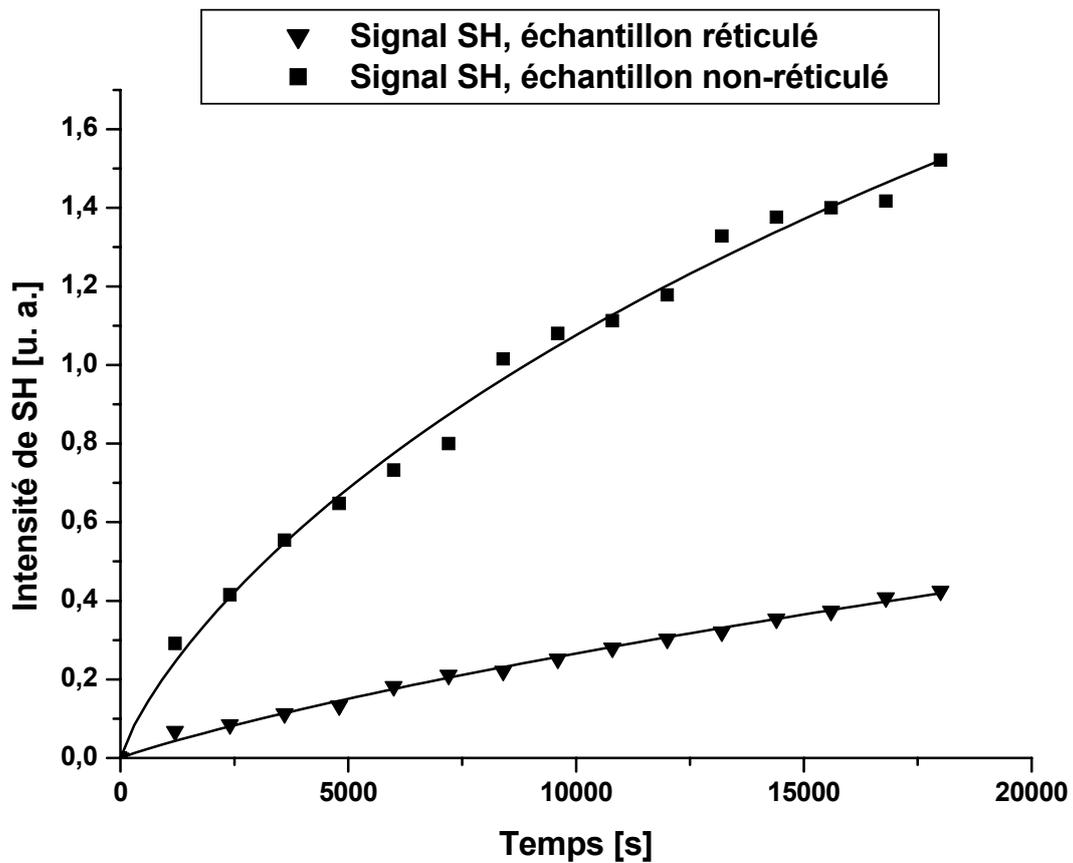


Fig.81. Suivi temporel de la dynamique de croissance du signal de SH généré par l'échantillon non-réticulé (triangles) et réticulé (carrés). Les courbes en continu sont les ajustements théoriques à la fonction exponentielle étendue de la forme

$$y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c \right]^2.$$

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) échantillon non-réticulé	Signal faible $2\omega$ (ordre 0) échantillon réticulé
$a$	2,78189	$4,8406 \pm 2,75835$
$b$ [s]	78663,35488	28292,77645
$c$	$0,48204 \pm 0,24513$	$0,43278 \pm 0,05612$

Tab.14. Paramètres simulés à partir de l'équation théorique décrivant la croissance temporelle d'intensité du signal de SH généré. Le paramètre  $a$  correspond à la valeur d'intensité du signal de SH à saturation,  $b$  est une constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance, et  $c$  est un paramètre indiquant la distribution des temps caractéristiques de croissance ( $0 < c \leq 1$ ).

Les ajustements théoriques ne nous permettent pas d'extrapoler la valeur de  $a$ . En effet, la valeur de  $a$  obtenue est très proche de la valeur initiale fournie par l'utilisateur. De plus, les extrapolations de la valeur de  $a$  sont délicates à mener, puisque la saturation de l'intensité du signal de SH généré n'est pas atteinte. Sur la durée de l'expérience, on n'observe pas un plateau mais une croissance lente et constante. On suppose que la différence de comportement par rapport au DR1-MMA 35/65, ou un plateau est rapidement atteint (après une heure environ), est liée à la différence de rigidité entre la matrice du polymère réticulable et la matrice de PMMA.

A priori, plus la rigidité de la matrice est importante, plus le temps de montée est long. Cependant, à partir des ajustements, on obtient un temps de montée plus important pour l'échantillon réticulé que pour l'échantillon non-réticulé. Ceci peut être expliqué par le fait que l'échantillon non-réticulé est exceptionnellement "mou" : sa  $T_g$  est de  $49^\circ\text{C}$  et il est difficile de l'orienter de façon permanente sans que la réticulation aie lieu, d'où le temps très long de la montée de l'intensité du signal de SH généré.

#### III.3.2.2. La dynamique de relaxation photoinduite

Selon le modèle de polarisation tout-optique, l'obtention d'une efficacité la plus élevée possible correspond à une égalisation des probabilités d'excitation à  $\omega$  et à  $2\omega$  (équation 50-a). Les molécules photochromiques étant excitées par les deux longueurs d'ondes, elles doivent absorber de la même façon aux deux fréquences. Lors de la phase de lecture, l'échantillon est exposé à une irradiation monofréquence. Ce champ optique n'est pas polaire, mais il excite des molécules d façon axiale et induit une relaxation d'ordre polaire. La décroissance du signal de SH généré par l'échantillon en résulte. Par conséquent, les intensités des faisceaux d'écriture à  $\omega$  et  $2\omega$  ayant été optimisées pour le processus d'orientation tout-optique, en gardant les mêmes intensités lors de la phase de lecture, on devrait retrouver des temps caractéristiques de relaxation photoinduite à  $\omega$  et  $2\omega$  similaires. Les courbes sur les figures 82 et 83 indiquent que la relaxation photoinduite à  $2\omega$  est plus rapide que celle à  $\omega$ . Les intensités employées sont optimisées pour le DR1-MMA 35/65 qui présente un spectre d'absorption différent de celui du polymère réticulable, ces intensités ne sont donc pas optimisées pour l'orientation tout-optique de ce dernier. Sur la fig.83 sont présentées les courbes de décroissance et l'ajustement théorique à l'équation (69). Les paramètres caractéristiques obtenus à partir de ces ajustements sont donnés en tableau 15. Les deux échantillons présentent une assez bonne stabilité temporelle de la susceptibilité de second ordre  $\chi^{(2)}$  sous irradiation avec le faisceau fondamental, ceci durant les 5 heures de la phase de

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

lecture. Nous avons aussi testé la relaxation dans le noir (le faisceau  $\omega$  est uniquement présent lors de la mesure) et nous avons constaté que la décroissance était beaucoup plus lente par rapport à la relaxation photo-induite, ce qui indique que la relaxation orientationnelle dans le noir est très peu efficace.

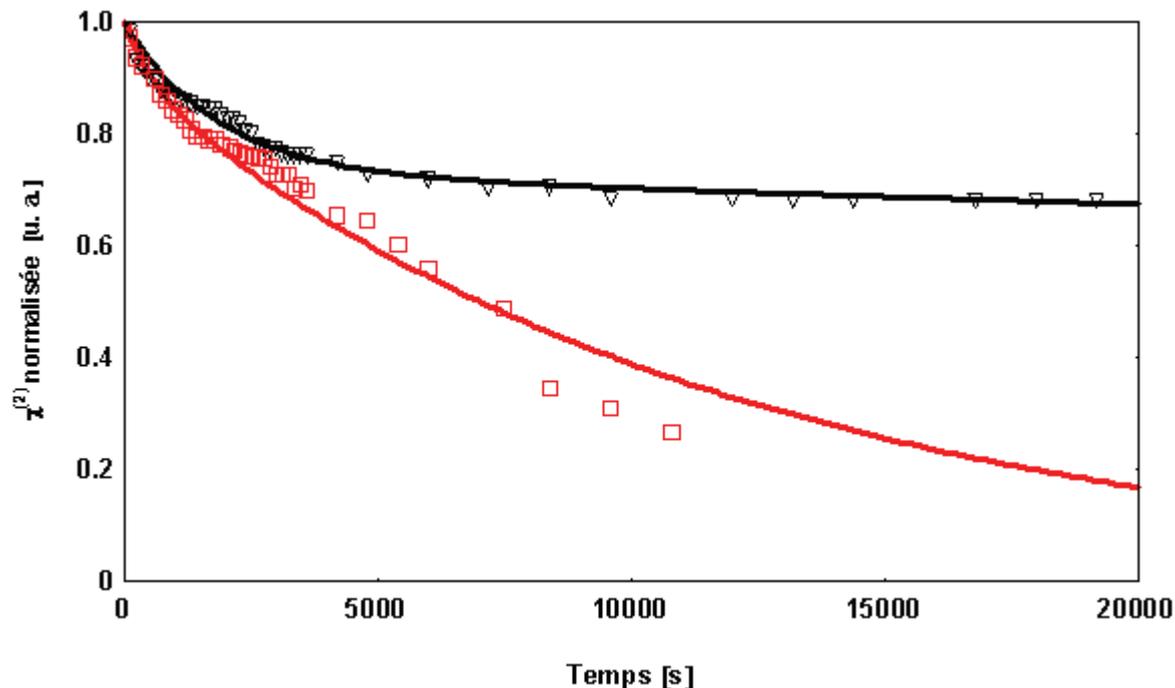


Fig.82. Dynamique de décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée dans l'échantillon non-réticulé. Les triangles correspondent à la décroissance de  $\chi^{(2)}$ , sous illumination constante avec le faisceau fondamental. Les carrés correspondent à la décroissance de  $\chi^{(2)}$ , sous illumination constante avec le faisceau de second harmonique (le faisceau SH de la lecture a été coupé lors de la mesure de chaque point). Les courbes en continu sont les ajustements théoriques, à l'équation (69), des points expérimentaux.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

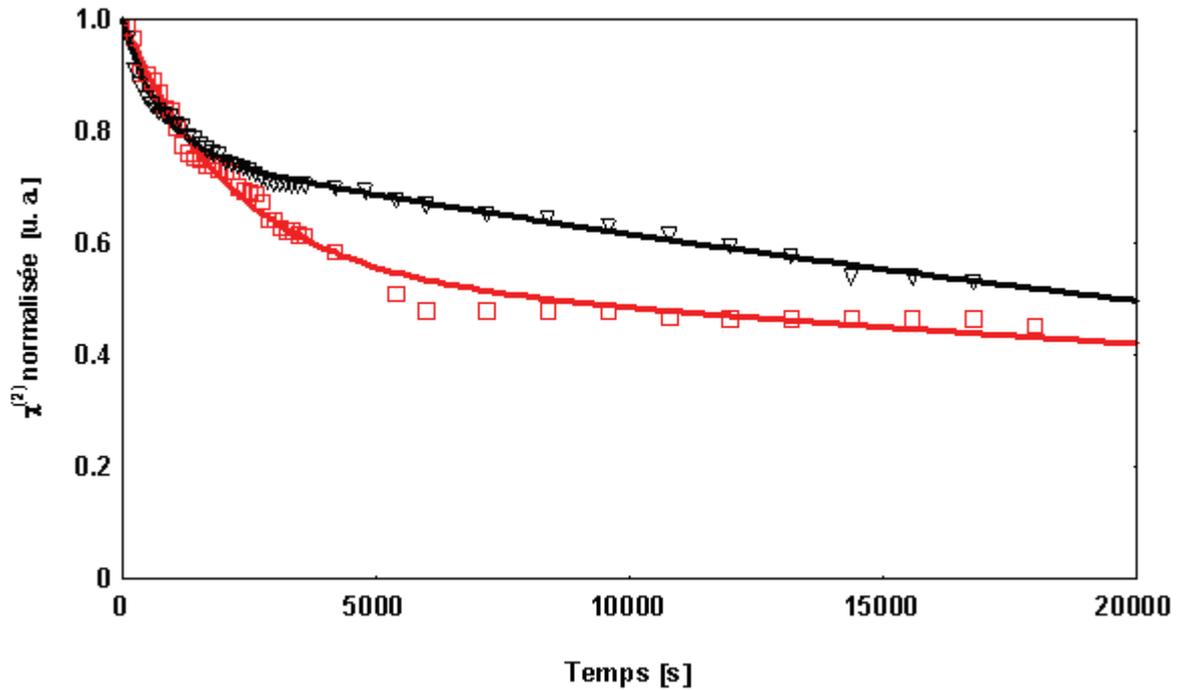


Fig.83. Comparaison des dynamiques de décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée dans l'échantillon réticulé. Les triangles correspondent à la décroissance de  $\chi^{(2)}$  sous illumination constante avec le faisceau fondamental de lecture. Les carrés correspondent à la décroissance de  $\chi^{(2)}$  sous illumination constante avec le faisceau de second harmonique (le faisceau SH de la lecture a été coupé lors de la mesure de chaque point). Les courbes en continu sont les ajustements théoriques, à l'équation (69), des points expérimentaux.

Echantillon	Décroissance sous $\omega$				Décroissance sous $2\omega$			
	$t_1$ [s]	$A$	$t_2$ [s]	$B$	$t_1$ [s]	$A$	$t_2$ [s]	$B$
Non-réticulé	1750	0,26	203218	0,74	580	0,1	11876	0,9
Réticulé	753	0,23	46233	0,77	2124	0,45	73617	0,55

Tab.15. Paramètres d'ajustement théorique à l'équation (69) des courbes de relaxation photoinduite de  $\chi^{(2)}$  dans le film réticulé et non-réticulé sous une irradiation constante à  $\omega$  et  $2\omega$  pour les signaux verts forts observés.

Les valeurs des paramètres  $A$  et  $B$  obtenues à partir de l'ajustement théorique indiquent que la perte de l'ordre polaire provient en majorité de la réorientation des isomères *trans* qui tournent sous excitation par le faisceau de lecture, et ne retrouvent plus leur orientation initiale. Toutefois, la stabilisation du signal de SH généré observée sur certains niveaux montre qu'une fraction des molécules reste figée. Il est possible que les faisceaux d'écriture induisent une réticulation par agitation thermique. Cela peut être testé en augmentant la cadence des tirs du laser : comme la polarisation des chromophores est le compromis entre l'orientation photoinduite et la relaxation orientationnelle, en changeant la fréquence des tirs du laser on pourra influencer la dynamique intégrale du processus. Cependant, cette expérience n'a pas été effectuée du fait que la fréquence des tirs du laser était déjà maximale. La  $T_g$  d'un échantillon réticulé étant plus haute que celle d'un échantillon non-réticulé, ceci

### **III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES**

---

joue un rôle dans les différentes valeurs de  $\chi^{(2)}$  observées. La rigidité de la matrice influe aussi sur l'efficacité du processus de polarisation tout-optique car elle détermine le facteur de diffusion  $D$ . La différence de  $T_g$  se traduit par la différence en valeur de  $D$  : la constante de diffusion est plus élevée pour le polymère non-réticulé. La susceptibilité d'ordre deux induite à saturation est liée au paramètre de diffusion par la relation donnée dans l'équation (60) :

$\chi_{sat}^{(2)} \propto \frac{1}{36 + 70D}$ . Ensuite, la nonlinéarité atteinte à saturation est plus élevée pour le

polymère réticulé que pour le non-réticulé. On aurait pu s'attendre à une valeur de  $t_2$  plus élevée pour le polymère réticulé. Cependant, il est difficile de prévoir à l'avance les résultats puisqu'il est impossible d'optimiser les intensités relatives des faisceaux pour les deux polymères (réticulé et non-réticulé) à la fois. Il y a forcément un polymère pour lequel ces intensités sont mieux adaptées pour l'orientation tout-optique. Ceci résulte donc, dans le cas du polymère pour lequel les intensités sont les mieux adaptées, en une meilleure stabilité temporelle après orientation sous irradiation.

L'observation de la génération de second harmonique dans un échantillon réticulé avant le processus de polarisation tout-optique pourrait provenir du fait que les liaisons entre les groupements carboxyliques des chromophores et les sites réactifs (groupes époxy) du polymère soient cassées. Les molécules peuvent ensuite être ré-excitées, réorientées de façon polaire, et ré-accrochées aux groupements époxy de nouveau. Toutes les molécules ne se sont probablement pas ré-accrochées et c'est pourquoi on observe une décroissance après arrêt de la phase d'écriture.

La réaction de réticulation réalisée avant le processus d'orientation tout-optique gêne les mouvements des molécules qui se sont accrochées durant la réticulation, ce qui empêche la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite d'atteindre un niveau équivalent à celui obtenu dans le cas d'un échantillon réticulé durant le processus d'orientation tout-optique.

La réaction de réticulation concerne aussi l'échantillon non-réticulé : l'échauffement dû à l'absorption des faisceaux d'écriture a aussi un effet sur la constante de diffusion  $D$ . Il y a en effet une compétition entre d'une part l'agitation thermique qui augmente la valeur de  $D$ , et d'autre part, la rigidité de la matrice (qui croît au cours de la réticulation) qui contribue à la diminuer. La  $T_g$  du polymère non-réticulé est très basse (49°C), la réorientation diffusionnelle qui tente de rétablir l'état isotropique initial désoriente les chromophores déjà orientés, ce qui résulte en une valeur plus basse de la susceptibilité nonlinéaire d'ordre deux (par rapport au cas d'un échantillon réticulé avant orientation). Il faut aussi remarquer que 5 heures après la phase d'écriture, le plateau de saturation n'est pas atteint, ce qui indique qu'un équilibre entre les différents processus de construction et de destruction (orientation nette photoinduite et diffusion réorientationnelle) n'est pas encore établi.

#### **III.3.3. La polarisation par effet Corona**

On chauffe le film au-dessus de la température de transition vitreuse du matériau ( $T_g = 80^\circ\text{C}$ ) pendant 30 minutes tout en appliquant un champ électrique à l'aide d'une pointe ( $U = 5,8\text{ kV}$  positif, le courant est d'environ  $1,5\ \mu\text{A}$ ). Le film est posé sur une surface métallique reliée à la masse. On fixe une distance pointe-film égale à 15 mm (pour les distances plus petites on a observé une dégradation du film). Après la première phase d'orientation, la température est augmentée à  $150^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes pour faire réagir le groupe époxy avec la fonction réticulante du chromophore (accrochage). La cinétique de la réaction de l'accrochage a été

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

étudiée dans le but de déterminer la température la plus efficace pour atteindre la réticulation entre les molécules nonlinéaires photochromiques et les groupements époxy du copolymère [164]. Ces études ont montré que la réaction impliquant les groupes époxy et les groupements carboxyliques du chromophore est achevée après 30 minutes à 150°C [164]. La réticulation permet une meilleure stabilité temporelle de l'orientation polaire induite. Le chauffage est réalisé sous atmosphère ambiante et la température est contrôlée par un thermocouple.

Bosc et al. [162] ont orienté des couches de 1,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en appliquant une tension de 5 kV tout en chauffant l'échantillon (dans un premier temps jusqu'à une température facilitant la rotation moléculaire, c'est à dire 70°C, et ensuite jusqu'à la température de réticulation (ancrage) pour figer l'orientation induite). Ils ont étudié la cinétique d'ancrage en fonction de la température appliquée pour effectuer la réticulation. La mise en œuvre de la réticulation est assez compliquée, car il est indésirable que les groupements époxy et les fonctions carboxyliques réagissent avant que la procédure de polarisation soit achevée. Le degré de réticulation a été testé par la technique de FTIR, en suivant en fonction de la température appliquée, la diminution du pic observé autour de 903  $\text{cm}^{-1}$ , pic qui est caractéristique du mode vibrationnel du cycle époxy. Sur la fig.84 est donnée l'évolution de la densité optique normalisée à 903  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps, pour les différentes températures appliquées à l'échantillon.

On peut remarquer que la réticulation n'apparaît pas encore à 70°C (celle-ci est la température de polarisation), mais elle est achevée après 20 min de chauffage à 150°C.

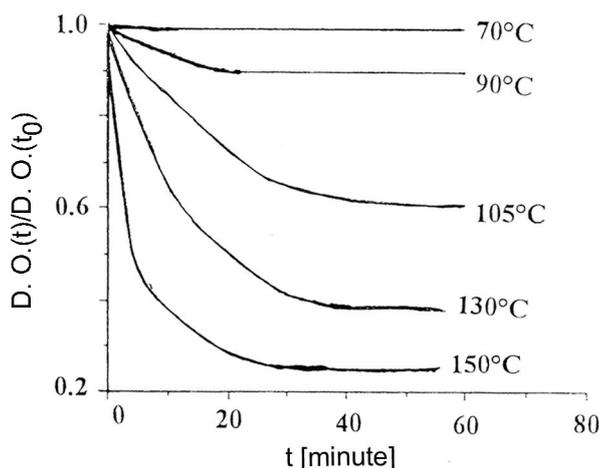


Fig.84. Densité optique normalisée de la bande d'absorption du groupement époxy à 903  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du temps et à différentes températures. Les échantillons étaient des couches minces du polymère étudié avec 30 % de contenu molaire du chromophore, orientées par effet Corona [162], recopié avec la permission de © John Wiley and Sons, Inc.].

#### III.3.4. Spectroscopie Raman

Ces études ont été effectuées à l'Université de Nantes, au Laboratoire de Physique des Isolants et d'Optronique (LPIO). L'expérience consiste à illuminer le film par un faisceau laser continu (laser Argon à 514 nm) couplé à un objectif de microscope ( $\times 50$ ). La spectroscopie Raman nous permet de sonder un endroit bien précis du film (sur un diamètre de 10  $\mu\text{m}$ ) et d'en tirer des conclusions concernant l'orientation des chromophores dans le film. Les mesures sont effectuées avec un spectromètre Jobin-Yvon T64000 dans une

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

géométrie de retro-diffusion (backscattering), couplé à un spectrographe. Une caméra CCD analyse le signal émis par l'échantillon sous excitation par le rayon laser. Les différentes raies émises caractérisent les vibrations des molécules photochromiques. Ainsi la raie intense à  $1340\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique du groupement  $-\text{NO}_2$ . Il a été démontré que le mode de "respiration" (les mouvements de rétrécissement et d'étirement subséquents) des cycles phényles para-substitués (observés à  $992\text{ cm}^{-1}$ ) se divise en plusieurs modes [165, 166]. De ce fait, le doublet à  $1580$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  est associé au mode de respiration des cycles benzéniques constituant les chromophores (l'étirement et le rétrécissement de la liaison C-C). Ce mode étant très polarisé, il ne peut être excité que si le champ électrique orientateur incident possède une forte composante dans le plan du cycle benzénique. Ainsi, ce mode doit disparaître lorsque les chromophores sont orientés perpendiculairement au film. Cette disparition est effectivement observée dans tous les films polarisés via orientation par effet Corona et conduit à une première conclusion qualitative : dans la zone testée ( $20$  à  $30\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre puisque le faisceau n'est pas focalisé pour ne pas dégrader le film), les cycles sont orientés dans un cône d'environ  $10^\circ$  autour de l'axe Oz (axe perpendiculaire au plan du film). La figure suivante présente les spectres Raman avant et après polarisation pour une puissance incidente de  $10\text{ mW}$  et un temps d'enregistrement de  $10$  et  $1$  seconde, respectivement [163].

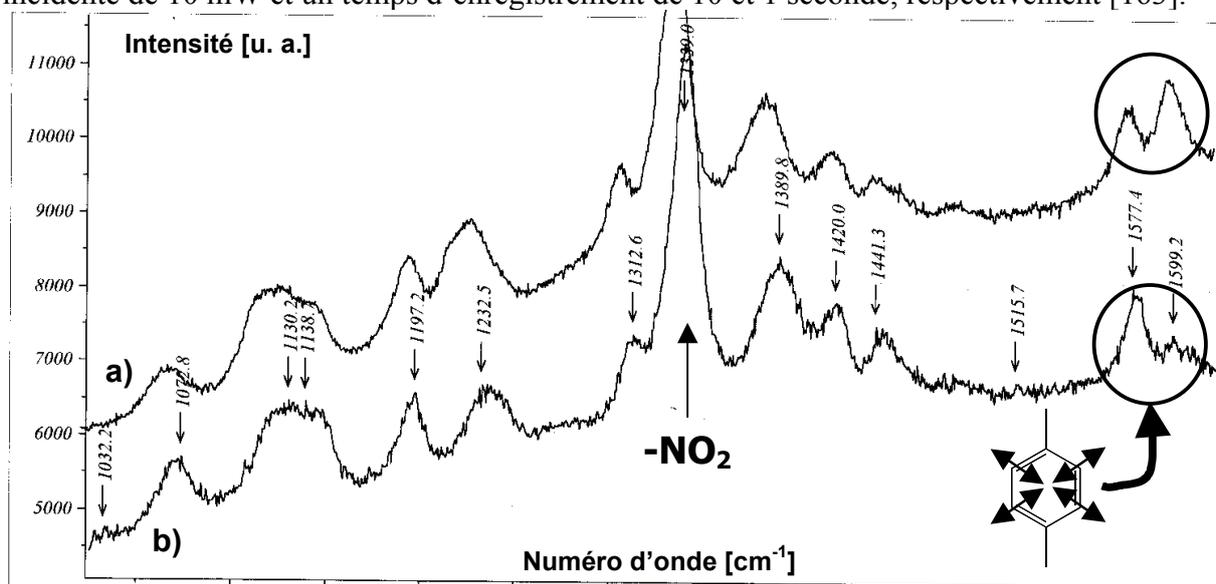


Fig.85. Spectres Raman de l'échantillon a) non-réticulé (courbe en haut) et b) réticulé et orienté par polarisation par effet Corona (courbe en bas).

#### III.3.5. Spectroscopie FTIR

Cette technique permet d'acquérir des spectres d'absorption dans l'infrarouge ( $300$ – $4000\text{ cm}^{-1}$ ,  $2,5$ – $33\text{ }\mu\text{m}$ ). Une transformée de Fourier du signal obtenu permet d'accéder au spectre en une seule acquisition. Deux films déposés sur silicium ont été testés avant (l'échantillon a été chauffé à  $90^\circ\text{C}$  pendant  $30$  minutes) et après la phase de réticulation (l'échantillon a été chauffé jusqu'à  $140^\circ\text{C}$  pendant  $30$  minutes). Leurs spectres sont donnés sur la figure suivante. La raie d'absorption du groupe époxy à  $904,68\text{ cm}^{-1}$  apparaît avant la procédure de réticulation et disparaît totalement après traitement thermique effectué sur l'échantillon ce qui indique que le matériau est totalement réticulé. Les mesures ont été effectuées au laboratoire de Physique des Isolants et d'Optronique (LPIO) de l'Université de Nantes.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Les pics autour de  $1150\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des groupements  $\text{CH}_2\text{--O--}$ . Le groupe  $\text{--CO--O--}$  ou  $\text{C--NO}_2$  (le cycle phénylique) donne naissance au pic à  $1338,6\text{ cm}^{-1}$ . Le pic à  $1732\text{ cm}^{-1}$  est dû aux vibrations des groupes substituants des cycles benzéniques, mais il est aussi caractéristique des aldéhydes et des cétones aliphatiques saturées ( $\text{--CO--}$ ) [167].

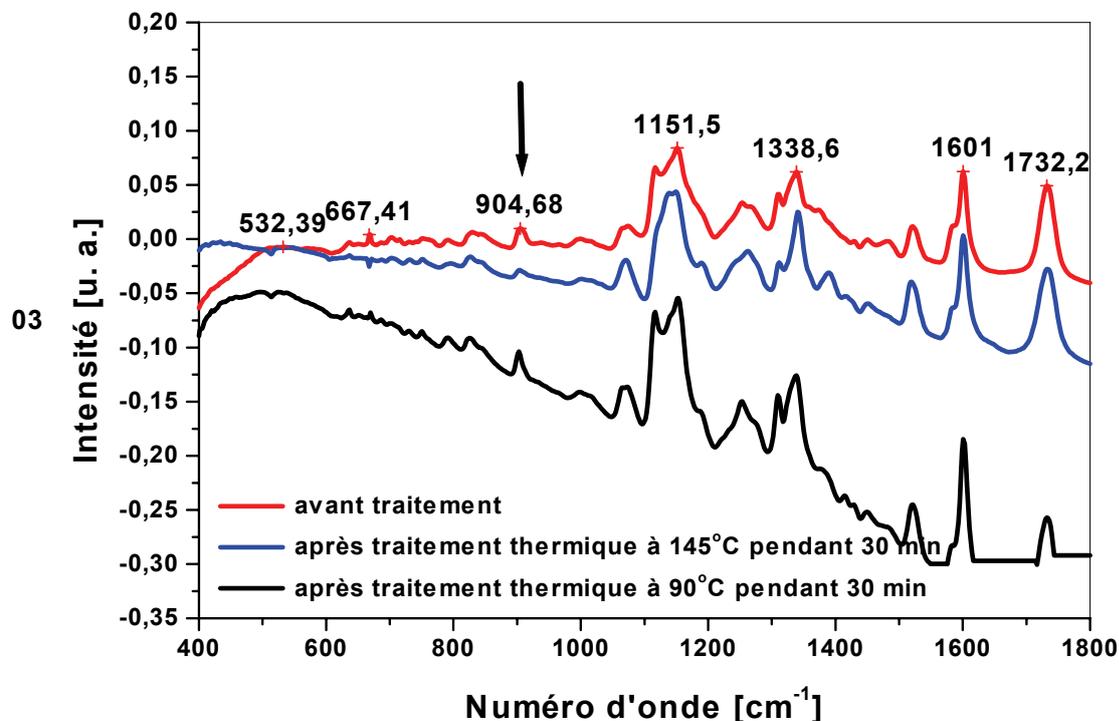


Fig.86. Spectres en transmission FTIR de l'échantillon non-réticulé et réticulé. La bande provenant d'un groupement époxy (à  $904,68\text{ cm}^{-1}$  et indiquée avec une flèche) disparaît après le traitement thermique au-dessus de la température de réticulation.

#### III.3.6. Polarisation tout-optique thermo-assistée

La dynamique de croissance du signal de second harmonique est gouvernée par la température. Dans la suite nous étudions la dynamique de croissance du signal de second harmonique en fonction de la température appliquée à l'échantillon. Nous avons tout d'abord tenté d'estimer la température critique à ne pas dépasser pendant la phase du seeding. Sur la fig.88 est présentée la dynamique d'orientation tout-optique de l'échantillon qui a été chauffé jusqu'à  $214^\circ\text{C}$  (le prisme avec l'échantillon ont été placés sur une platine chauffante). La fig.87 présente une modification du dispositif expérimental permettant de mener l'étude *in situ* du processus de polarisation tout-optique thermo-assistée. On observe une chute instantanée du signal généré dès que la température dépasse  $214^\circ\text{C}$ . La croissance progressive du signal de second harmonique témoigne qu'une orientation nette des molécules n'est pas immédiate, mais qu'elle est le résultat de nombreux cycles répétitifs d'isomérisation photoinduite *trans-cis-trans*, qui impliquent divers mouvements coopératifs de translation et de rotation entre les chaînes polymères et les chromophores [168]. Ces mouvements permettent finalement d'aboutir à une orientation polaire des molécules. L'équilibre entre les

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

processus de construction (orientation nette) et de destruction (diffusion orientationnelle) détermine la dynamique de la phase de préparation et son temps caractéristique. L'agitation thermique introduite lorsque l'échantillon est chauffé favorise la diffusion orientationnelle et, si elle est trop importante, la destruction presque totale de l'ordre polaire induit peut en résulter (voir la fig.88). Comme la réticulation n'est pas immédiate (il faut environ 25–30 minutes pour l'achever), une trop grande montée en température ne permet pas la réticulation instantanée, mais induit une augmentation trop importante de la mobilité moléculaire. Ainsi, il est nécessaire de trouver une température optimale pour pouvoir effectuer la réaction de réticulation et atteindre la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite maximale.

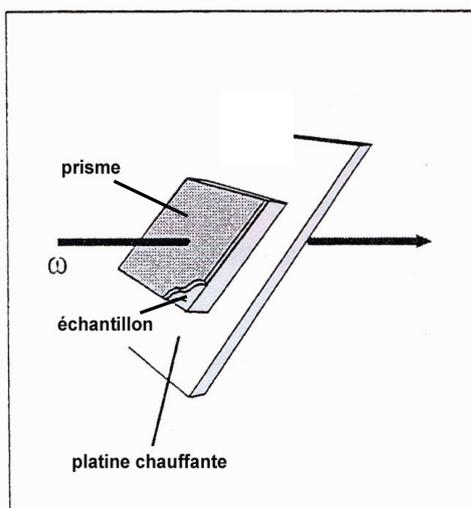
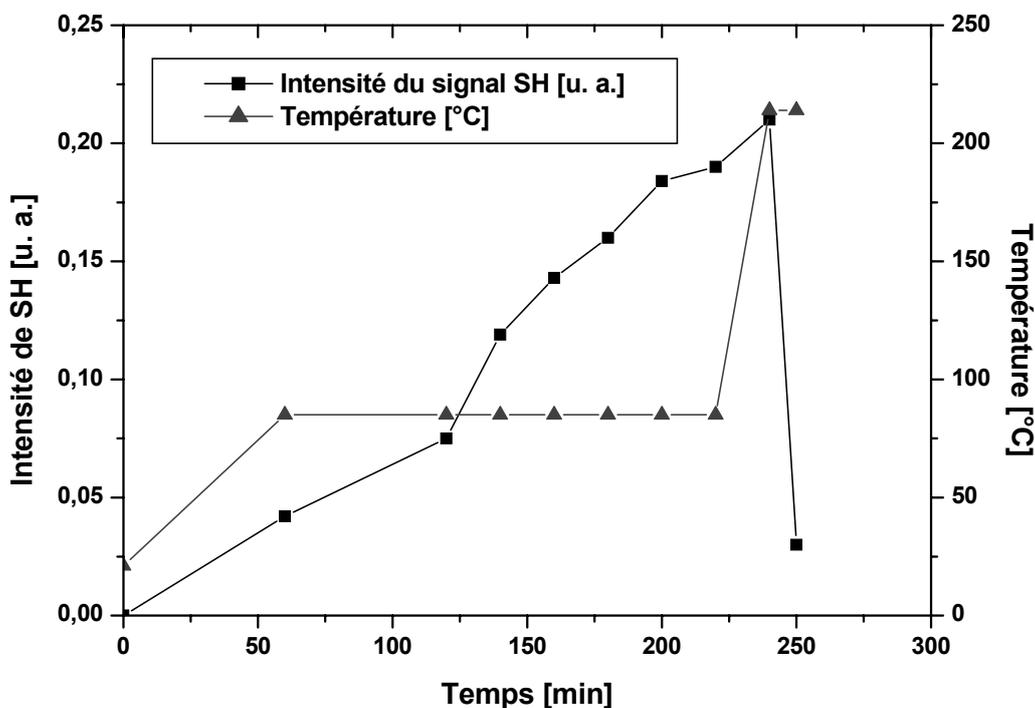


Fig.87. Dispositif d'étude d'orientation tout-optique thermo-assistée *in situ*. L'échantillon est placé sur un prisme, la platine chauffante est adjacente au film polymère.



### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Fig.88. Etude de la dynamique de croissance du signal de SH généré par l'échantillon chauffé lors de la phase du seeding pour atteindre la réticulation. On observe une décroissance rapide quand la température dépasse sa valeur critique.

Nous avons testé un échantillon de 336 nm d'épaisseur, qui initialement n'a pas été réticulé. L'échantillon a été placé sur un prisme et cet ensemble a été chauffé à l'aide d'une platine chauffante avec contrôle de la température. De ce fait, l'orientation tout-optique thermo-assistée peut être suivie *in situ*. Après plusieurs tests préliminaires, nous avons pu constater que la température optimale est égale à 145°C, ce qui est aussi la température de réticulation. Sur la fig.89 nous avons montré que même une augmentation de 5°C au-dessus de cette température optimale résulte en une chute immédiate du signal de SH généré (l'endroit indiqué par une flèche). Dès que la température revient à sa valeur optimale, le signal généré monte en puissance. Le plateau de saturation n'est pas atteint pendant la phase de préparation. A partir de l'ajustement théorique, on peut penser atteindre que la saturation est atteinte après environ 24 heures du seeding. Les paramètres obtenus après ajustement théorique sont donnés dans le tableau 16. A la surface de l'échantillon, le diamètre des faisceaux d'écriture était de 1mm.

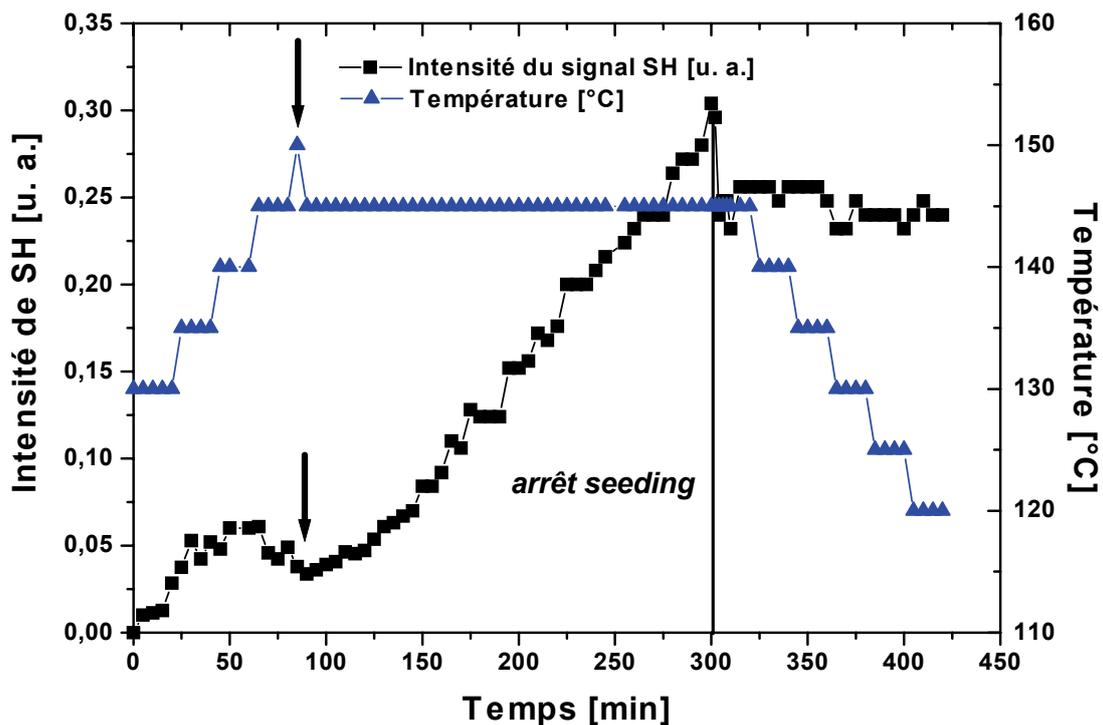


Fig.89. Dynamique d'orientation tout-optique de l'échantillon chauffé pendant seeding pour atteindre la réticulation. Notons la chute du signal lors que la température critique est franchie (indiqué avec une flèche).

Sur la durée de l'expérience on n'arrive pas à observer une saturation de l'intensité du signal de SH généré, mais une croissance lente.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

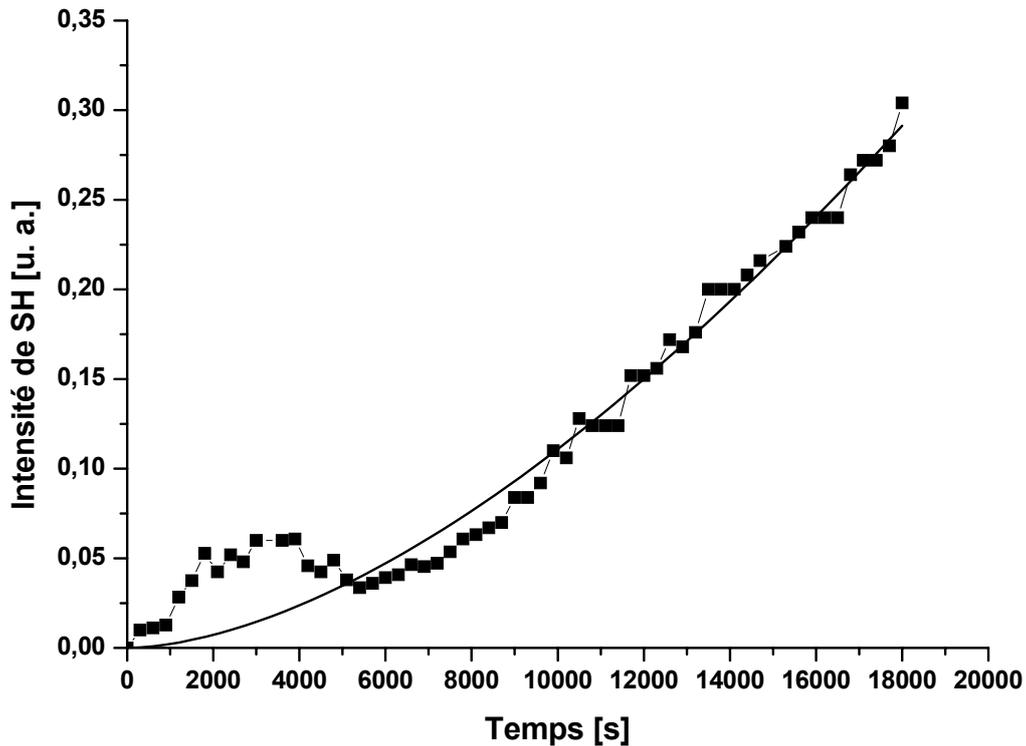


Fig.90. Dynamique de construction de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite dans le cas du polymère qui est en train de réticuler (l'échantillon était chauffé lors de la phase du seeding). La courbe en continu est un ajustement théorique à l'équation  $y = a \times \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c\right]^2$ .

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) échantillon chauffé pour la réticulation
$a$	$20,09856 \pm 1,8642$
$b$ [s]	$193965,34695 \pm 157,38$
$c$	$0,86385 \pm 0,22433$

Tab.16. Paramètres simulés à partir de l'équation théorique décrivant la croissance temporelle d'intensité du signal de SH généré. Le paramètre  $a$  correspond à la valeur d'intensité du signal de SH à saturation,  $b$  est une constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance, et  $c$  est un paramètre indiquant la distribution des temps caractéristiques de croissance ( $0 < c \leq 1$ ).

Encore une fois, l'ajustement est très délicat et ne permet pas d'extrapoler la valeur du paramètre  $a$ , puisque aucune saturation du signal n'est atteinte. On suppose que le processus de réticulation n'est pas totalement achevé (la longue durée de cette expérience, plus de sept heures, fait qu'il n'est pas aisé de la prolonger).

En vue d'applications pratiques, il faut mettre en évidence la relaxation par diffusion orientationnelle. La relaxation est testée en configuration "laser on", c'est-à-dire que

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

l'échantillon est exposé en continu au faisceau à  $\omega$ . On fixe l'origine de l'axe du temps à l'arrêt de la phase du seeding. Les courbes montrent une relaxation multiexponentielle (on peut distinguer une partie courte et longue) et les temps caractéristiques déduits de l'ajustement théorique à l'équation (69) sont regroupés dans le tableau 17. Lorsque la stabilité temporelle est évoquée, on s'intéresse au temps long (la décroissance lente). On constate que l'orientation photoinduite est très stable même sous une irradiation constante pendant 2 heures, surtout lorsqu'on la compare à la dynamique de décroissance du signal de SH généré par le DR1-MMA 35/65 (voir la fig.91).

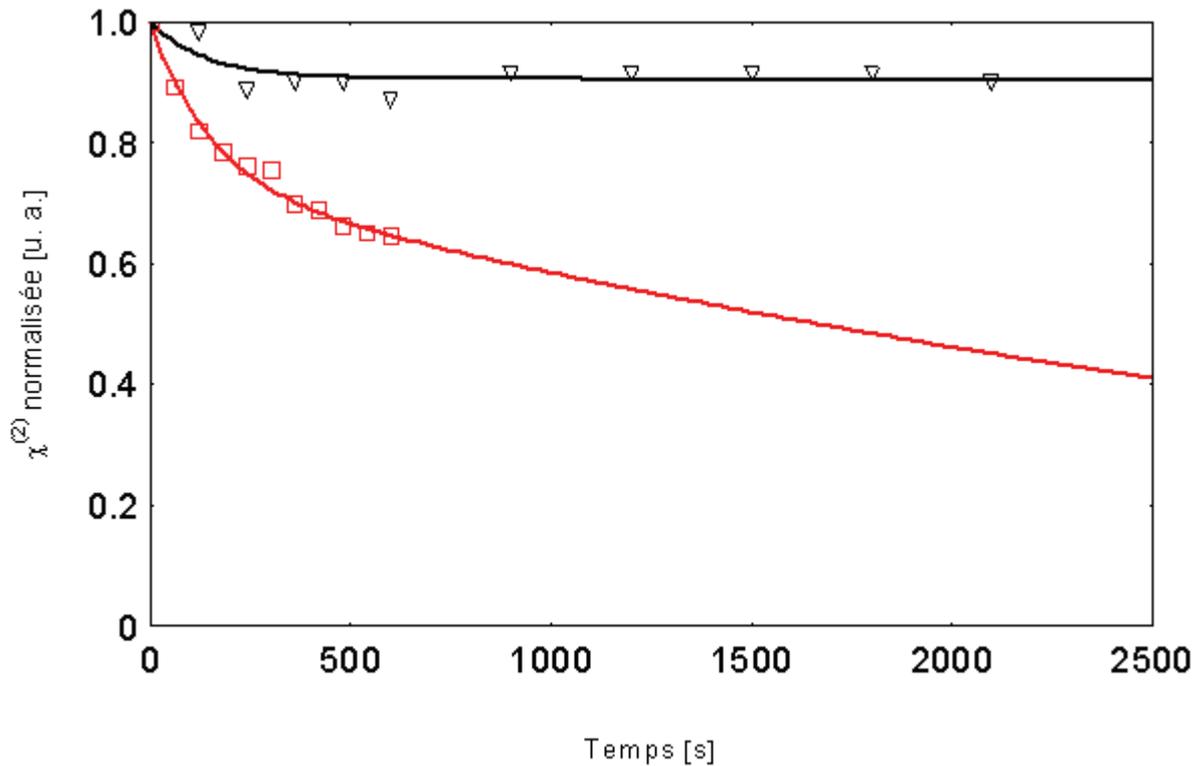


Fig.91. La dynamique de décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée. Les triangles correspondent à la décroissance de  $\chi^{(2)}$  induite dans le polymère réticulable. Les carrés correspondent à la décroissance de  $\chi^{(2)}$  dans le DR1-MMA 35/65 (l'échantillon est le même que celui utilisé dans le chapitre II). Les courbes en continu sont les ajustements théoriques, à l'équation (69), des points expérimentaux.

Paramètre	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) DR1-MMA 35/65	Signal fort $2\omega$ (ordre 0) échantillon chauffé pour la réticulation
$A$	0,26	0,09
$t_1$ [s]	147	140,232
$B$	0,74	0,91
$t_2$ [s]	4235	$8,88 \times 10^5$

Tab.17. Paramètres d'ajustement théorique à l'équation (69) des courbes de décroissance de  $\chi^{(2)}$  sous une irradiation continue à la fréquence fondamentale, pour les signaux à 532 nm générés par le film de DR1-MMA 35/65 et par le film chauffé pour réticulation.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Pour pouvoir dire avec certitude que la décroissance après la réticulation est beaucoup moins prononcée que dans le cas des films non-réticulés, nous avons étudié la décroissance à différentes températures. Les résultats obtenus pour l'échantillon de 300 nm d'épaisseur sont donnés en fig.92. Les flèches indiquent les moments où la décroissance a été testée. On remarque qu'au-dessous de la température de réticulation, la décroissance est rapide et le signal chute jusqu'à la moitié de sa valeur initiale. Une fois la réticulation accomplie, la décroissance est beaucoup moins prononcée (les pertes atteignent le 25 % de la valeur initiale) et après la chute rapide qui suit l'arrêt du processus du seeding (relaxation *trans-cis*), le signal reste pratiquement stable.

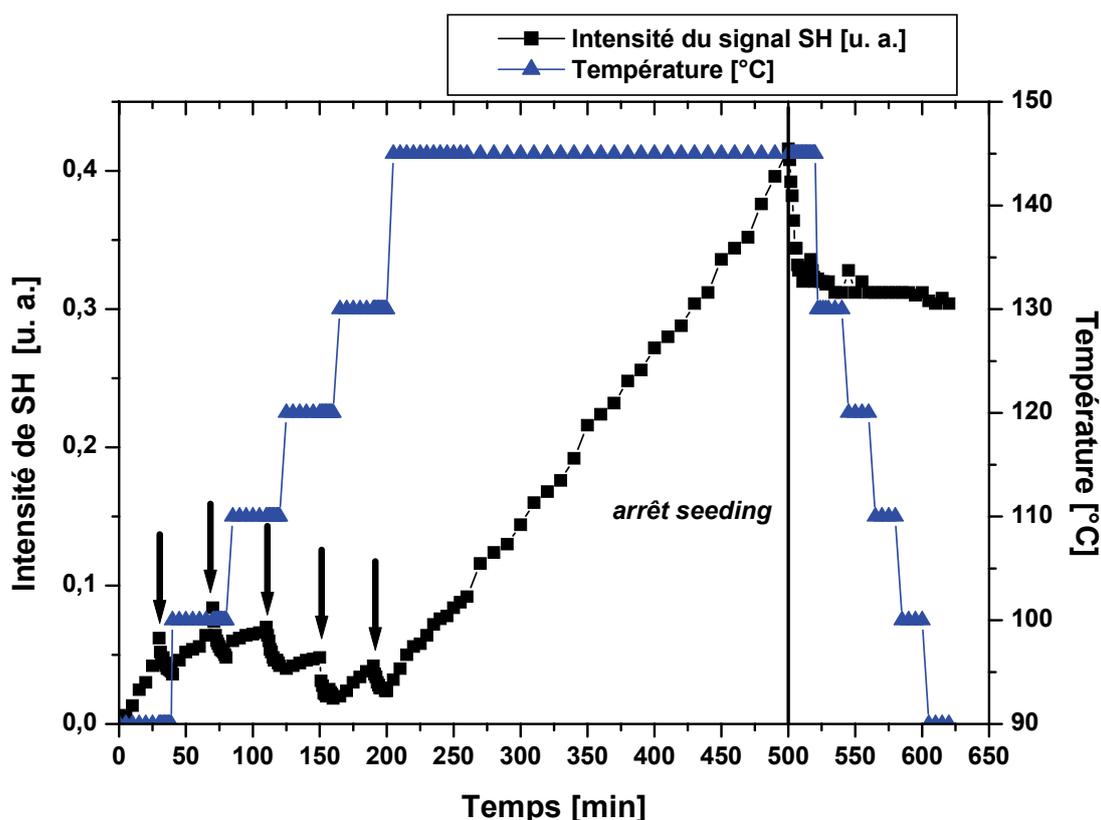


Fig.92. Suivi temporel de la croissance et décroissance du signal de second harmonique généré par l'échantillon qui a été chauffé pour réticuler. Après chaque montée de la température, la décroissance a été testée pendant 10 minutes (les flèches indiquent les moments où le processus de la lecture a commencé). Ensuite la réticulation a été effectuée pendant 5 heures en chauffant le film à 145°C, et la décroissance a été sondée. On peut observer une très bonne stabilité du signal de SH généré pendant une irradiation continue avec le faisceau fondamental. L'échantillon avait une épaisseur de 300 nm, la D. O. à 532 nm était égale à 1,08 après réticulation.

Après orientation et réticulation, on observe une diminution d'absorbance des films. La raison de cette diminution est soit le dichroïsme induit pendant la polarisation (orientation des molécules perpendiculairement à la lumière incidente), soit le changement de la structure chimique après réticulation. On observe d'autre part un blueshift de la bande d'absorption, à

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

priori lié à ce changement. Ce blueshift varie selon l'échantillon entre dix et trente nanomètres (dû probablement aux conditions de synthèse du polymère). Dans notre cas,  $\delta\lambda = 24$  nm (voir la fig.93). Nous avons aussi observé que l'absorption des couches minces qui ont uniquement été chauffées (sans champ orientateur optique ni électrique appliqué), diminue par rapport à l'absorption mesurée avant traitement thermique, ceci même si l'échantillon a seulement été chauffé (et non-orienté) au-dessous de sa température de réticulation. La diminution de l'absorption d'un matériau est uniquement normale si l'échantillon est orienté par effet Corona (la méthode est décrite en I.2.1). Après dépôt du film, les molécules photochromiques sont réparties de façon isotrope au sein du matériau. Une fois le processus de polarisation effectué, une certaine proportion de chromophores est orientée perpendiculairement à la surface du film. D'ailleurs, la comparaison des spectres avant et après la polarisation par effet Corona permet d'estimer les taux d'orientation induits dans le film. L'absorption du polymère réticulé étant mesurée dans un spectromètre dont la lumière sonde est polarisée dans le plan du film, les molécules orientées orthogonalement au plan du film ne contribuent pas à l'absorption totale. Ceci indique qu'un autre phénomène se manifeste – une modification chimique au niveau de la structure chimique du composé étudié est possible.

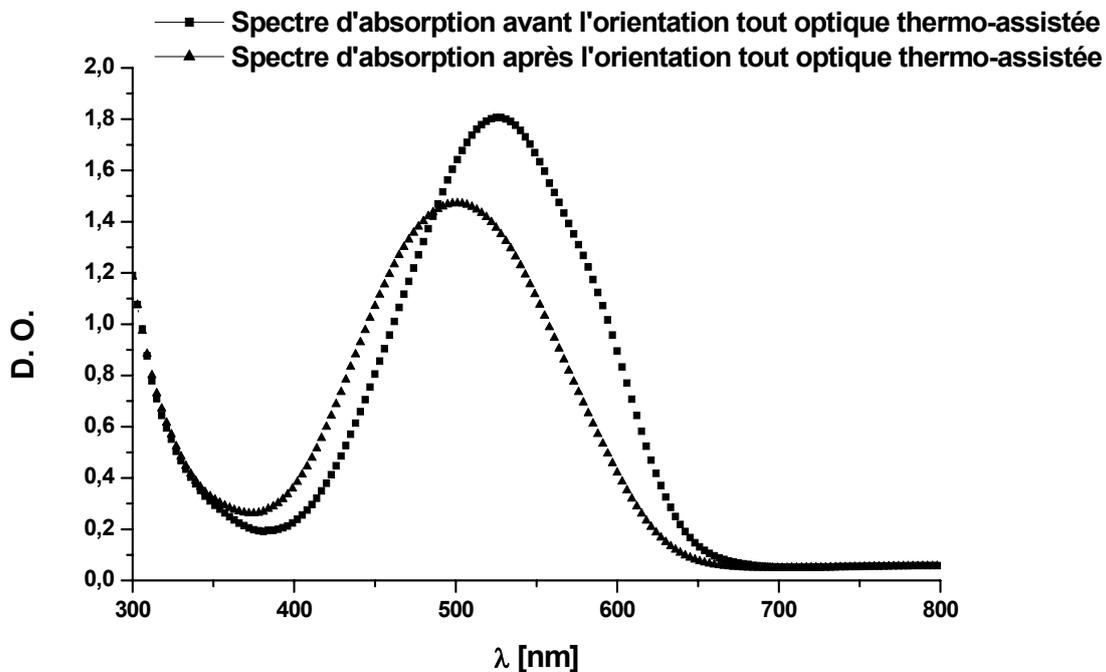


Fig.93. Spectres d'absorption de l'échantillon ayant été chauffé jusqu'à 145°C (afin d'induire la réticulation). Les deux spectres ont été mesurés avant et après le processus de polarisation tout-optique thermo-assistée. Densité optique à 532 nm – 1,79 et 1,31 respectivement avant et après la polarisation tout-optique. Pic d'absorption – 525 nm avant et 501 nm après la polarisation, D. O. au maximum d'absorption – 1,8 avant et 1,47 après. Déplacement du pic d'absorption – 24 nm.

Une excellente stabilité du signal généré sous l'irradiation avec un faisceau fondamental fort de lecture fait de ce polymère un candidat pour des applications dans les dispositifs pour photonique et optoélectronique. L'aspect d'une forte absorption à  $2\omega$  peut être contourné par

excitation hors résonance, technique qui a prouvé son efficacité dans le cas du DR1-MMA [70,77,78,79].

#### **III.4. Polarisation tout-optique de molécules sans et avec isomérisation**

##### **III.4.1. Présentation des molécules étudiées**

Les polymères contenant les unités carbazoles font l'objet de beaucoup d'attention en tant que matériaux transporteurs de trous pour des applications dans les domaines de stockage optique des données [169,170], dans les matériaux photoréfractifs [171,172], ainsi que dans les dispositifs photovoltaïques [173,174] et électroluminescents [175]. Les groupes capables d'augmenter la photoconductivité de ces polymères dans la région du visible sont les groupements accepteurs d'électrons tels que les fluorènes (et plus précisément le polynitro-9-fluorénones). Ces groupes sont très prometteurs et sont utilisés comme sensibilisateurs dans des matériaux transporteurs de trous [176] et dans des matériaux transporteurs d'électrons [177]. Les matériaux thermoplastiques contenant ces substituants ont été appliqués au stockage d'hologrammes [176], et dans l'interférométrie holographique, une méthode nondestructive qui sert à contrôler une grande gamme des processus en temps réel [178]. Ils possèdent un système d'électrons  $\pi$  étendu mais gardent une grande affinité des électrons ce qui leur permet d'être impliqués dans les processus de transfert de charge intermoléculaire et qui les place parmi les complexes avec transfert de charge les plus attractifs [179]. Nous avons testé des molécules dérivées du fluorène en vue de la génération de second harmonique par transfert de charge entre la matrice de PVK et une molécule. Les études électrochimiques ont montré que ces composés présentent à la fois un faible écart entre HOMO (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*, la plus haute orbitale moléculaire occupée) et LUMO (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, la plus basse orbitale moléculaire non-occupée) ainsi qu'une forte affinité électronique. On peut supposer que ces nouveaux systèmes sont susceptibles d'être bons accepteurs d'électrons pour effectuer des études de génération de SH par transfert de charge. De plus, le modèle à deux niveaux permet d'envisager de fortes nonlinéarités optiques pour ces composés (voir le tableau 19).

La présence des substituants donneurs d'électrons attachés aux groupes de nitrofluorène accepteur d'électrons résulte en un fort transfert de charge intramoléculaire (ang. *Intramolecular Charge Transfer*, ICT) qui est aussi très dépendant de la nature des substituants. Cet effet se manifeste par l'apparition de bandes d'absorption dans la région du visible (longueurs d'ondes élevées) et proche IR (la bande ICT-2). Le choix approprié des substituants permet d'accorder les bandes d'absorption du matériau et d'augmenter sa photosensibilité dans la région d'absorption sélectionnée.

Les structures chimiques des molécules étudiées sont présentées sur la fig.94. Par la suite, nous allons les désigner par les symboles indiqués sous les structures. La synthèse a été effectuée par M. Igor Perepichka du Laboratoire de l'Ingénierie Moléculaire et Matériaux Organiques (IMMO) de l'Université d'Angers.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

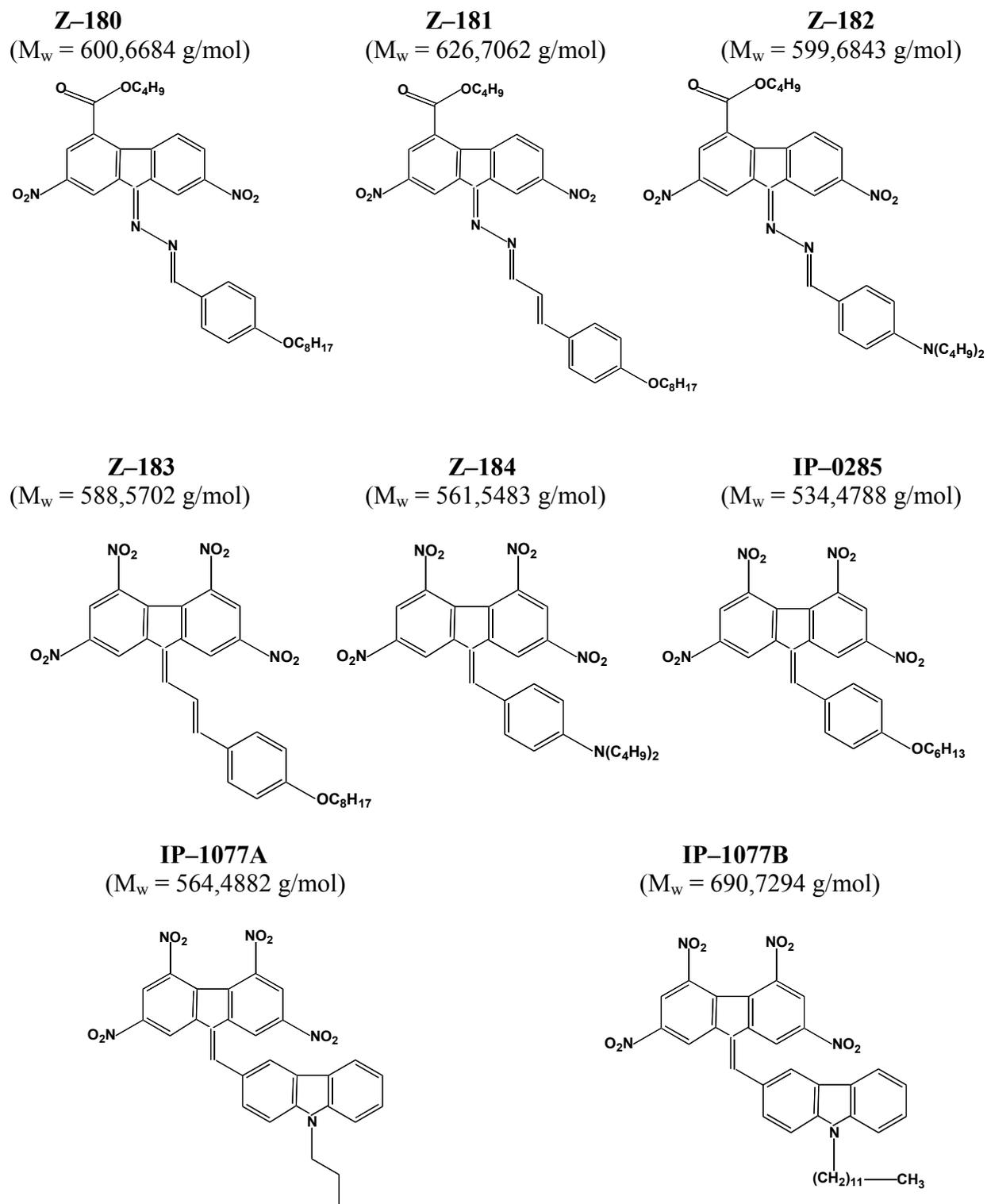


Fig.94. Structure chimique planaire des composés étudiés.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Molécule	Nom
Z-180	[9-(4-octyloxybenzylidène)-2,7-dinitro-4-butoxycarbonylfluorenone] hydrazone
Z-181	[9-(4-octyloxy-cinnamylidène)-2,7-dinitro-4-butoxycarbonylfluorenone] hydrazone
Z-182	[9-(4-dibutylaminobenzylidène)-2,7-dinitro-4-butoxycarbonylfluorenone] hydrazone
Z-183	9-(4-octyloxy-cinnamylidène)-2,4,5,7-tétranitrofluorene
Z-184	9-(4-dibutylaminobenzylidène)-2,4,5,7-tétranitrofluorene
IP-0285	9-(4-hexyloxybenzylidène)-2,4,5,7-tétranitrofluorene
IP-1077A	9-(N-propylcarbazole-3-ylidène)-2,4,5,7-tétranitrofluorene
IP-1077B	9-(N-dodecylcarbazole-3-ylidène)-2,4,5,7-tétranitrofluorene

Tab.18. Noms des molécules étudiées.

Sur les spectres d'absorption on peut observer deux bandes qui témoignent du transfert de charge intramoléculaire – ICT-1 (les longueurs d'ondes courtes) et ICT-2 (aux longueurs d'ondes plus élevées), c'est à dire de la transition électronique des orbitales  $\pi$  du carbazole au groupement d'un accepteur. Le groupement donneur (en occurrence le carbazole) possède son niveau HOMO placé dans la région des hautes énergies. Le groupement accepteur – le fluorène – possède un niveau LUMO de plus basse énergie. Ainsi, la transition électronique de plus basse énergie (donc de la longueur d'onde la plus grande) se produit entre l'HOMO du donneur et le LUMO de l'accepteur.

L'augmentation de la longueur du "pont" (longueur de conjugaison) entre les groupements accepteur et donneur d'électrons résulte en la diminution d'énergie du transfert de charge (le

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

décalage bathochromique). Ceci se manifeste par le décalage vers le rouge du maximum de la photoréponse des matériaux basés sur des accepteurs du type polynitrofluorène. L'augmentation de la longueur de la chaîne entre le groupement d'un donneur et d'un accepteur par ajout d'un groupe polyène ( $\pi$ -chaîne) (par exemple dans le cas du composé Z-180 et 181 et du composé IP-0285 et Z-183), résulte en un décalage bathochromique de la bande ICT-2 (voir la fig.95) et en la croissance de la valeur du moment dipolaire à l'état fondamental (voir tableau 19 – le moment dipolaire de Z-180 passe de 1,9 [ $10^{-18}$  esu] à 3,6 [ $10^{-18}$  esu] pour Z-181) [180].

L'augmentation de l'intensité des bandes doit aussi apparaître [181]. Le même effet se produit quand les substituants du groupement de fluorène ont un caractère plus fort [179].

Les bandes ICT ne sont pas symétriques (forme non gaussienne) – ceci peut être expliqué par un recouvrement de quelques bandes possédant des énergies de transitions ICT très proches, provenant de bandes ICT d'isomères différents [179].

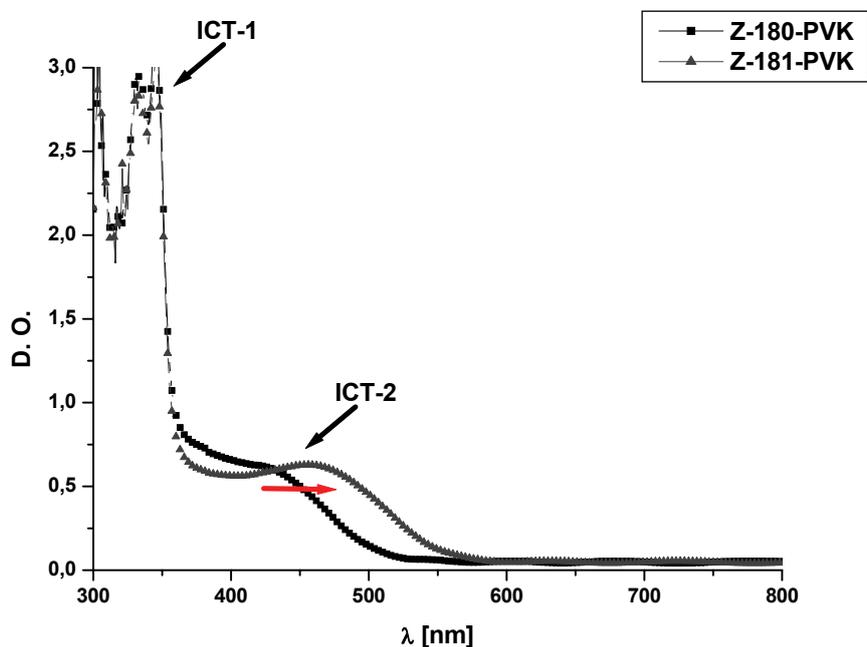


Fig.95. Les flèches noires indiquent les deux bandes d'absorption dues à la présence d'un donneur et d'un accepteur dans la structure chimique moléculaire. La flèche rouge montre le décalage bathochromique dû à l'allongement de la longueur de conjugaison entre les groupements accepteur et donneur d'électrons dans le composé Z-180, par rapport au composé Z-181.

Ces molécules ont une bonne solubilité dans les solvants suivants : chlorobenzène, tétrahydrofurane (ou dioxanne), méthyléthylcétone (ou acétone), diméthylformamide. Chloroforme, toluène, xylène et benzène peuvent être aussi utilisés, mais certains composés parmi les molécules testées sont moins solubles dans ces solvants. Nous avons donc choisi d'utiliser le chlorobenzène parce qu'il est aussi un très bon solvant du PVK. Les molécules IP-1077A et IP-1077B sont d'une structure similaire, mais la molécule IP-1077B possède une solubilité meilleure que la molécule IP-1077A, du fait de sa très longue chaîne ( $-C_{12}H_{25}$ ).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

	Z-180	Z-181	Z-182	Z-183	Z-184	IP-1077	DR1
<b>Moment dipolaire</b> [ $10^{-18}$ esu]	1,9	3,6	1,4	11,0	10,5	9,9	7,9
<b>Polarisabilité moléculaire</b> $\alpha$ [ $10^{-24}$ esu]	45,1	51,2	47,5	49,5	43,9	51,8	30,4
<b>Hyperpolarisabilité moléculaire</b> $\beta$ [ $10^{-30}$ esu]	13,7	25,7	43,5	68,6	42,2	42,8	34,8
<b>Deuxième hyperpolarisabilité moléculaire</b> $\gamma$ [ $10^{-36}$ esu]	188	336	247	370	206	231	147

Tab.19. Paramètres moléculaires déduits à partir des calculs semi-empiriques effectués avec le logiciel MOPAC et la méthode PM3. Les longues chaînes aliphatiques ont été remplacées par un groupement méthyle, ce qui résulte en une structure identique pour les molécules IP-1077A et IP-1077B. Les calculs ont été effectués par le Prof. J. Lipinski de l'Ecole Polytechnique de Wroclaw, en Pologne.

Les résultats numériques des simulations présentent des écarts aux valeurs réelles, ce qui est normal puisque les calculs sont faits sur des molécules isolées, et ne tiennent donc pas compte de l'influence de leur environnement. Or ce dernier a une très grande importance et influence énormément les propriétés optiques des molécules (nature de la matrice, du solvant, etc.). En effet, les molécules étudiées sont des molécules possédant des propriétés nonlinéaires importantes, et dont les électrons sont fortement perturbés par les effets conjugués entre le donneur et l'accepteur. Même si on apporte des corrections rudimentaires, pour simuler l'interaction avec les autres molécules voisines et une matrice, il n'est pas sûr que les résultats seront satisfaisants. Il serait donc intéressant que les logiciels de simulation puissent prendre en compte la nature de la matrice polymère dans laquelle les molécules sont plongées, plus particulièrement dans la partie initiale d'optimisation de la géométrie moléculaire. Enfin, même en l'absence d'interaction avec un environnement, la réponse linéaire réelle ou nonlinéaire de la molécule à l'exposition à un champ électrique extérieur n'est pas forcément uniquement d'origine électronique. En effet, une contribution importante peut provenir aussi des vibrations moléculaires et il en résulte des modifications des états électroniques. De tels effets ne sont pas pris en compte dans les calculs de structures électroniques et géométriques qui sont effectués pour les noyaux moléculaires parfaitement immobiles. Ces simulations ne sont donc pas évidentes, et les résultats obtenus doivent être interprétés scrupuleusement et avec prudence. En revanche, la hiérarchie des valeurs calculées est bien respectée et doit théoriquement correspondre à la hiérarchie des valeurs réelles. On peut donc prédire si une molécule sera meilleure qu'une autre, ce qui est déjà très intéressant pour conduire les études ainsi que pour prévoir à peu près leurs résultats. Cela permet d'établir la structure chimique des molécules ayant une chance d'être les plus performantes. A partir de ces calculs, on peut supposer que les molécules Z-183 et IP-1077 seront les plus prometteuses en vue de la génération de second harmonique, en raison de leurs moments dipolaires forts et des hyperpolarisabilités moléculaires  $\beta$  élevées.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

#### III.4.2. Préparation des couches minces

Nous avons utilisé comme matrice hôte le poly(9-vinylcarbazole) (PVK) dont la structure est donnée sur la fig.96. La matrice de PVK est une forte donneuse d'électrons. Sa température de transition vitreuse est de 200°C, et ce composé est commercialisé à l'état solide. Toutes les molécules étudiées sont stables à température ambiante. 10 mg de poudre de chaque composé étudié est mise en solution dans 1 ml de chlorobenzène, et 80 mg de PVK sont ajoutés. Les solutions sont laissées sur un agitateur magnétique pendant une nuit, puis déposées sur des substrats de verre par centrifugation de la solution polymérique sur le substrat. Les lames de verre sont nettoyées auparavant dans un détergent, puis rincées à l'eau distillée. Par la suite, les substrats subissent plusieurs cycles de traitement aux ultrasons. Enfin, les lames sont chauffées dans un four à 115°C pendant une heure, pour être séchées.

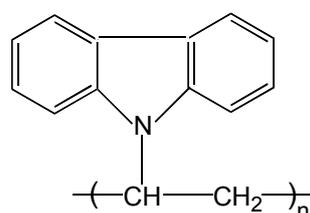
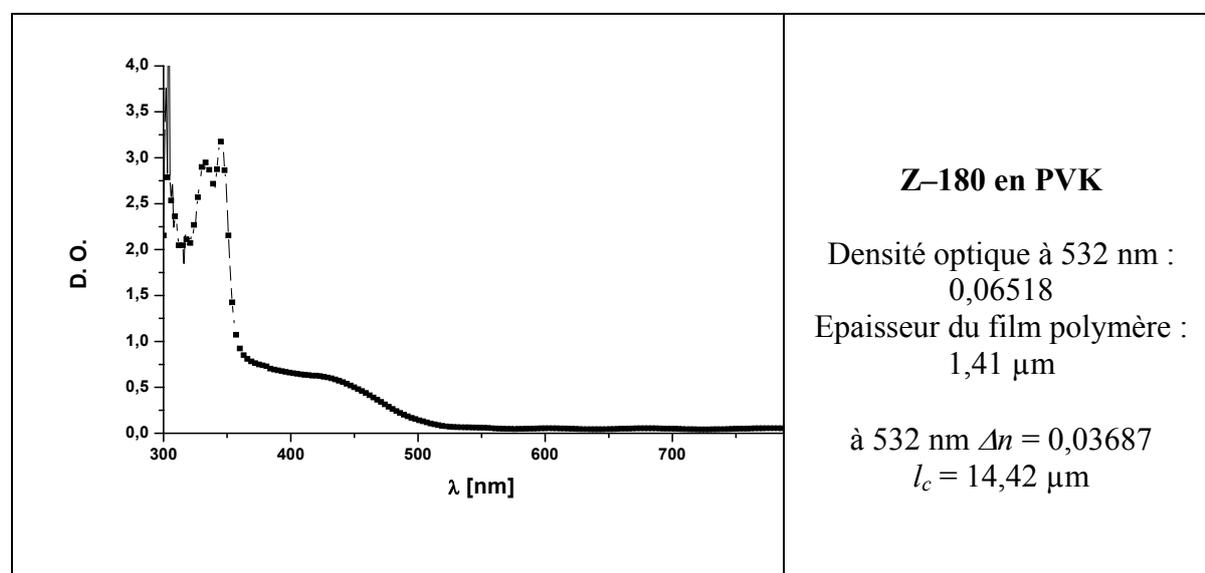
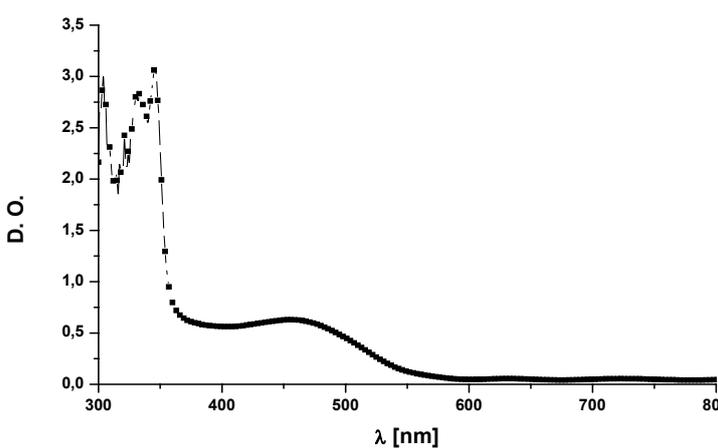
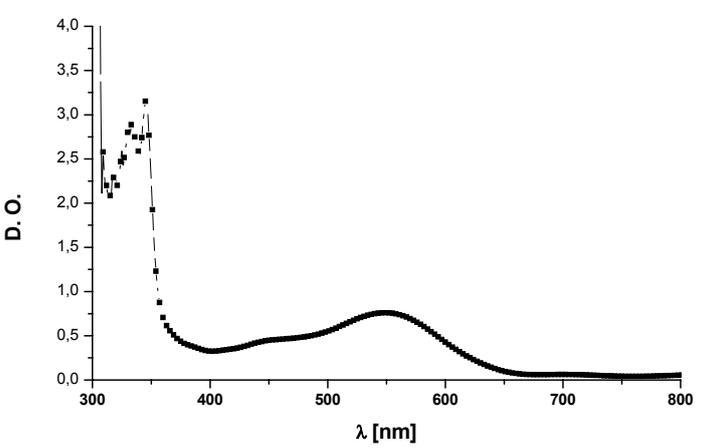
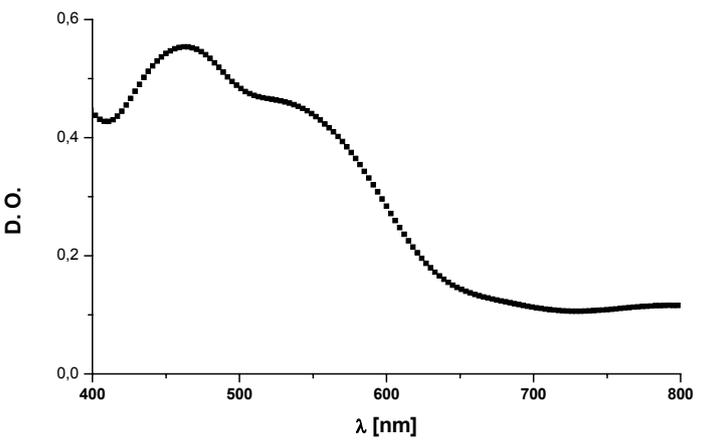


Fig.96. Structure chimique du PVK.

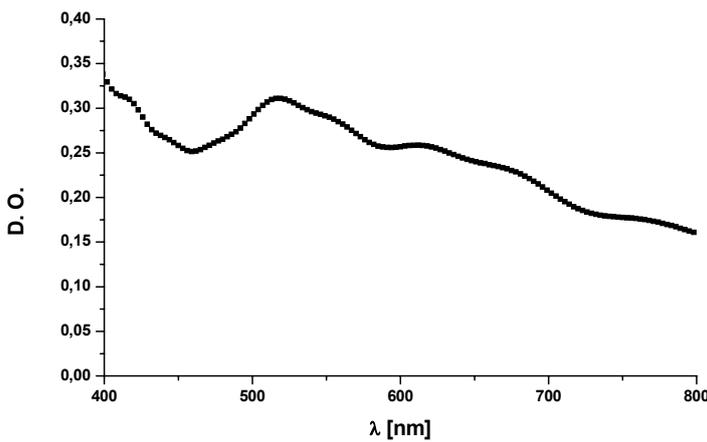
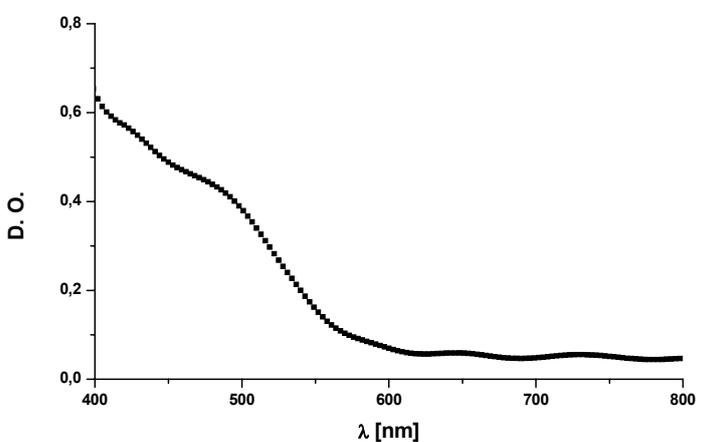
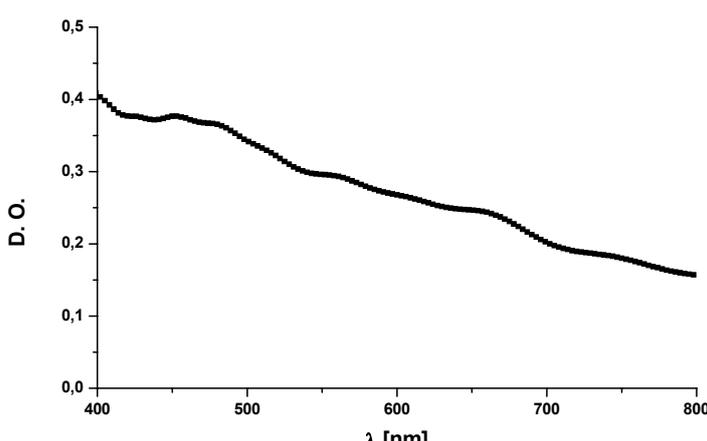
Les spectres d'absorption UV-VIS obtenus pour les couches minces préparées sont présentés dans le tableau suivant.



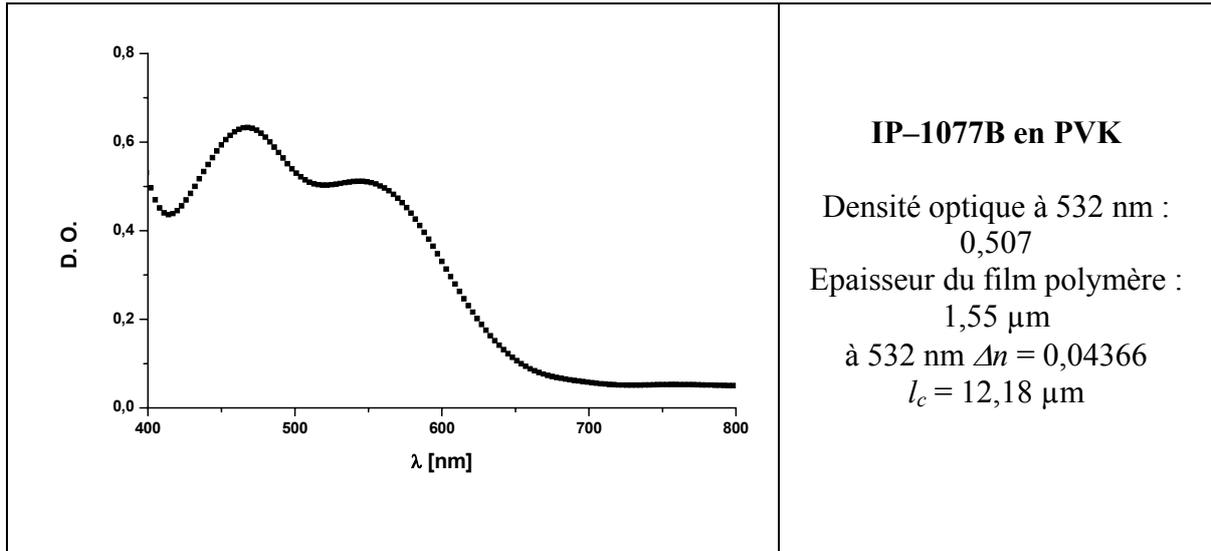
### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

	<p style="text-align: center;"><b>Z-181 en PVK</b></p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,215</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,41 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,04793</math> <math>l_c = 11,09 \mu\text{m}</math></p>
	<p style="text-align: center;"><b>Z-182 en PVK</b></p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,723</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,25 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,02413</math> <math>l_c = 22,05 \mu\text{m}</math></p>
	<p style="text-align: center;"><b>Z-183 en PVK</b></p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,46</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,15 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,03764</math> <math>l_c = 14,13 \mu\text{m}</math></p>

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

	<p><b>Z-184 en PVK</b></p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,302</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,65 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,02392</math> <math>l_c = 22,24 \mu\text{m}</math></p>
	<p><b>IP-0285 en PVK</b></p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,235</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,48 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,04837</math> <math>l_c = 10,99 \mu\text{m}</math></p>
	<p><b>IP-1077A en PVK</b></p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,305</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,94 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,02336</math> <math>l_c = 22,77 \mu\text{m}</math></p>

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES



Tab.20. Spectres d'absorption UV-Visible, densités optiques et épaisseurs des couches minces de PVK contenant les molécules étudiées.

#### III.4.3. Polarisation tout-optique de couches minces polymères

Les figures suivantes présentent les dynamiques temporelles du signal de deuxième harmonique généré par les échantillons étudiés. Après l'arrêt du processus de polarisation (au temps zéro), l'échantillon se trouve constamment irradié par le faisceau de lecture à la fréquence fondamentale. Les conditions de polarisation ont été optimisées pour l'échantillon de référence qui est du DR1-MMA 35/65 puisqu'il était impossible d'ajuster ces intensités pour chaque système séparément et comparer après les efficacités d'orientation tout-optique.

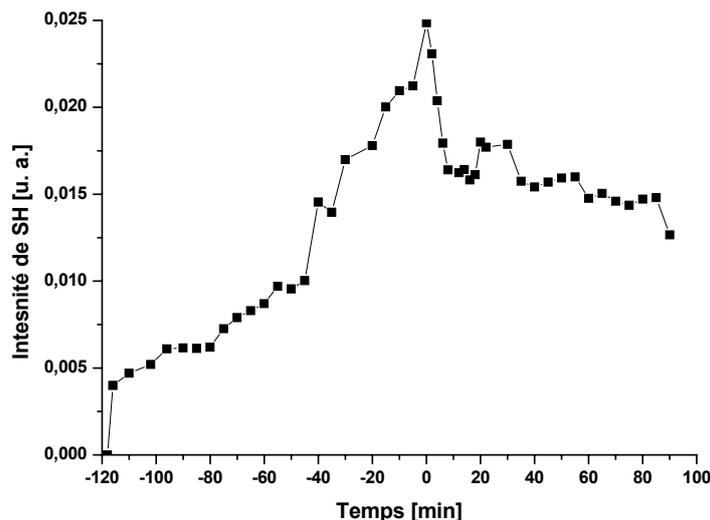


Fig.97. Croissance temporelle (temps négatifs) et évolution après arrêt du processus de préparation, du signal de deuxième harmonique généré par l'échantillon Z-180-PVK (en unités arbitraires).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

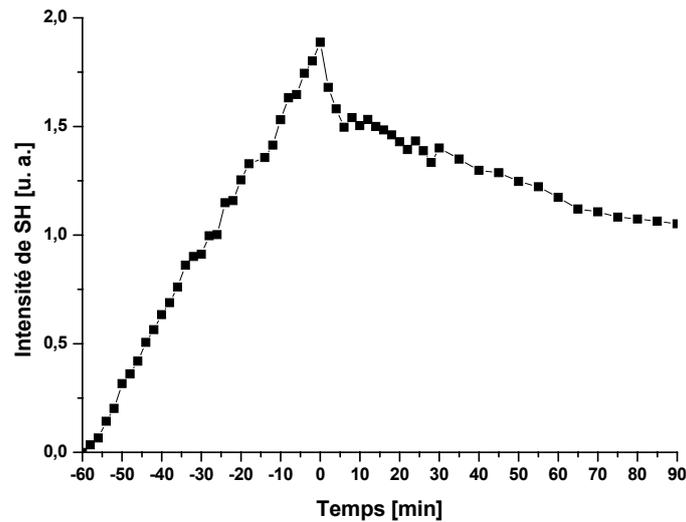


Fig.98. Dynamique de construction et de relaxation du signal de deuxième harmonique généré. L'échantillon était du PVK dopé avec la molécule Z-181-PVK. Au temps zéro la phase d'écriture a été arrêtée et on a étudié la destruction d'orientation induite par irradiation à la fréquence  $\omega$ .

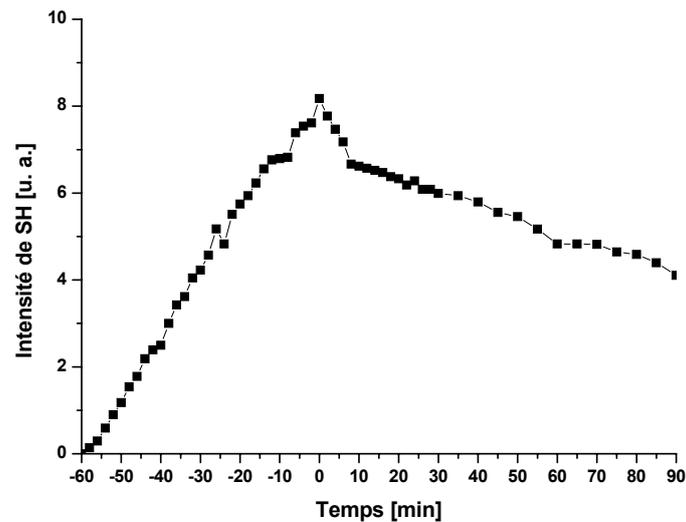


Fig.99. Dynamique d'évolution du signal de deuxième harmonique généré par un film de Z-182-PVK (système dopé). Les temps négatifs correspondent au processus de préparation, les temps positifs – au processus de relaxation, après arrêt du processus d'orientation.

La génération de deuxième harmonique dans ces trois composés est due à la présence de la liaison azoïque (l'isomérisation *trans-trans\**-*cis-trans* ou une étoile signifie l'état excité d'une molécule). La valeur peu importante du signal de SHG généré dans l'échantillon de Z-180-PVK est liée à sa densité optique très faible (0,06518 à 532 nm).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

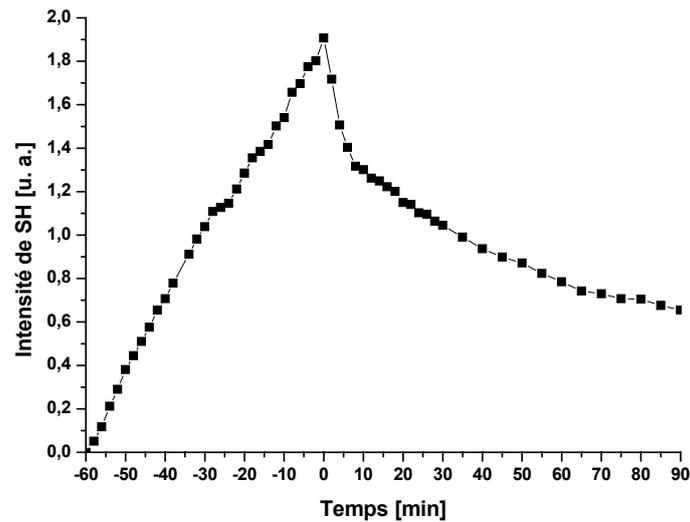


Fig.100. Dynamique temporelle du signal de deuxième harmonique observé dans le cas d'une couche mince de Z-183-PVK. Au temps zéro, la phase d'écriture a été arrêtée.

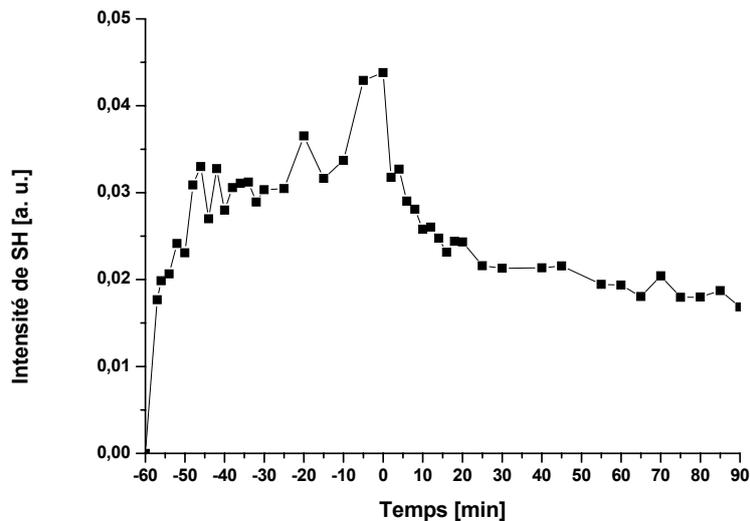


Fig.101. Etude de construction et stabilité temporelle du signal de SH photoinduit dans une couche de PVK dopée avec la molécule de Z-184-PVK. Les temps négatifs correspondent à la polarisation du matériau. Au temps zéro la phase d'écriture a été arrêtée.

Le signal était très faible et variable. La qualité optique de cet échantillon n'était pas parfaite à cause d'une présence de grains (la poudre n'était pas totalement solubilisée). Ceci est aussi le cas pour la molécule IP-1077A.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

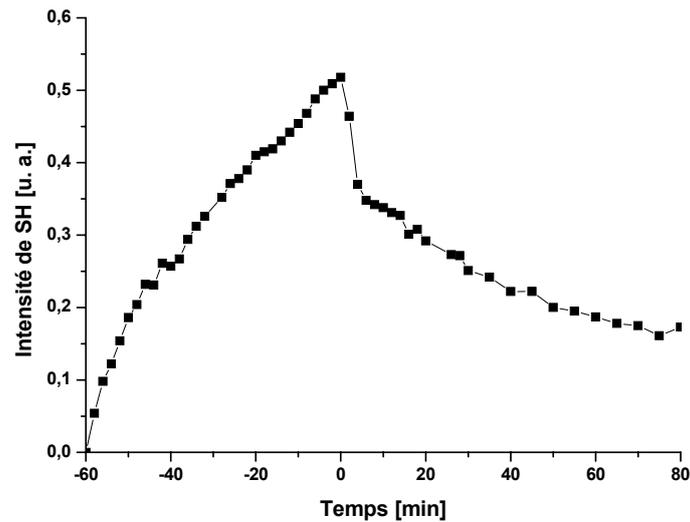


Fig.102. Amplitude du signal de deuxième harmonique généré par l'échantillon constitué de IP-1077A-PVK, en unités arbitraires, en fonction du temps. Les temps positifs correspondent à l'étude de la dépolérisation d'orientation induite auparavant, par irradiation à la fréquence fondamentale.

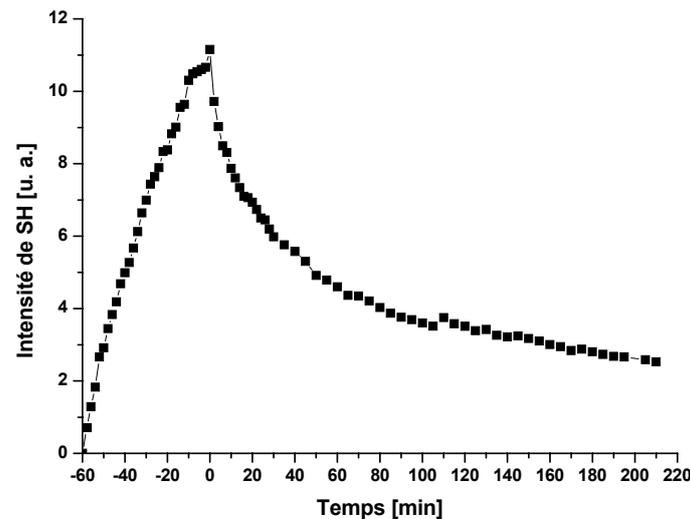


Fig.103. Dynamique d'évolution du signal de deuxième harmonique généré par l'échantillon constitué de IP-1077B-PVK. Au temps zéro la phase d'écriture a été arrêtée. Les temps négatifs sont associés à l'étude de la croissance de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite, les temps positifs – à l'étude de sa stabilité dans le temps.

Nous avons préparé de nouvelles couches à partir des composés IP-1077A-PVK et Z-183-PVK – les solutions ont été agitées pendant 4 jours avant d'être déposées par la technique de spin-coating. Les films polymères contenant les molécules IP-1077A et Z-183 dissoutes dans du PVK ne possèdent toujours pas une qualité optique parfaite, de petits grains sont visibles, probablement dus à la faible solubilité du groupe accepteur présenté dans la fig.104.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

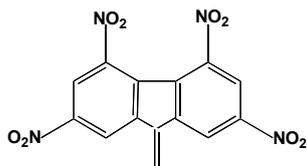


Fig.104. Le groupe accepteur de la molécule IP-1077A, de faible solubilité.

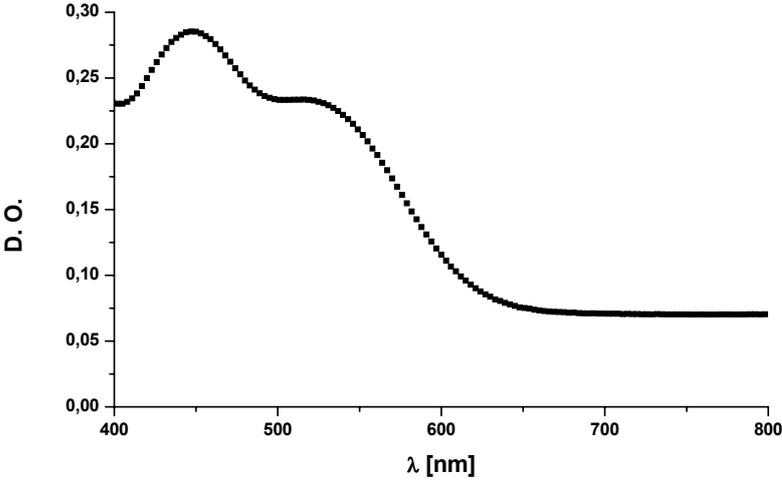
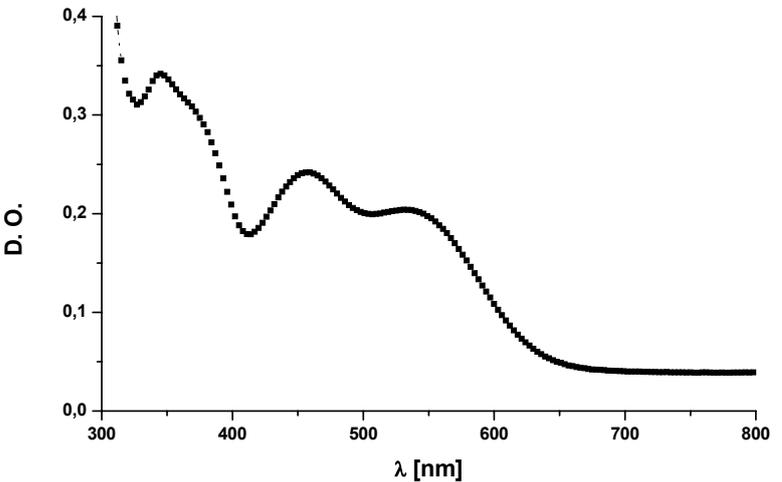
La solubilité a été améliorée par substitution avec la chaîne  $-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$  (dans la molécule IP-1077B).

Une très faible amplitude du signal de SH observé dans le cas de la molécule Z-180 est due à la faible séparation des charges et faible taux d'orientation. La molécule Z-181 possède un groupement donneur d'électrons plus forts que celui de la molécule Z-180. La molécule Z-181 possède, quant à elle, un groupement donneur d'électrons plus faible que la molécule Z-182. Ceci explique pourquoi la couche mince de Z-182-PVK donne un signal de deuxième harmonique plus élevé. De plus, la molécule Z-181 possède, par rapport à la molécule Z-180, un "pont" plus long entre les groupes donneur et accepteur (une double liaison additionnelle). Ceci a pour conséquence une meilleure séparation des charges (le groupe  $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  est aussi un donneur plus fort que  $-\text{OC}_8\text{H}_{17}$ ).

Pour la molécule IP-0285, il n'était pas possible de réaliser le processus d'orientation tout-optique parce que les intensités des faisceaux d'écriture étaient trop élevées, et l'échantillon a brûlé. Durant le processus de lecture (quand la dynamique de croissance a été étudiée), l'échantillon "brillait" et l'on pense qu'il pouvait s'agir de fluorescence. Ceci n'est cependant pas possible puisque cette molécule possède des groupes nitro qui éteignent la fluorescence. Cependant, les études concernant l'inscription d'hologrammes dans des couches contenant cette molécule ont été réalisées avec succès et les hologrammes ont été stables dans le temps.

Pour savoir si la génération de deuxième harmonique se passe par transfert de charge, nous avons mis des molécules de Z-183 et IP-1077B dans une matrice de PMMA. Cette dernière est une matrice neutre et de ce fait le transfert de charge entre la matrice et une molécule est exclu. Ainsi, à priori, si le signal de second harmonique généré est le résultat d'un transfert de charge, on ne devrait pas observer la génération de second harmonique. Les molécules de Z-183 et IP-1077B ont été choisies d'une part parce qu'elles ont donné, dans la matrice de PVK, le signal de second harmonique le plus élevé, et d'autre part parce qu'elles ne possèdent pas d'isomérisation *trans-cis* "classique" (rotation autour de la liaison azoïque). Les solutions contiennent 10 mg de poudre de chaque composé étudié mis en solution dans 1 ml de chlorobenzène, et 80 mg de PMMA.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

	<p><b>Z-183 en PMMA</b></p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,228</p> <p>Épaisseur du film polymère : 0,864 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,01454</math> <math>l_c = 36,58 \mu\text{m}</math></p>
	<p><b>IP-1077B en PMMA</b></p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,204</p> <p>Épaisseur du film polymère : 0,714 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,01682</math> <math>l_c = 31,62 \mu\text{m}</math></p>

Tab.21. Spectres d'absorption UV-Visible, densités optiques et épaisseurs des couches minces de PMMA contenant les molécules étudiées.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

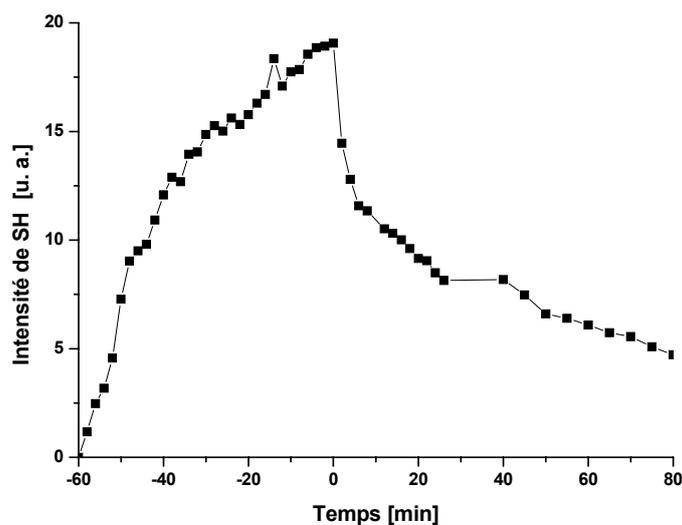


Fig.105. Suivi temporel du signal de second harmonique lors de l'orientation tout-optique de l'échantillon de PMMA dopé avec Z-183. La croissance est observée pendant la phase d'écriture, et la décroissance, à l'arrêt du faisceau harmonique d'écriture.

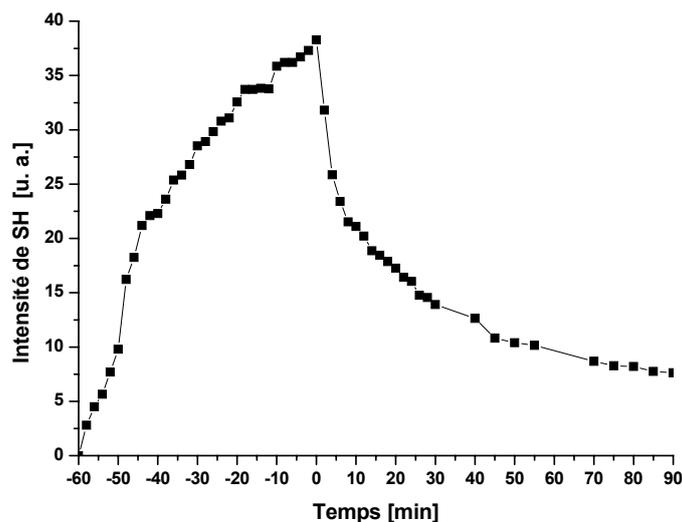


Fig.106. Dynamique de montée et de décroissance temporelle (à l'extinction de l'harmonique d'écriture) du signal de second harmonique généré par l'échantillon de PMMA dopé avec IP-1077B.

Le fait que l'on observe aussi un signal de deuxième harmonique lorsque la matrice hôte est du PMMA indique que la rotation moléculaire est à l'origine de la génération de second harmonique : cette dernière ne peut provenir d'un transfert de charge matrice-molécule car la matrice est neutre. Il est cependant toujours possible, dans le cas des molécules étudiées, que lorsque ces dernières sont dopées dans une matrice de PVK, il puisse exister une contribution à la génération de SH provenant du transfert de charges entre la matrice de PVK et une molécule. Il est néanmoins difficile de dire s'il en est exactement ainsi.

Comme on peut le constater, le signal de deuxième harmonique est aussi observé quand le PMMA est la matrice hôte. Ce signal est aussi plus fort que celui observé pour des couches

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

minces avec du PVK. Ceci peut être facilement expliqué si on prend en considération la nature électronique des deux matrices utilisées. Le PVK est une matrice donneuse d'électrons et il existe une forte interaction entre les groupes donneurs de la chaîne polymère et les groupes accepteurs d'électrons des molécules. Cette interaction empêche la rotation des molécules photochromiques. Elle n'intervient pas quand le PMMA est utilisé comme une matrice hôte.

Les molécules Z-180, Z-182 et Z-183 possèdent quatre isomères théoriquement possibles et dans leur cas, le processus de polarisation tout-optique s'effectue par des processus de photoisomérisation autour des liaisons  $-C=N-$ ,  $-N=N-$ ,  $-N=C-$  et  $=C-C$ . Par exemple pour la molécule Z-183 on a :

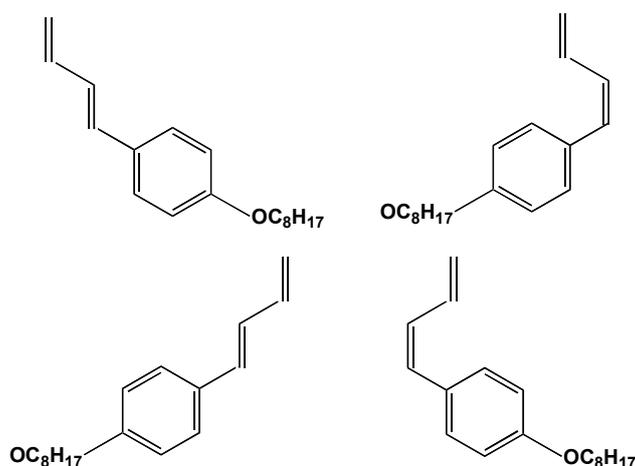


Fig.107. Isomères éventuels de la molécule Z-183.

La double liaison  $-C=N-$  est plus forte dans la molécule Z-180, la barrière énergétique de rotation est élevée et l'isomérisation est plus difficile. Pour la molécule Z-182, la barrière énergétique de rotation est moins élevée et la rotation plus facile. La présence d'un ou de deux isomères peut être détectée par spectroscopie RMN. Comme il était montré sur les spectres RMN de ces trois composés réalisés juste après leur synthèse, nous avons dans le cas de la molécule Z-180, un seul isomère prépondérant (l'un des isomères a constitué 88 % de la poudre obtenue). Le spectre de la molécule Z-182 a révélé que le rapport de quantité entre deux isomères (*trans* et *cis*) est environ 1 : 1 (50 % de l'isomère *trans* et 50 % de l'isomère *cis* présents dans la poudre synthétisée, dû à une barrière d'isomérisation faible).

Toutefois, les deux isomères qui se trouvent à droite sont en pratique quasi-absents du fait de la forte répulsion entre les atomes de carbone du groupe donneur très volumineux, et les atomes de carbone qui appartiennent au groupe accepteur également encombrant.

Pour la molécule Z-181, on a huit isomères possibles, représentés sur la fig.108. Toutefois, l'isomère *trans* est le plus stable.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

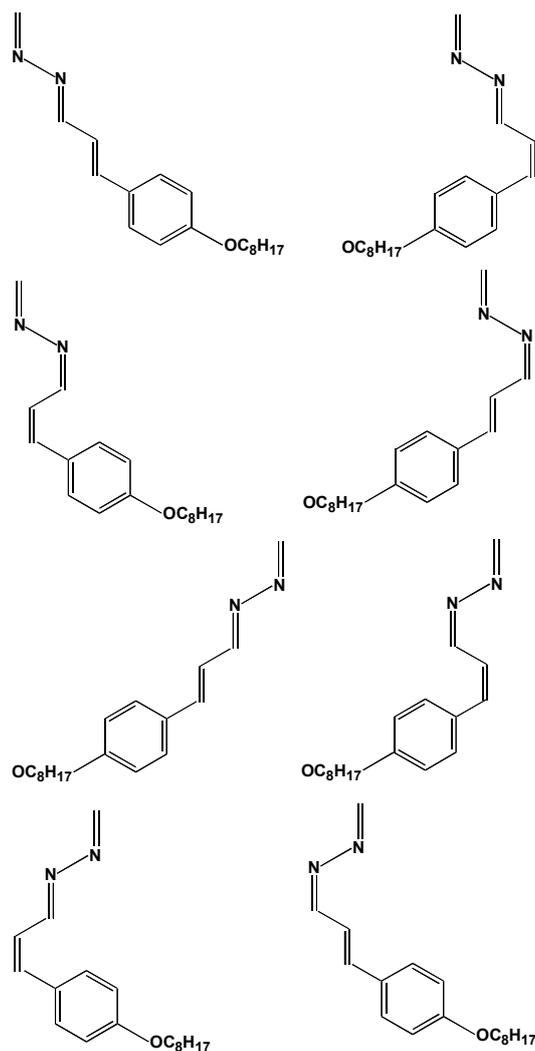


Fig.108. Isomères stériques possibles de la molécule Z-181.

Pour les autres molécules, nous n'avons que deux formes stériques théoriquement possibles, comme par exemple pour la molécule Z-184 :

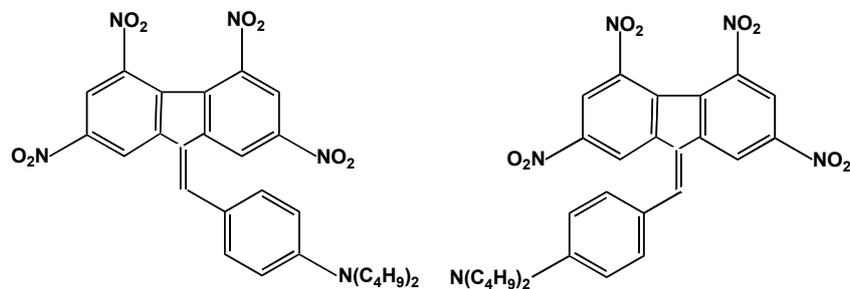


Fig.109. Isomères possibles de la molécule Z-184.

Même si ces deux isomères semblent être différents, leurs énergies sont identiques – il n'y a pas d'isomérisation dans le sens *trans-cis*, mais il y a bistabilité.

### **III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES**

---

La bistabilité est un phénomène fondamental dans le stockage et le traitement de l'information. Les systèmes optiquement bistables permettent de réaliser des portes logiques, des commutateurs optiques, des amplificateurs... dont on trouve des applications importantes dans les ordinateurs et les télécommunications [177,178]. Elle est observée dans certains systèmes qui ont la particularité de présenter deux états stationnaires stables et distincts de la transition induite par le rayonnement, ce qui a pour conséquence une hystérésis d'intensité absorbée ou émise en fonction soit de la fréquence, soit de l'intensité du faisceau incident. La bistabilité a été observée dans un nombre considérable d'expériences employant des interféromètres contenant un milieu optiquement nonlinéaire [184,185,186]. La bistabilité dans ces cas peut avoir deux origines :

- lorsque l'absorption du milieu varie avec l'intensité lumineuse incidente (bistabilité d'absorption),
- lorsque l'indice de réfraction du milieu varie avec l'intensité incidente (bistabilité de dispersion).

La bistabilité a été prévue théoriquement par Szöke, Danen, Goldhar et Kurnit [182] en 1969. Elle est observée expérimentalement pour la première fois par Gibbs, McCall et Venkatesan en 1976 [184] dans un interféromètre Fabry-Pérot contenant de la vapeur de sodium irradié par un laser à colorant émettant l'une des deux raies du sodium. Depuis, de nombreuses études ont été consacrées à la bistabilité [187,188,189,190].

Si on considère un système optique éclairé par un faisceau incident à la fréquence  $\omega$  et d'intensité  $I_i$  (entrée), l'intensité transmise  $I_o$  (sortie) dépendra alors de  $I_i$  et du coefficient d'absorption du dispositif. A une valeur donnée de  $I_i$  correspond dans le cas général une seule valeur de l'intensité transmise  $I_o$ . Mais si pour une valeur de l'intensité lumineuse  $I_i$ , l'intensité transmise prend deux valeurs distinctes, le système est dit bistable.

Supposons que la transmittance dépendant de l'intensité de sortie  $T(I_o)$  est donnée par la fonction présentée en fig.110. Pour des valeurs d'entrée comprises entre  $v_1$  et  $v_2$ , la valeur de l'intensité à la sortie du système peut prendre une des trois valeurs (1, 2 ou 3). Cependant, la ligne intermédiaire (entre le point 1 et le point 2) est instable et donc le signal d'entrée passe directement de l'état haut (3) à l'état bas (1), et inversement, sans passer par l'état intermédiaire (2). La ligne  $P$  joint les points 1 et 2. Dans cette région une petite augmentation de l'intensité incidente  $I_i$  résulte en une forte croissance de  $T(I_o)$ . Une fois le cycle terminé, l'intensité  $I_o$  augmente aussi et le processus se répète jusqu'au moment où l'état (2) est atteint. Le chemin intermédiaire est contourné et le système passe directement à l'état haut (3). L'inverse est aussi vrai quand l'intensité de sortie  $I_o$  est réduite.

La bistabilité peut aussi être observée dans des ensembles qui ne nécessitent pas la présence d'un interféromètre [191]. Elle a été mise en évidence dans le cas d'une réflexion de la lumière à la surface de séparation de deux milieux dont l'un a des propriétés nonlinéaires [192,193] : l'intensité réfléchie varie en fonction de l'intensité du faisceau incident et montre une bistabilité due à une variation de l'indice de réfraction du milieu non-linéaire [192,193]. Cette nonlinéarité peut être encore amplifiée si la surface de réflexion n'est pas plane, mais possède une structure en réseau de phase. La bistabilité peut aussi apparaître par le changement de la longueur d'onde émise par le milieu (passage de l'une à l'autre de deux longueurs possibles), ce qui se produit lorsque l'on varie l'intensité incidente [194,195].

La possibilité de réaliser des transistors et autres dispositifs optiques permet de concevoir la création d'ensembles de traitement du signal tout-optique.

Cependant, la bistabilité peut se présenter aussi au niveau moléculaire, comme c'est le cas pour la molécule Z-184, IP-1077A et IP-1077B. Dans leur cas, la bistabilité signifie la

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

présence de deux états moléculaires distincts, mais possédant la même énergie (ceci n'est pas l'isomérisation *trans-cis*). Les deux formes possibles sont présentes sur la fig.111.

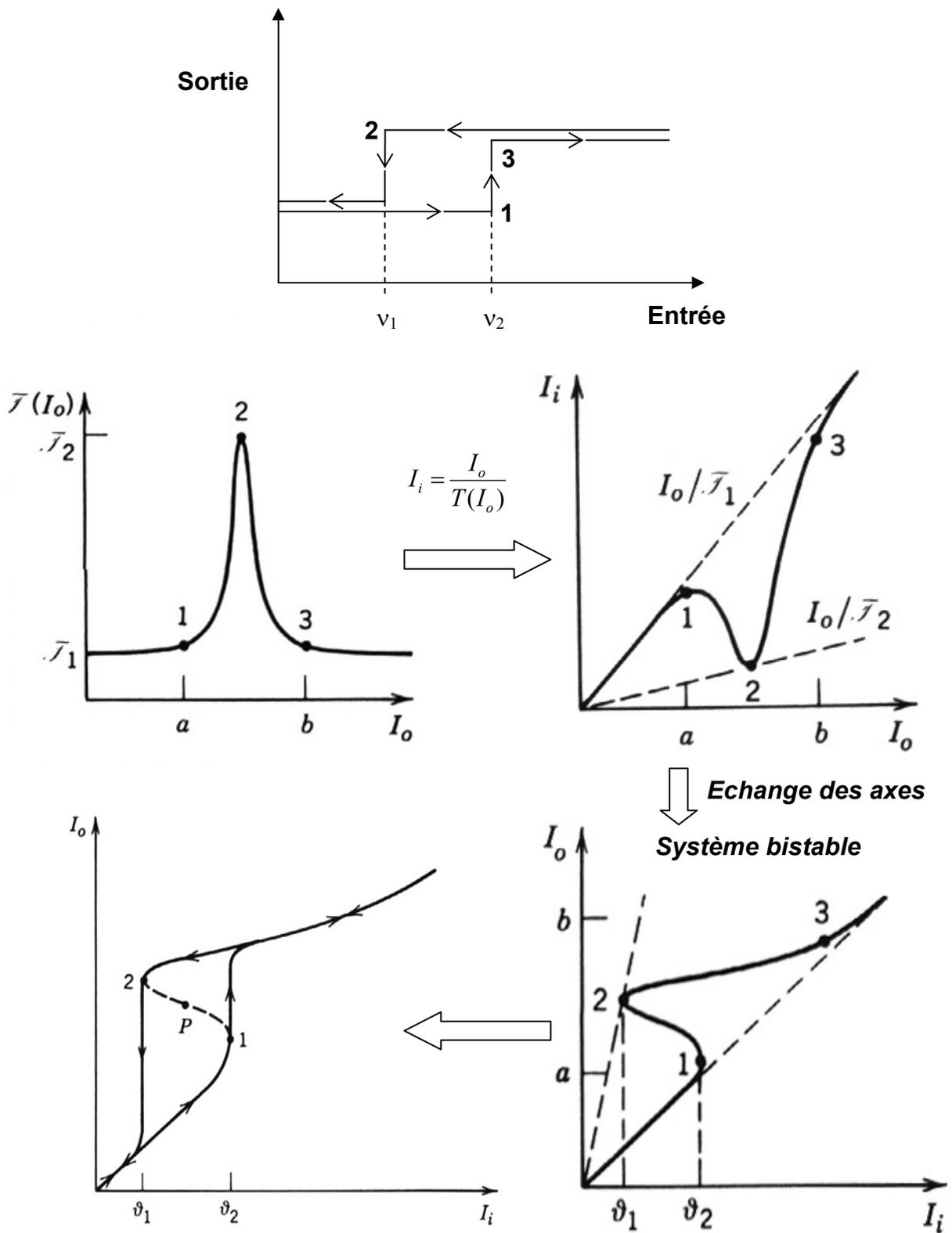


Fig.110. Cycle d'hystérésis donnant le champ transmis en fonction du champ incident, observé en faisant varier l'intensité  $I_i$  de la lumière incidente.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

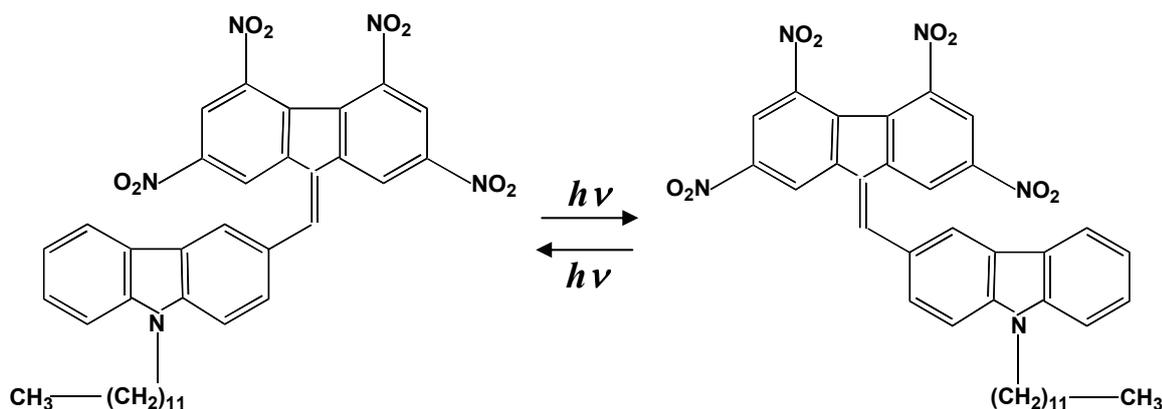


Fig.111. Bistabilité moléculaire dans le cas de la molécule IP-1077B.

Dans le cas du photochromisme dit “classique” (*trans-cis*), après l’orientation tout-optique, il reste beaucoup de molécules dans l’état *cis*, ce qui parfois peut être désavantageux (l’hyperpolarisabilité moléculaire du premier ordre est plus grande pour la forme *trans* que pour la forme *cis* [15]). Dans le cas de la bistabilité, les molécules sont orientées dans la même direction. L’effet qui se manifeste ici est un nouveau de type photochromisme – il existe deux formes différentes qui possèdent le même niveau énergétique. Il est fort probable que les deux formes aient des moments dipolaires perpendiculaires l’un à l’autre. La possibilité de passer d’une forme (dit “0” logique) à l’autre (dit “1” logique) par excitation lumineuse permet d’envisager l’application de ces molécules dans des mémoires optiques et dans la réalisation de portes logiques tout-optiques.

#### III.4.3.1. Ajustement théorique des résultats expérimentaux

##### III.4.3.1.a. Les courbes de croissance

Les courbes suivants présentent l’ajustement théorique des résultats expérimentaux à l’équation du type :  $y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)^c \right]^2$ . Les paramètres simulés à partir de cette équation théorique ajustée aux courbes de croissance sont donnés au-dessous de chaque graphe. Le paramètre  $a$  correspond à la valeur d’intensité du signal de SH à saturation,  $b$  est une constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance, et  $c$  est un paramètre indiquant la distribution des temps caractéristiques de croissance ( $0 < c \leq 1$ ).

Dans la plupart des cas, les ajustements théoriques sont d’autant plus difficiles à mener que la saturation du signal de SH généré n’est pas atteinte. Ces derniers donnent donc une valeur approximative de l’intensité du signal de SH à saturation ( $a$ ) ainsi que du temps caractéristique de croissance ( $b$ ).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

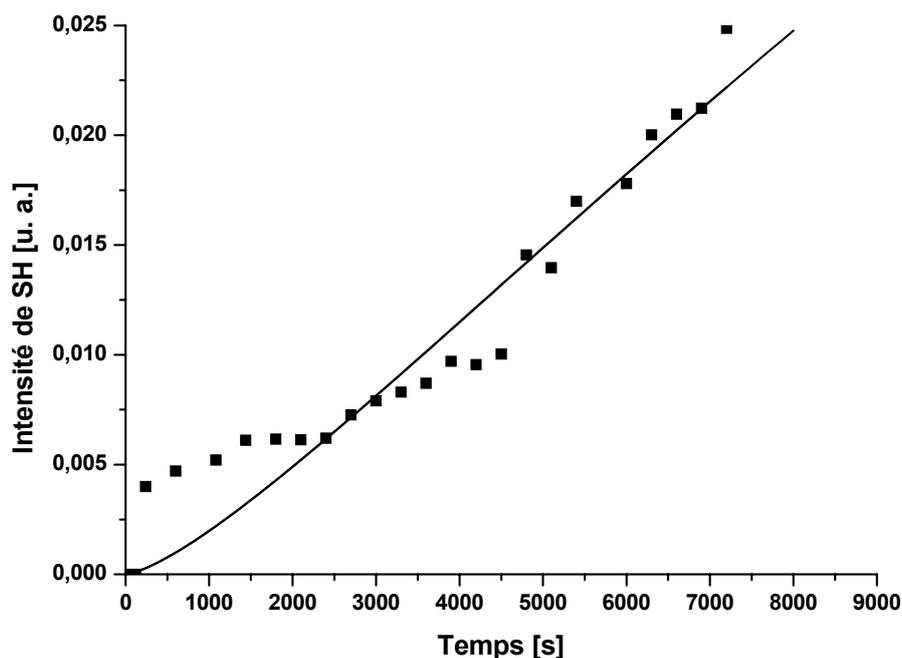


Fig.112. Dynamique de croissance du signal de second harmonique généré dans la couche composée de la molécule Z-180 avec du PVK. La courbe continue représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique ; la saturation est atteinte à la valeur de 0,11282 ( $b = 15157,89468$  s,  $c = 0,71778$ ).

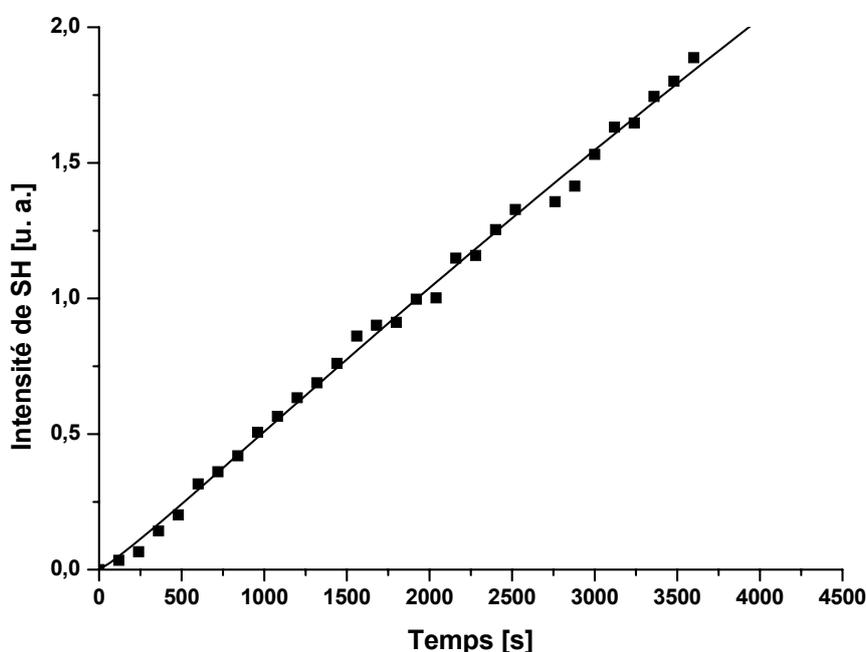


Fig.113. Dynamique de croissance du SH généré dans le film de Z-181 avec du PVK. La courbe en continu représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique généré, la saturation est atteinte à la valeur de 16,80348 ( $b = 17331,78263$  s,  $c = 0,57995$ ).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

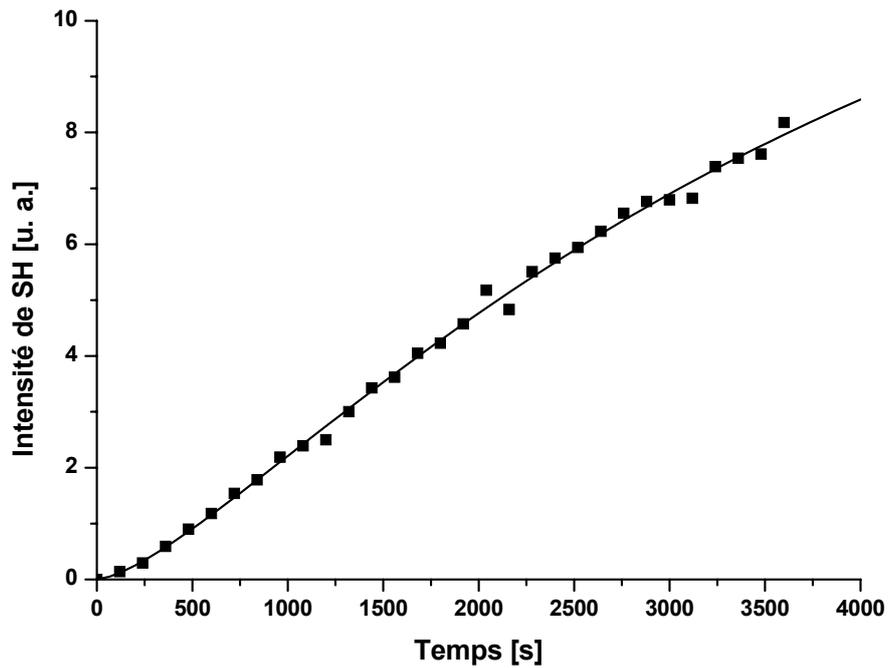


Fig.114. Dynamique de croissance de l'intensité du signal de SH généré dans la couche composée de la molécule Z-182-PVK. La courbe continue représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique généré dans la couche, la saturation est atteinte à la valeur de 14,64295 ( $b = 2481,6509$  s,  $c = 0,7808$ ).

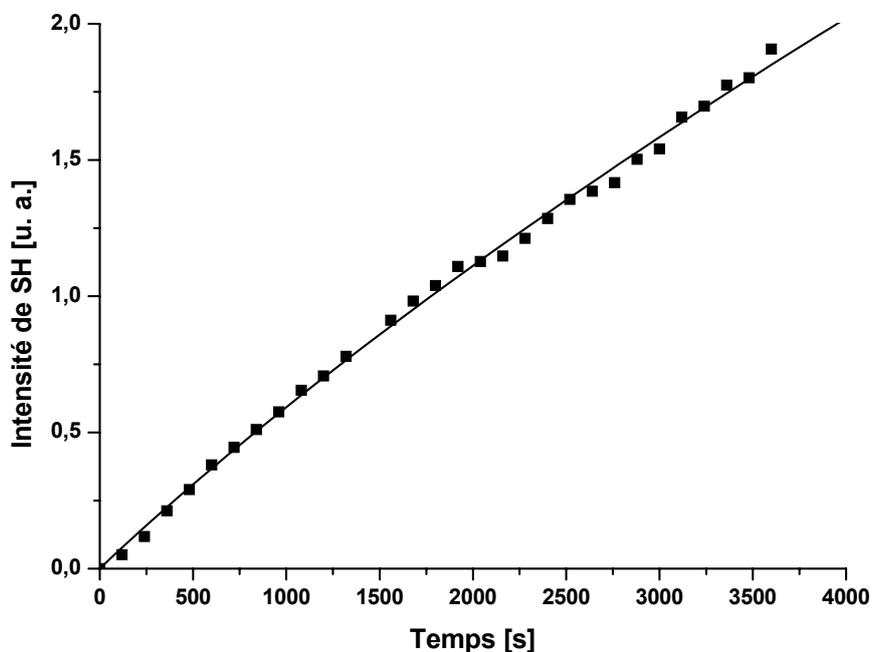


Fig.115. Dynamique de croissance du signal de SH généré dans le film de Z-183-PVK. La courbe en continu représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique généré, la saturation est atteinte à la valeur de 19,53546 ( $b = 25621,378$  s,  $c = 0,50976$ ).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

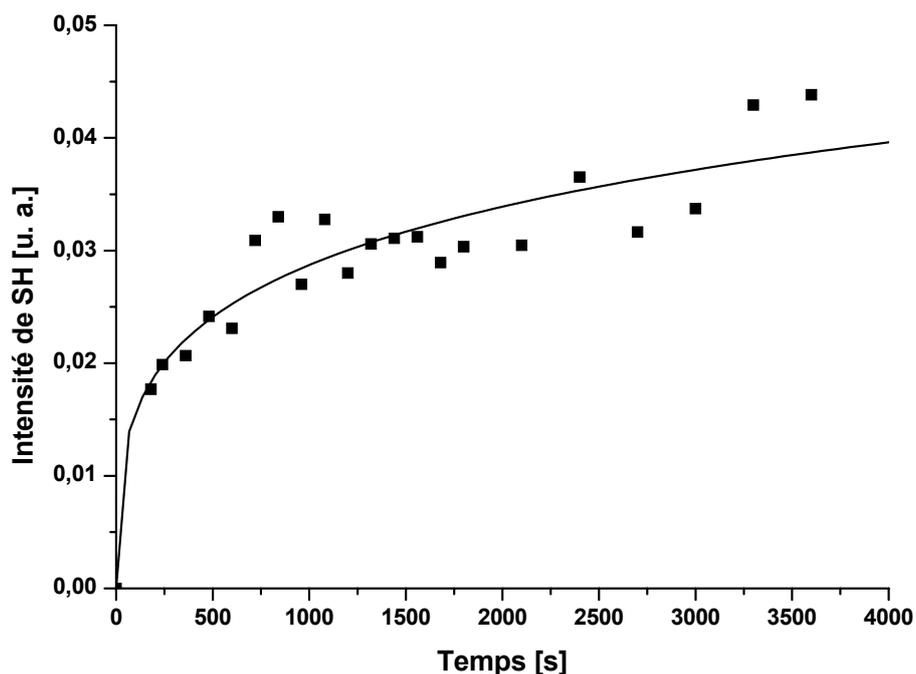


Fig.116. Dynamique de croissance du signal de SH généré dans la couche composée de la molécule Z-184 avec du PVK. La courbe continue représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique généré ; la saturation est atteinte à la valeur de 0,10415 ( $b = 5030,36019$  s,  $c = 0,18261$ ).

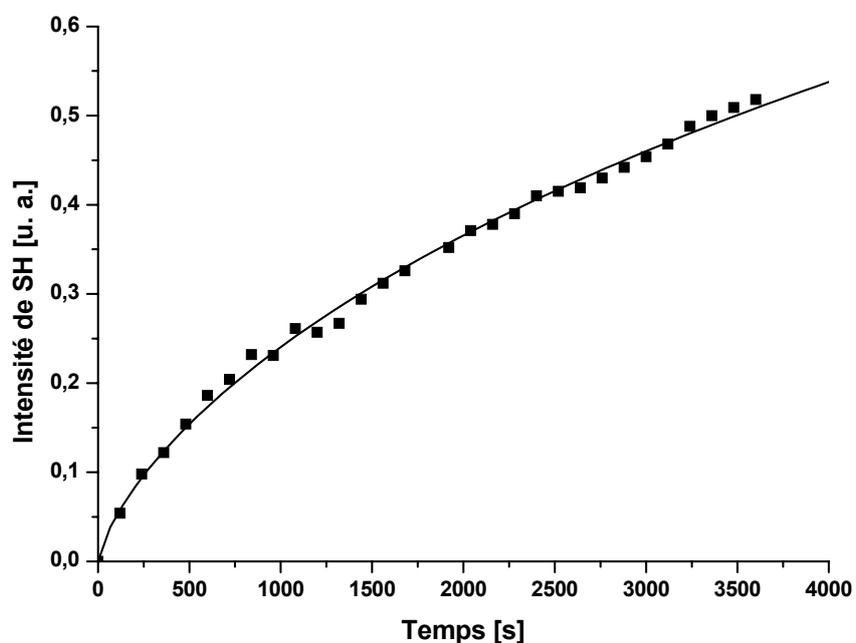


Fig.117. Dynamique de croissance du signal de SH généré dans la couche composée de la molécule IP-1077A-PVK. La courbe en continu représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique généré ; la saturation est atteinte à la valeur de 2,01671 ( $b = 9094,4615$  s,  $c = 0,38923$ ).

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

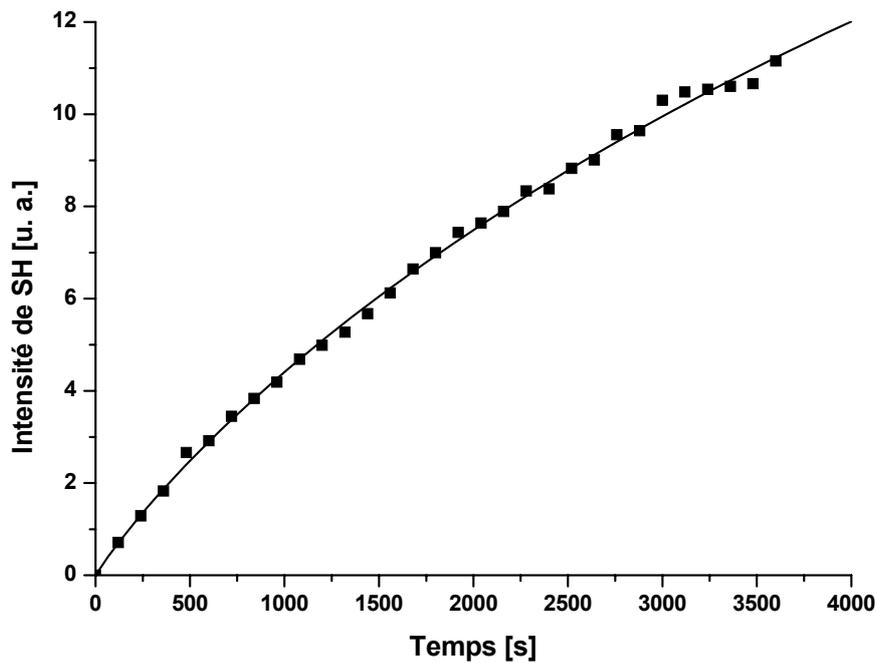


Fig.118. Dynamique de croissance de l'intensité du signal de SH généré dans la couche composée de la molécule IP-1077B-PVK. La courbe continue représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique généré, la saturation est atteinte à la valeur de 36,8125 ( $b = 5585,12489$  s,  $c = 0,49799$ ).

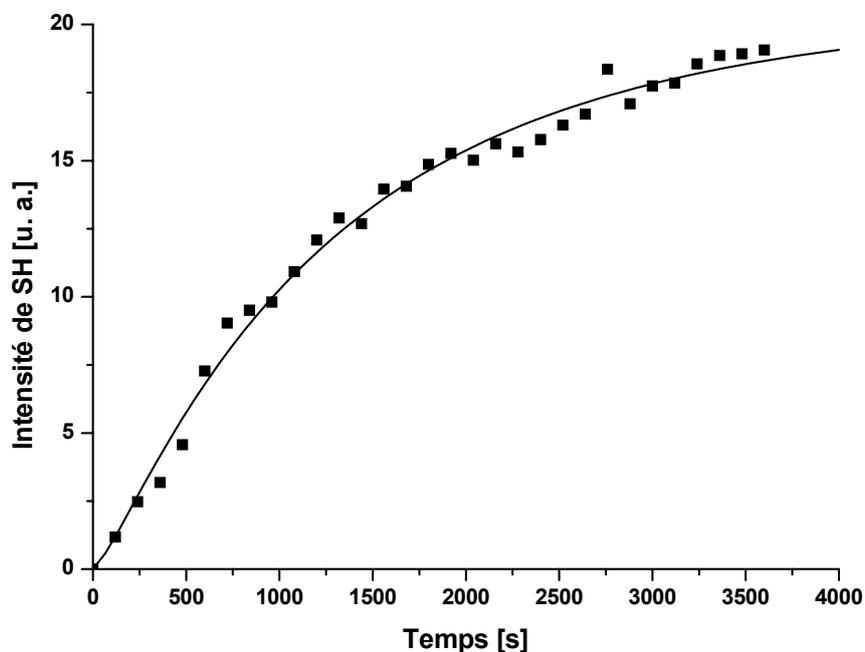


Fig.119. Dynamique de croissance du signal de second harmonique généré dans la couche composée de la molécule Z-183 avec du PMMA. La courbe en continu représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique généré, la saturation est atteinte à la valeur de 20,68159 ( $b = 753,89291$  s,  $c = 0,7015$ ).

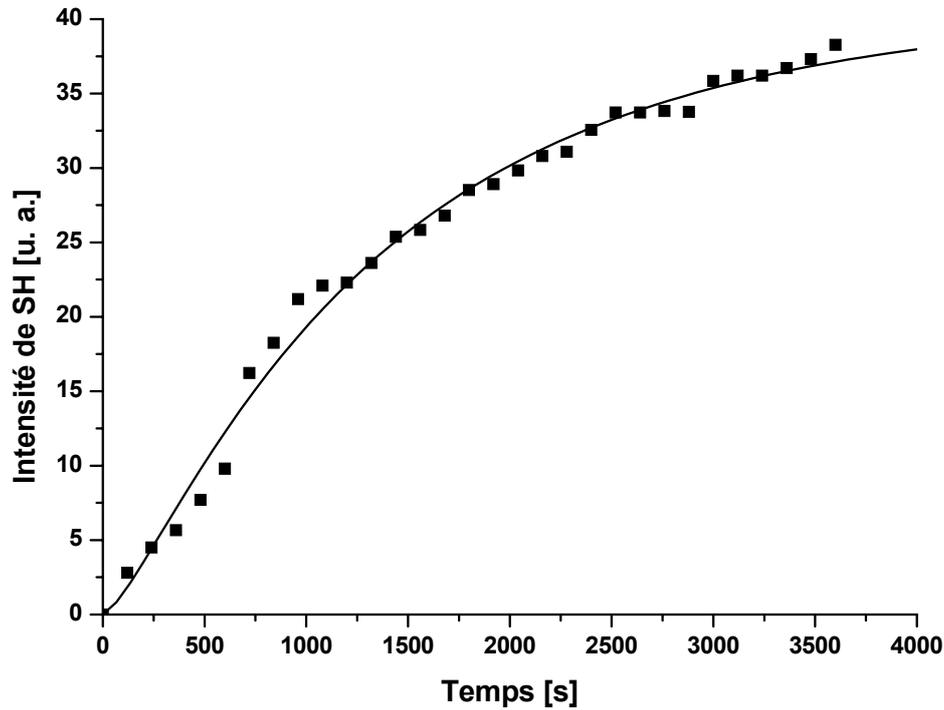


Fig.120. Dynamique de la croissance de l'intensité de second harmonique généré dans la couche composée de la molécule IP-1077B avec du PMMA. La courbe continue représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique généré ; la saturation est atteinte à la valeur de 41,01421 ( $b = 820,91606$  s,  $c = 0,74926$ ).

#### III.4.3.1.b. Les courbes de décroissance

Les résultats sont montrés sur les graphes 121 à 129. Les parties des courbes sur les figures 97-103 et 105-106, montrant la décroissance du signal, ont été traitées et ajustées à l'équation (69). Comme pour les autres systèmes, une relaxation multiexponentielle (on a deux parties : une courte et une longue) est observée et les temps caractéristiques déduits de l'ajustement théorique sont regroupés dans le tableau 22.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

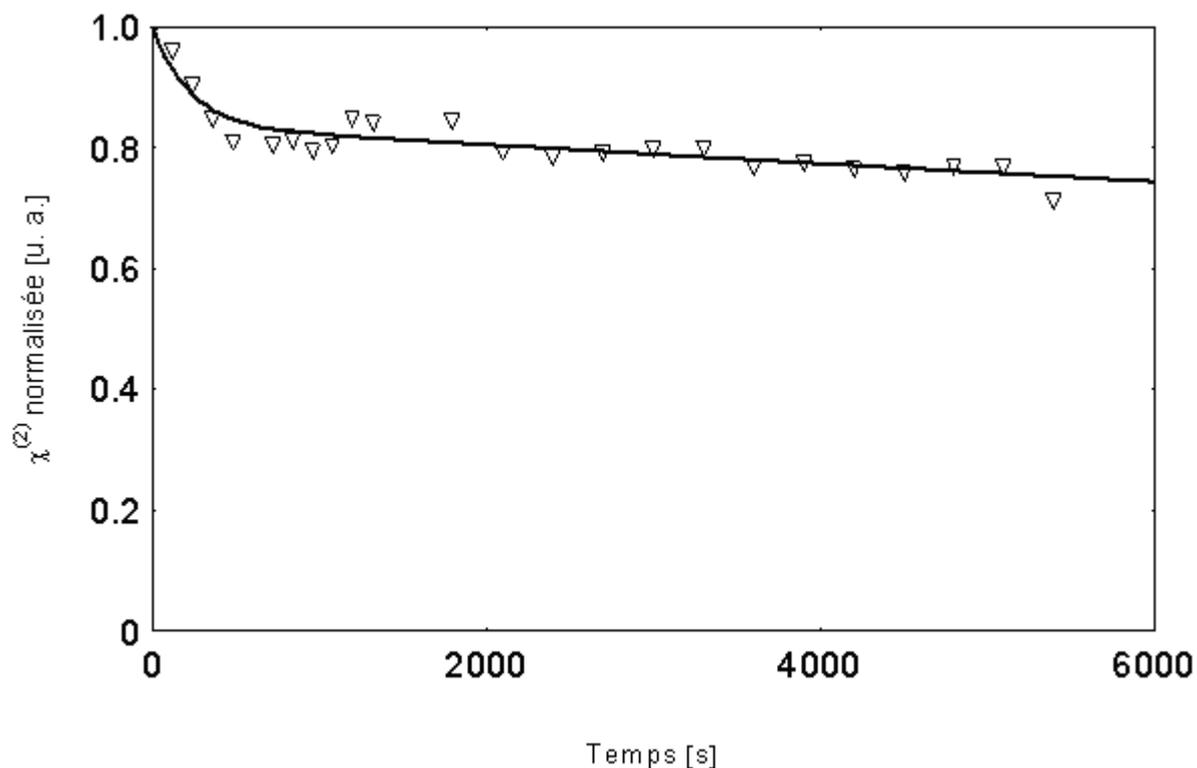


Fig.121. Décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée, dans le film de Z-180-PVK. La courbe en continu est l'ajustement théorique à l'équation (69), des points expérimentaux.

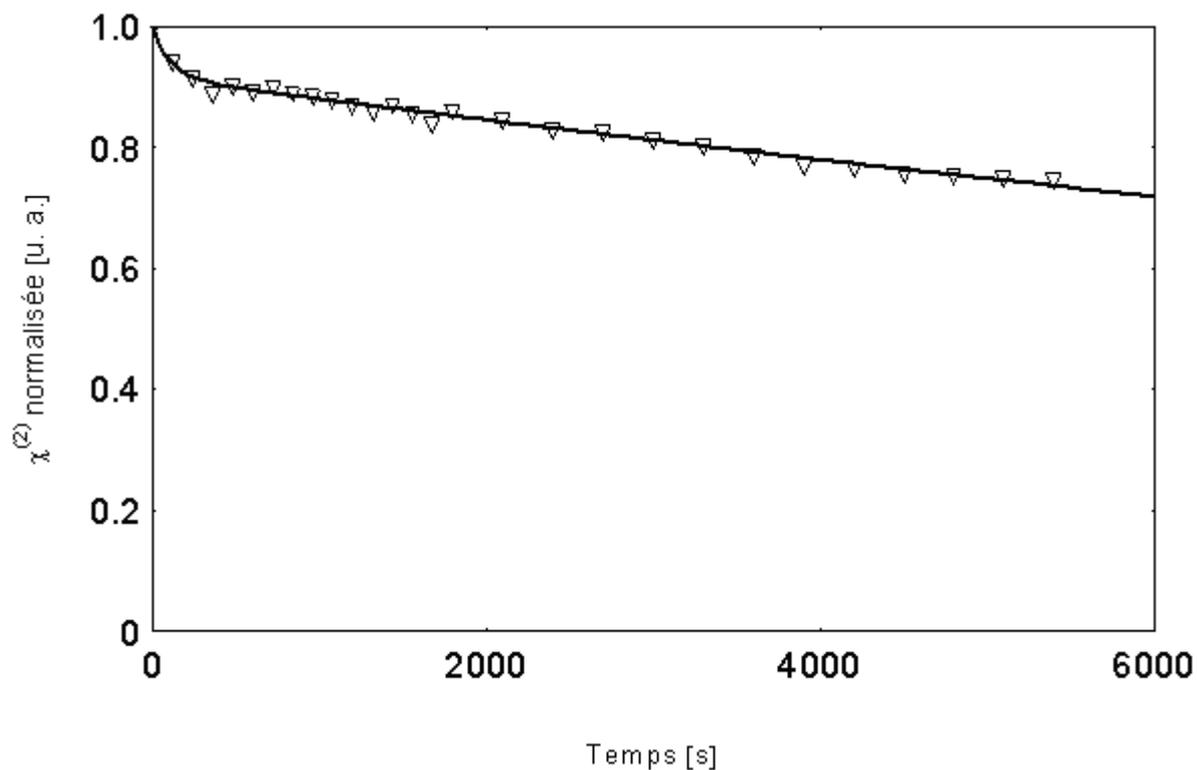


Fig.122. Décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée, dans le film de Z-181-PVK. La courbe en continu est l'ajustement théorique à l'équation (69), des mesures expérimentales.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

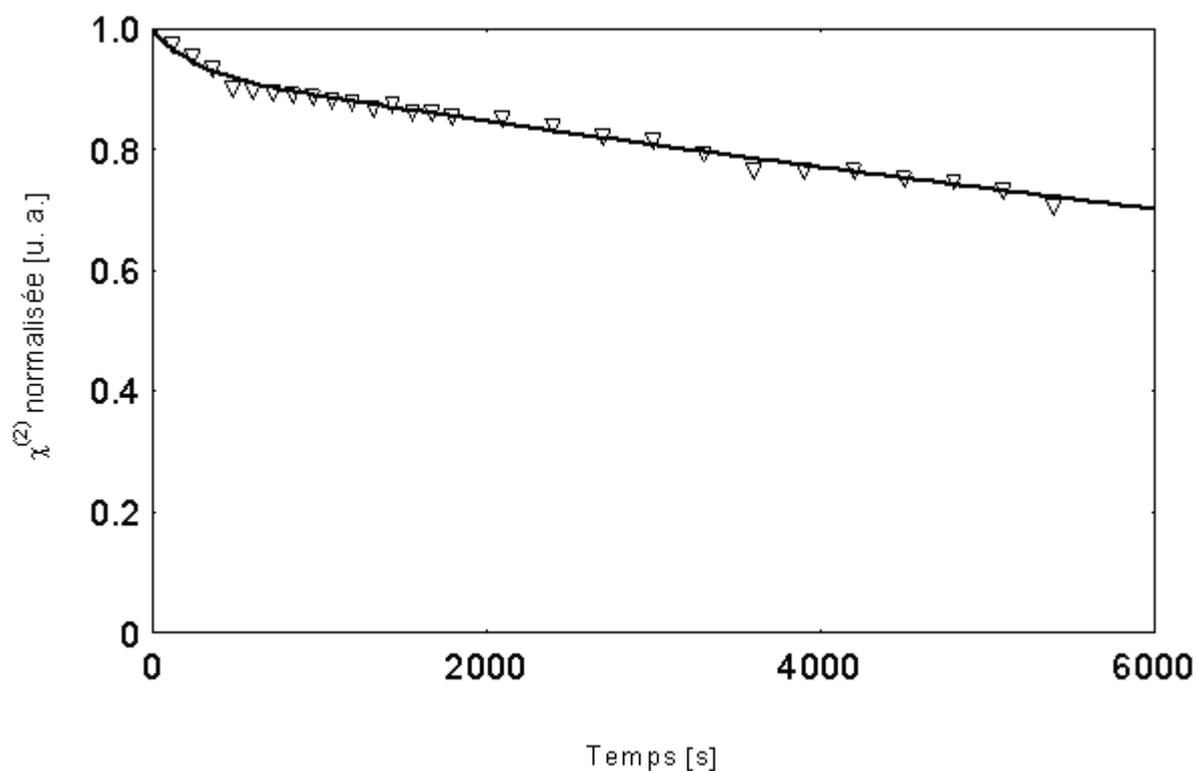


Fig.123. Décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée, dans le film de Z-182-PVK. La courbe en continu est l'ajustement théorique à l'équation (69), des points expérimentaux.

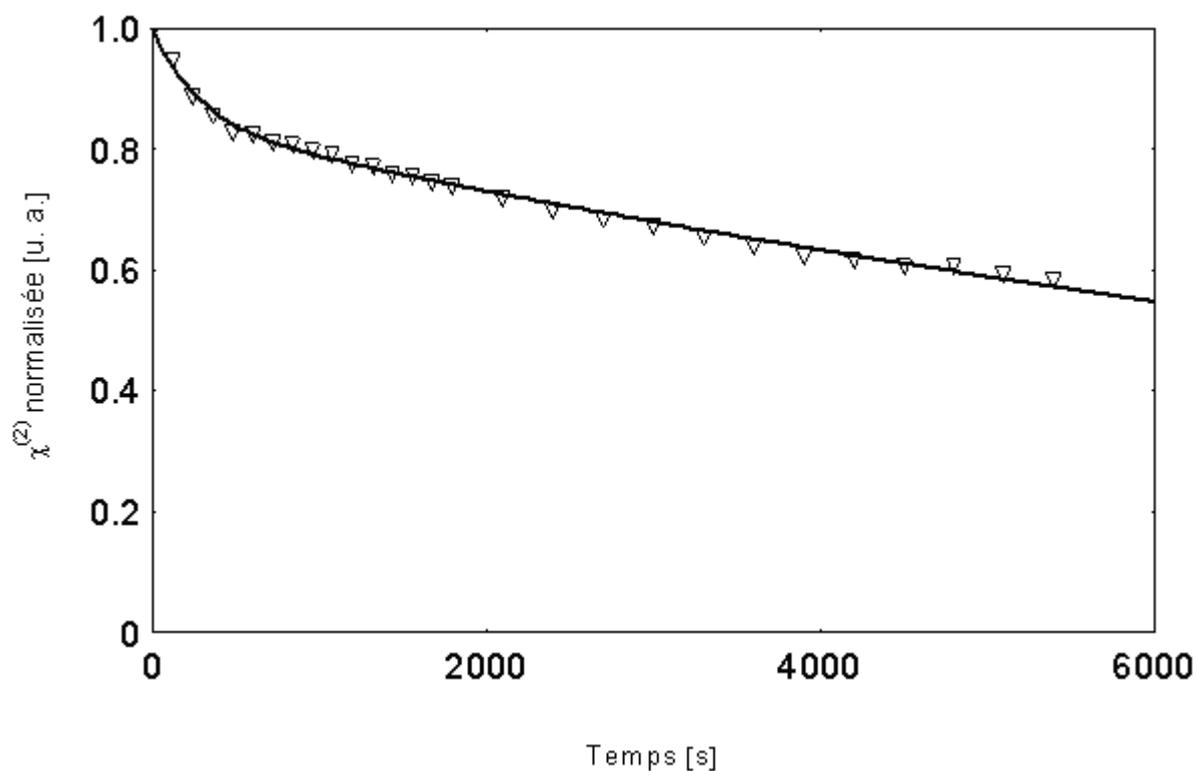


Fig.124. Décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée, dans le film de Z-183-PVK. La courbe en continu est l'ajustement théorique à l'équation (69), des mesures expérimentales.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

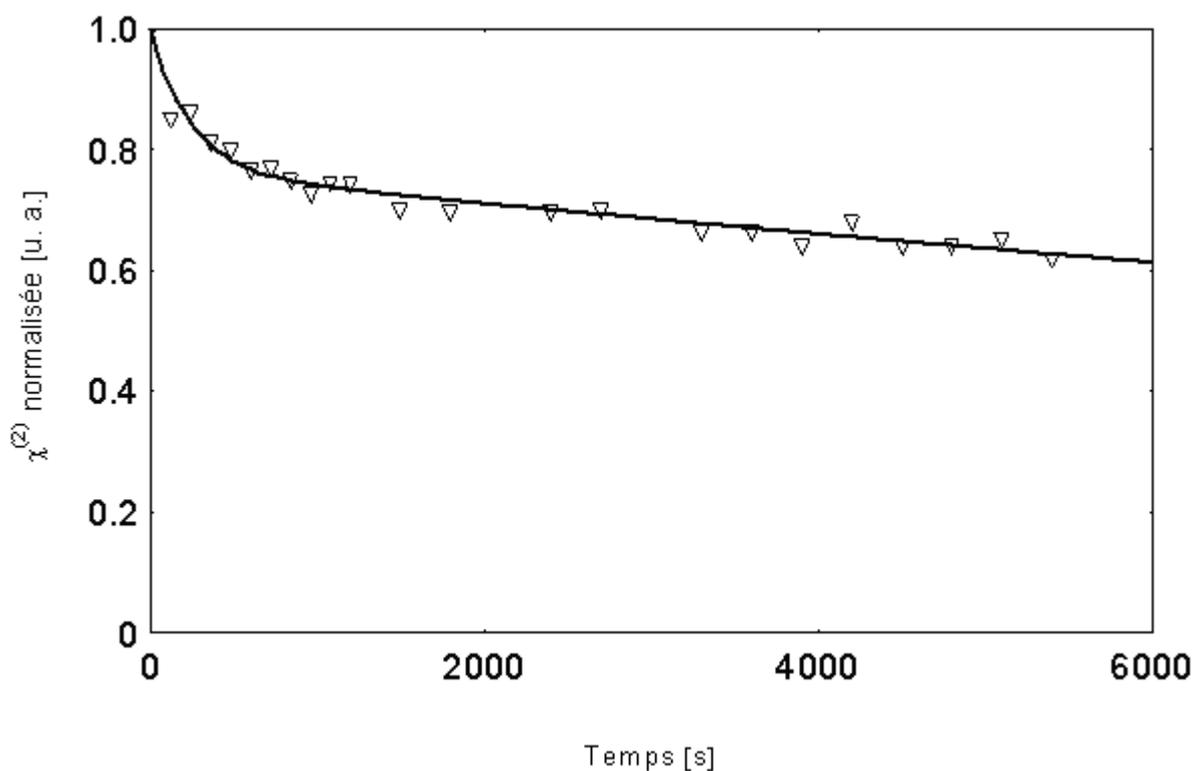


Fig.125. Décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée, dans le film de Z-184-PVK. La courbe en continu est l'ajustement théorique à l'équation (69), des points expérimentaux.

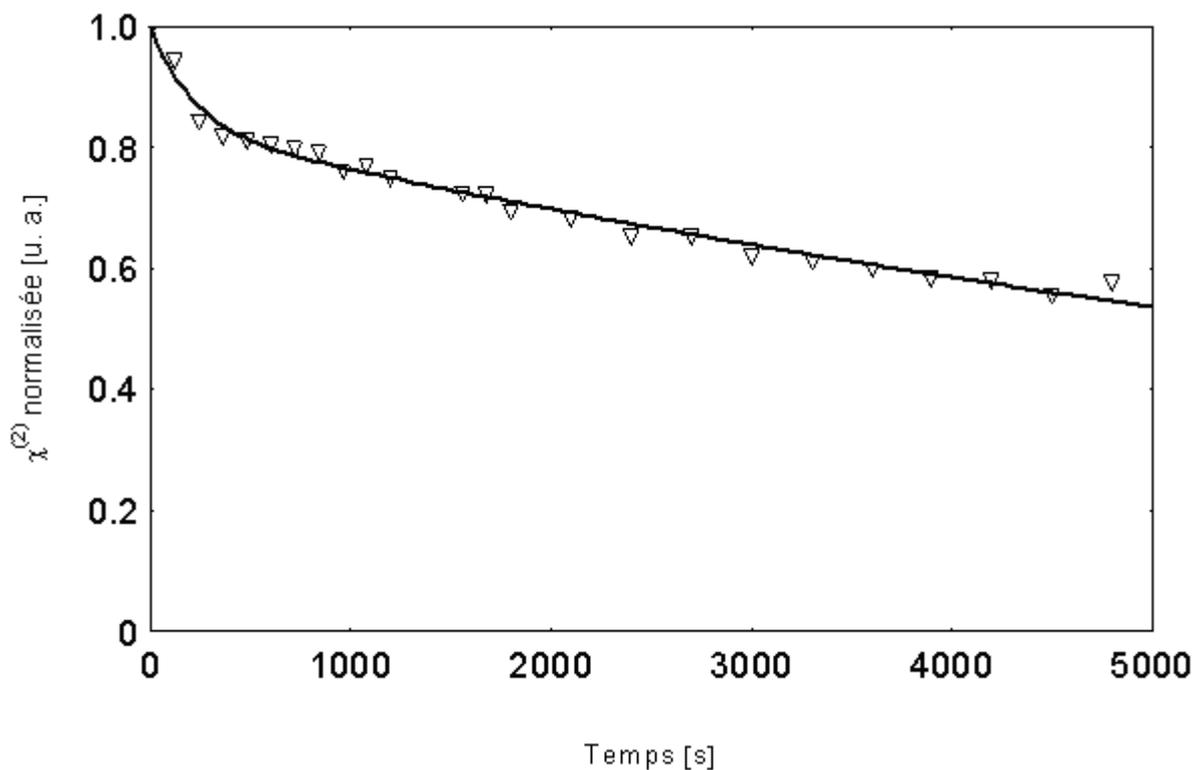


Fig.126. Décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée, dans le film de IP-1077A-PVK. La courbe en continu est l'ajustement théorique à l'équation (69), des mesures expérimentales.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

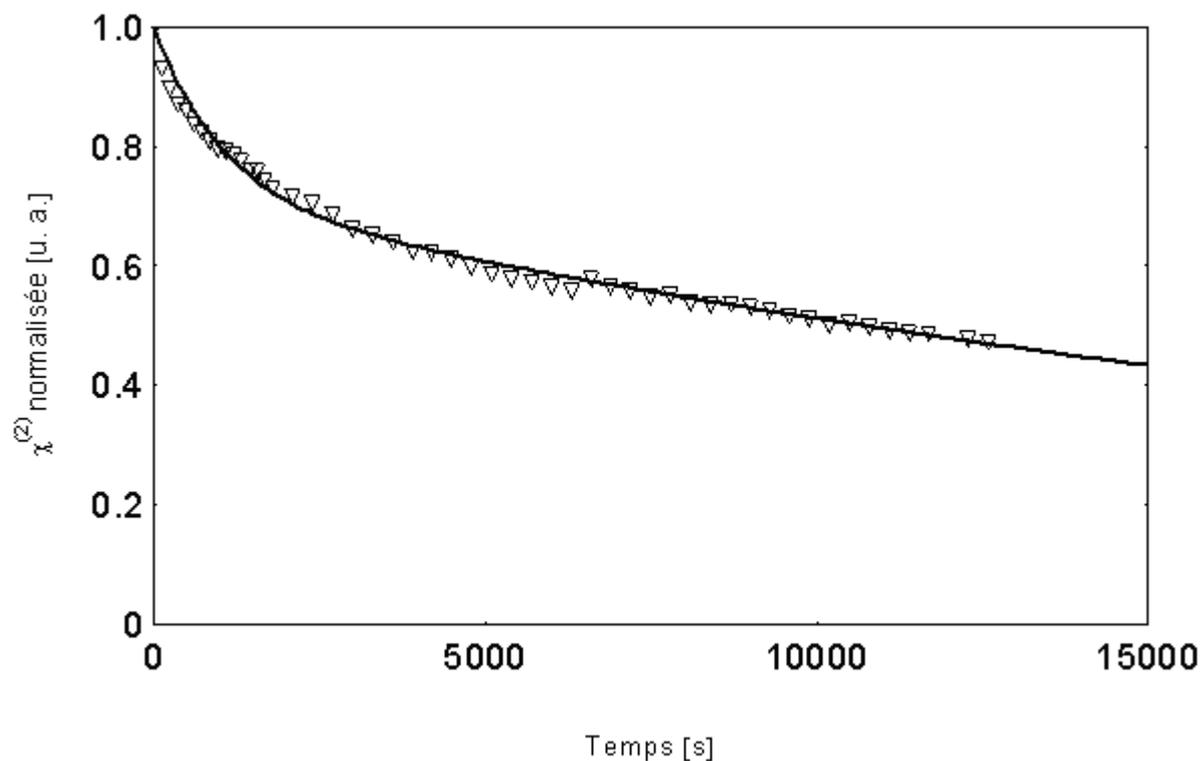


Fig.127. Décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée, dans le film de IP-1077B-PVK. La courbe en continu est l'ajustement théorique à l'équation (69), des points expérimentaux.

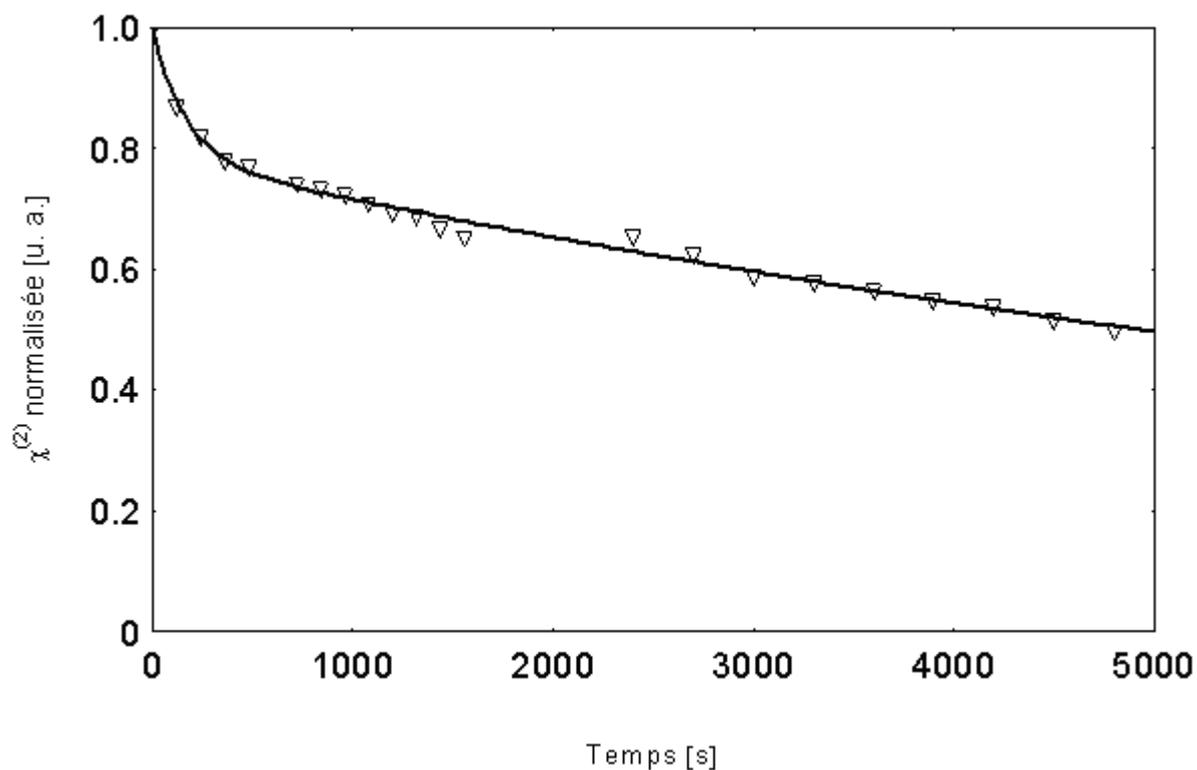


Fig.128. Décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée, dans le film de Z-183-PMMA. La courbe en continu est l'ajustement théorique à l'équation (69), des mesures expérimentales.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

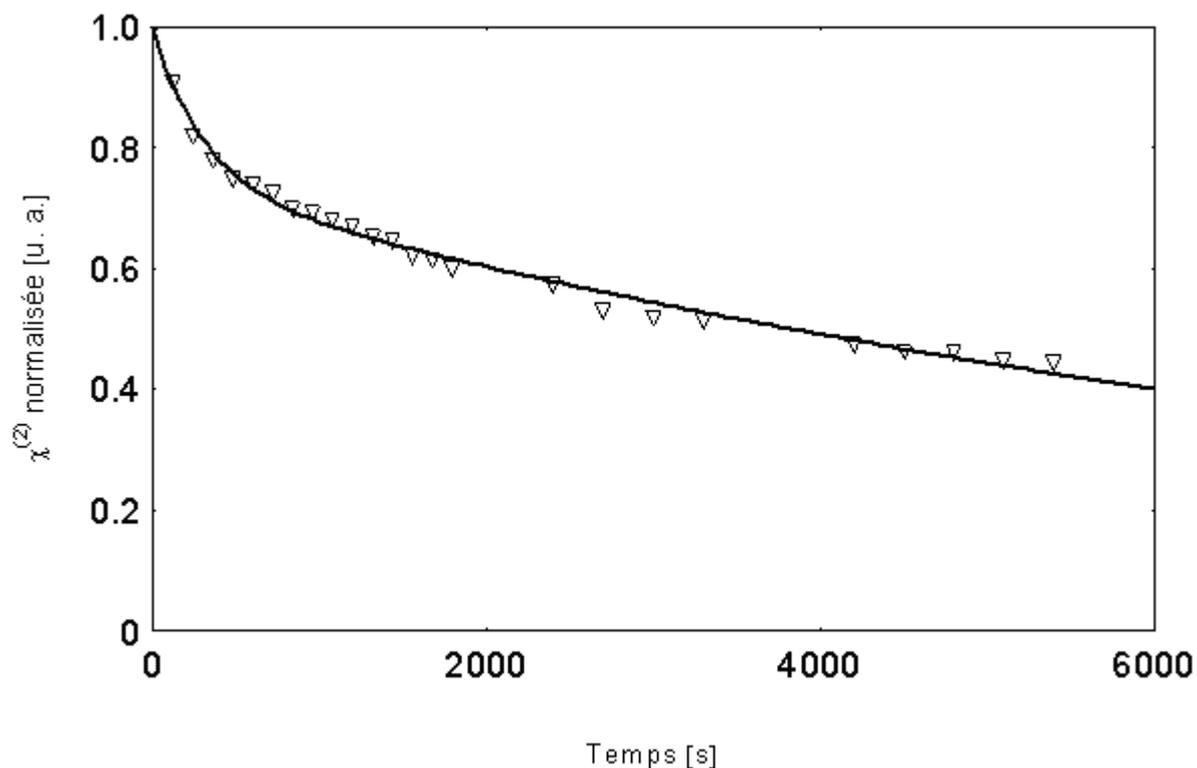


Fig.129. Décroissance de  $\chi^{(2)}$  normalisée, dans le film de IP-1077B-PMMA. La courbe en continu est l'ajustement théorique à l'équation (69), des mesures expérimentales.

	<i>A</i>	<i>t</i> <sub>1</sub> [s]	<i>B</i>	<i>t</i> <sub>2</sub> [s]
<b>Z-180-PVK</b>	0,16	219,978,	0,84	50501,1
<b>Z-181-PVK</b>	0,08	105,185	0,92	24627
<b>Z-182-PVK</b>	0,07	245,08	0,93	21280,5
<b>Z-183-PVK</b>	0,15	274,713	0,85	13940,5
<b>Z-184-PVK</b>	0,23	240,509	0,77	27155,9
<b>IP-1077A-PVK</b>	0,16	208,393	0,84	11338,1
<b>IP-1077B-PVK</b>	0,28	1026,79	0,72	29940,4
<b>Z-183-PMMA</b>	0,21	163,683	0,79	10966,9
<b>IP-1077B-PMMA</b>	0,26	305,675	0,74	9759,43

Tab.22. Résultats des ajustements théoriques des courbes de décroissance de la susceptibilité d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  photoinduite dans des films minces contenant les composés étudiés. Les couches contiennent 10 mg de chaque composé mis en solution avec 80 mg de PVK ou de PMMA (dépendant de la couche).

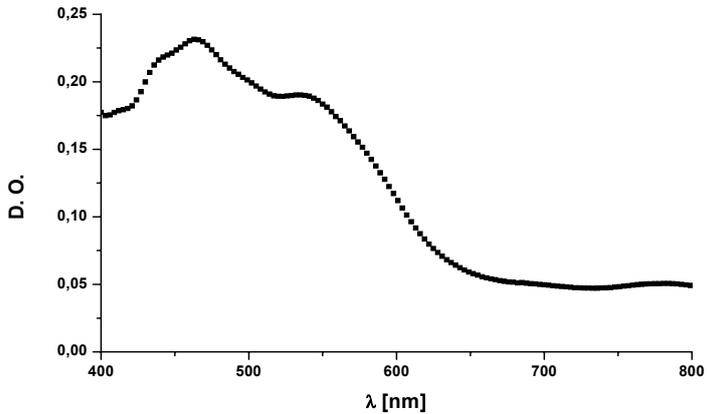
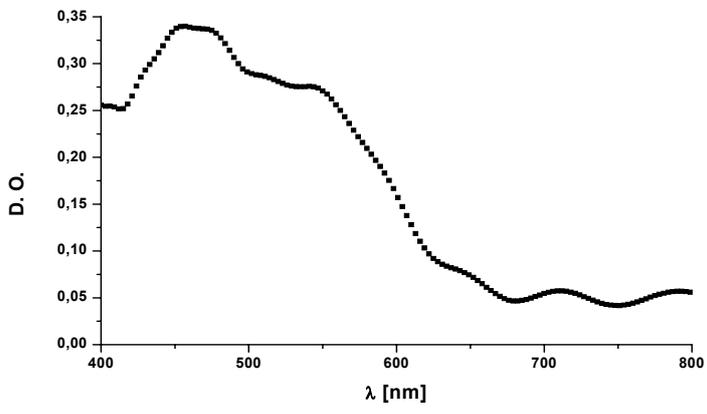
#### III.4.4. $\chi^{(2)}$ en fonction de concentration

Afin de tester l'éventuelle possibilité de l'existence d'une contribution au  $\chi^{(2)}$  provenant des effets dus à la génération de second harmonique par champ électrique induit interne (effet d'EFISHG – "electric field induced second harmonic generation", la génération de second

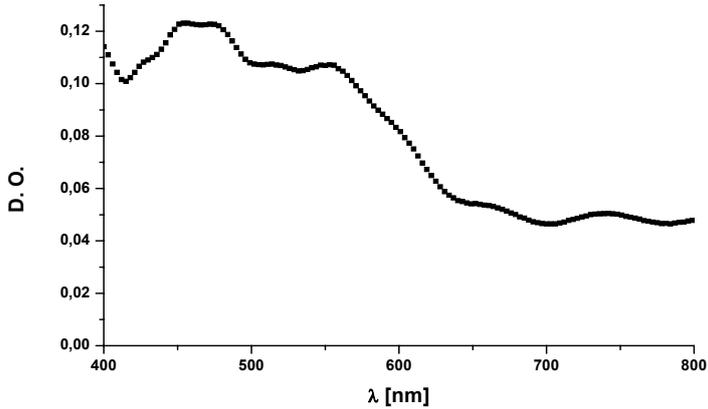
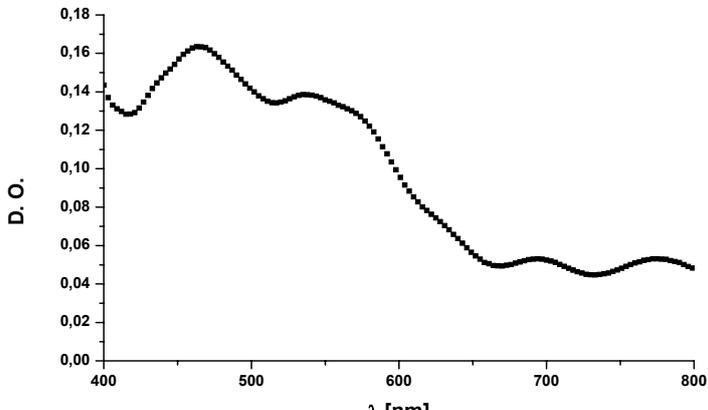
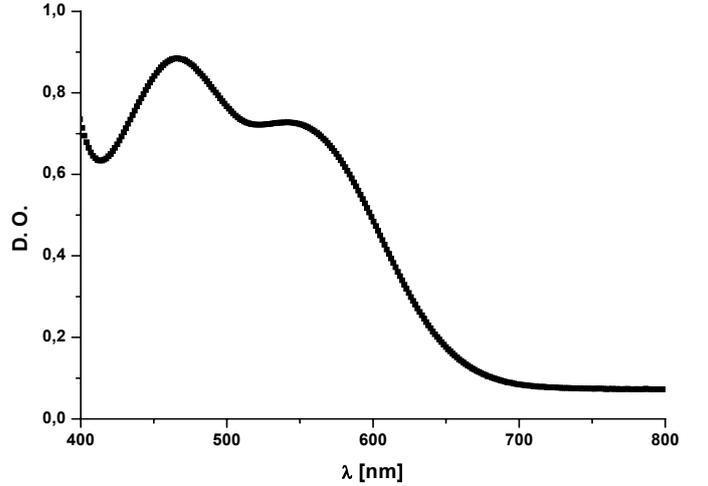
### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

harmonique induite par le champ électrique), nous avons étudié la dépendance de la susceptibilité quadratique induite dans les couches minces contenant les molécules de IP-1077B et Z-183, en fonction de la concentration de ces molécules. L'EFISHG est responsable de l'effet de rectification via le  $\chi^{(3)}(0; -\omega, -\omega, 2\omega)$  (voir l'équation (24) et la description de l'effet de rectification optique dans le sous-chapitre I.2.1). Le champ électrique interne peut être créé par transfert de charge entre la matrice polymère et la molécule active. Comme cela a été indiqué par Stolen et Tom [39], la susceptibilité d'ordre deux est créée grâce au couplage de la susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  du matériau et du champ continu issu de la moyenne temporelle du produit  $E_{2\omega}^* E_{\omega}^2$  [59] :  $E_{cont}(0) \propto \chi^{(3)}(0; \omega, \omega, -2\omega) E^*(2\omega) E(\omega) E(\omega)$ . Ce champ interne possède une fréquence nulle et il est généré à travers la susceptibilité du troisième ordre  $\chi^{(3)}$ , par les deux champs d'écriture  $E_{\omega}$  et  $E_{2\omega}$ .

Le phénomène de génération de second harmonique sous champ électrique induit (EFISHG et  $\chi^{(3)}$  de rectification optique  $\chi^{(3)}(0; \omega, \omega, -2\omega)$ ) peut être identifié en étudiant la variation de la susceptibilité effective  $\chi^{(2)}$  induite en fonction de la concentration en molécules actives dans le matériau. Si un tel effet existe, la susceptibilité d'ordre deux devrait être quadratique vis à vis de la concentration des photochromes. La concentration de la molécule Z-183 et IP-1077B a été variée pour tester son influence sur la valeur de la susceptibilité d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  induite. La concentration du polymère hôte est toujours égale à 80 g/L. le solvant utilisé est, comme auparavant, le chlorobenzène. Les spectres des échantillons obtenus sont donnés en tableau 23.

	<p style="text-align: center;"><b>Z-183 en PVK</b> 1,4 g/L</p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,19</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,9 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,0251</math> <math>l_c = 21,19 \mu\text{m}</math></p>
	<p style="text-align: center;"><b>Z-183 en PVK</b> 2,4 g/L</p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,275</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,89 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,00429</math> <math>l_c = 124 \mu\text{m}</math></p>

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

	<p><b>IP-1077B en PVK</b> 1,2 g/L</p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,104</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,7 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 8,281 \times 10^{-4}</math> <math>l_c = 642,43 \mu\text{m}</math></p>
	<p><b>IP-1077B en PVK</b> 2,6 g/L</p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,138</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,7 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,00124</math> <math>l_c = 429 \mu\text{m}</math></p>
	<p><b>IP-1077B en PVK</b> 20,8 g/L</p> <p>Densité optique à 532 nm : 0,724</p> <p>Epaisseur du film polymère : 1,82 <math>\mu\text{m}</math></p> <p>à 532 nm <math>\Delta n = 0,02968</math> <math>l_c = 17,9 \mu\text{m}</math></p>

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Tab.23. Spectres d'absorption UV-Visible, densités optiques et épaisseurs des couches minces de PVK contenant les molécules étudiées, avec différentes concentrations de ces dernières.

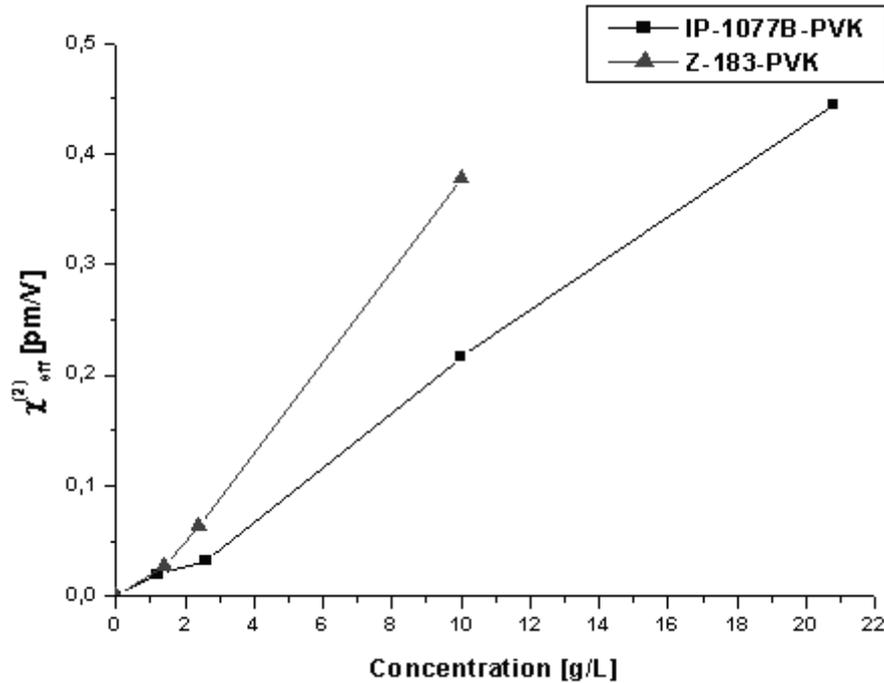


Fig.130. Influence de la densité des chromophores sur la valeur de la susceptibilité d'ordre deux photoinduite ( $\chi_{eff}^{(2)}$  en pm/V).

On peut remarquer que la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite est linéaire en fonction de la concentration en chromophores, ce qui exclut à priori les phénomènes de génération de second harmonique dus à la présence d'un champ électrique induit par transfert de charge entre la molécule et la matrice de PVK. Or, comme le signal de SH généré, qui caractérise la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  photoinduite, dépend du produit  $\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)\chi^{(3)}(0; -\omega, -\omega, 2\omega)$ , on s'attendait à une variation quadratique de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  induite en fonction de la concentration en chromophores.

#### III.4.5. La croissance temporelle jusqu'à saturation

Comme dans tous les systèmes étudiés, la saturation finale n'a pas pu être observée pendant le temps du seeding, nous avons testé la croissance temporelle du signal de SH généré par l'échantillon de IP-1077B-PMMA (concentration de 20,8 g/L) afin de pouvoir déterminer le temps nécessaire pour atteindre la saturation. Les résultats sont donnés en fig.131.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

---

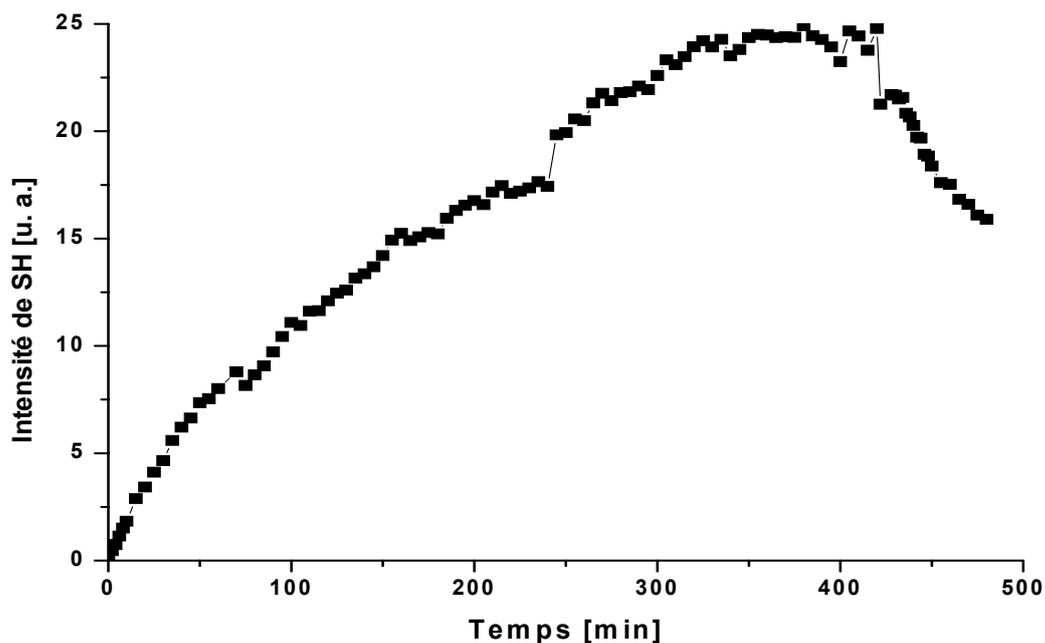


Fig.131. Dynamique temporelle (à l'extinction de l'harmonique d'écriture) de la montée, et décroissance du signal de second harmonique généré par l'échantillon de PVK dopé avec IP-1077B, 20,8 g/L en concentration.

Le temps nécessaire pour atteindre le plateau de saturation du signal de SH généré s'élève, quant à lui, à environ 300 heures. Après ce temps là, la distribution angulaire des molécules atteint son état photostationnaire.

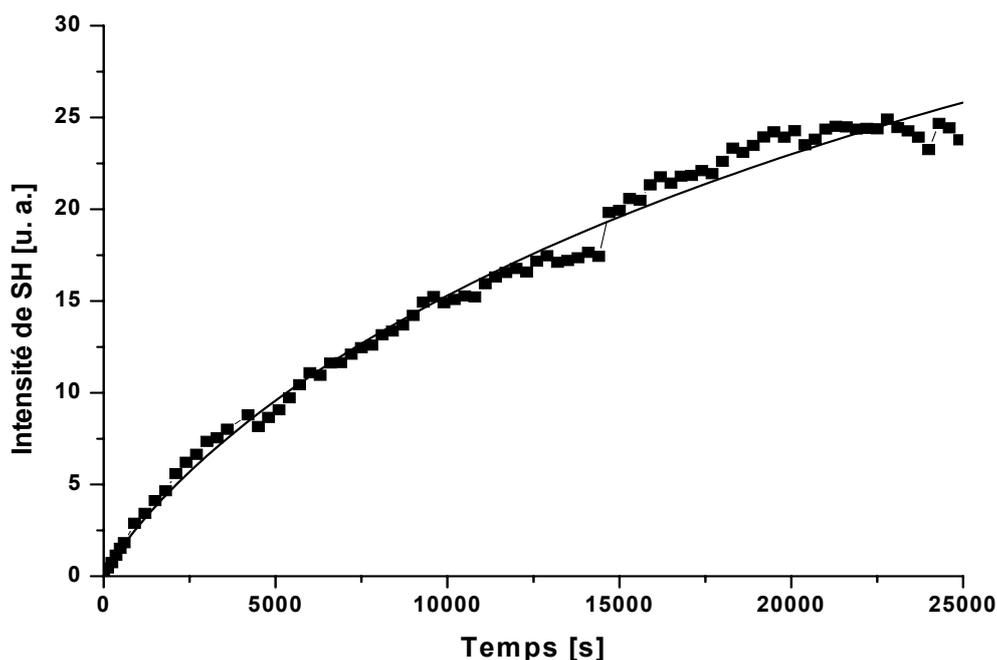


Fig.132. La courbe en continue représente un ajustement monoexponentiel de la croissance du signal de deuxième harmonique généré dans la couche composée de la molécule IP-1077B avec du PVK, 20,8 g/L ; la saturation est atteinte à la valeur de 54,53403 ( $b = 18120,44182$  s,  $c = 0,47443$ ).

#### III.4.6. Rapports entre la susceptibilité $\chi^{(2)}$ induite en couche mince de DR1-MMA 35/65 et la susceptibilité $\chi^{(2)}$ induite dans les films étudiés

Appliquée à toutes les couches étudiées, l'équation (49) permet de déduire la valeur de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$  photoinduite dans le copolymère de DR1-MMA 35/65 (de 370 nm d'épaisseur), polarisé dans les conditions optimales, ainsi que dans les films minces étudiés.

### III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES

Film mince	$\chi_{DR1-MMA35/65}^{(2)}$
	$\chi_{Film}^{(2)}$
Z-180-PVK (10 g + 80 g/L)	5673,29
Z-181-PVK (10 g + 80 g/L)	550,13
Z-182-PVK (10 g + 80 g/L)	133,13
Z-183-PVK (10 g + 80 g/L)	105,66
Z-184-PVK (10 g + 80 g/L)	424,89
IP-1077A-PVK (10 g + 80 g/L)	1248,12
IP-1077B-PVK (10 g + 80 g/L)	184,9
Z-183-PMMA (10 g + 80 g/L)	104,01
IP-1077B-PMMA (10 g + 80 g/L)	62,11
Z-183-PVK (1,4 g + 80 g/L)	1447,10
Z-183-PVK (2,4 g + 80 g/L)	626,01
IP-1077B-PVK (1,2 g + 80 g/L)	2027,41
IP-1077B-PVK (2,6 g + 80 g/L)	1259,14
IP-1077B-PVK (20,8 g + 80 g/L)	89,95

Tab.24. Rapports de la susceptibilité quadratique photoinduite  $\chi^{(2)}$  dans le DR1-MMA 35/65 sur la susceptibilité quadratique photoinduite  $\chi^{(2)}$  dans les couches minces étudiées.

### III.5. Conclusions

Les études décrites dans la première partie de ce chapitre concernent plus spécifiquement l'application de la méthode de polarisation tout-optique au polymère PU-CNMS, possédant une température de transition vitreuse élevée. Ces études ont permis de mettre en évidence la possibilité d'orienter ce type de polymère à température ambiante. Ce polymère, qui subit des températures élevées sans signe de dégradation, pourra trouver des applications dans le domaine des circuits optiques intégrés.

Nous avons aussi démontré la possibilité d'induire par voie purement optique des nonlinéarités d'ordre deux quasi-permanentes dans des matériaux transparents aux longueurs d'ondes d'écriture. Le matériau utilisé pour cela est résonant à  $2\omega$  et les phénomènes mis en jeu font intervenir les absorptions nonlinéaires croisées à 2 photons à la fréquence  $\omega$  et à 1 photon à la fréquence  $2\omega$ . Par conséquent, l'excitation sélective des molécules par des longueurs d'ondes appartenant à la zone de transparence implique la possibilité d'augmentation des rendements de conversion, ainsi que l'augmentation de l'efficacité du processus de polarisation. L'application des matériaux transparents devrait permettre d'obtenir des rendements de conversion de fréquence quadratiques avec la longueur de propagation ainsi qu'avec la concentration moléculaire.

Les expériences conduites avec la molécule bis-azoïque permettent de supposer que la migration moléculaire unidirectionnelle (polaire) est responsable d'une plus faible amplitude du signal de SH par rapport au cas d'un l'échantillon de DR1-MMA 35/65 de même densité optique.

En outre, comme nous l'avons vu à travers les résultats obtenus pour des molécules contenant des unités de fluorène, l'éventuelle génération de SH par transfert de charge a été définitivement exclue. Cependant, nous avons déduit, à partir des résultats expérimentaux, la présence de bistabilité moléculaire induite optiquement, phénomène clef pour la réalisation

### ***III. ORIENTATION POLAIRE PHOTO-INDUITE DANS DIFFERENTS SYSTEMES POLYMERIQUES***

---

de mémoires optiques. Ce phénomène apparaît comme étant un nouveau type de photochromisme.

## **Chapitre IV**

### **Applications de la technique de polarisation tout-optique**



## **IV. Applications de la technique de polarisation tout-optique**

### **IV.1. Réseaux de surface dans des films polymères contenant des molécules azoïques, induits par interférences monochromatiques**

La migration de matière photoinduite suite à l'irradiation d'un film polymère azoïque par une lumière cohérente a été observée pour la première fois par les équipes de Rochon [196] et Kim [197] en 1995. Ces auteurs ont démontré qu'il était possible d'induire des déformations de surface dans des films de DR1-PMMA de faible poids moléculaire, par projection de réseau d'interférences lumineuse à la surface du film polymère. Les longueurs d'onde utilisées sont comprises dans la bande d'absorption du chromophore. Par la suite, d'autres équipes ont mis en évidence l'inscription de réseaux de surface dans des matrices de polyester [198], à l'aide de molécules crystal liquide [199], mais aussi dans des matériaux sol-gel [200]. Les réseaux inscrits sont stables à température ambiante. L'origine du réseau de surface n'a pas pu être attribuée à la biréfringence ou au réseau de phase dans le volume du matériau (les efficacités de diffraction observées sont très supérieures à celles correspondant à un réseau de phase, 15 à 20 % en plus [196]), ni à un photoblanchiment des molécules d'azobenzène. Le processus est dû à la photoisomérisation : Barret et al. [201] ont remplacé la molécule de DR1 dans la matrice de PMMA par une autre molécule qui ne peut pas photoisomériser, et il s'est avéré impossible d'inscrire un réseau de surface, même par irradiation dans la bande d'absorption du chromophore.

La modulation de surface possède un profil sinusoïdal reproduisant parfaitement la périodicité des modulations d'intensité ou de polarisation qui sont projetées. Le pas du réseau de l'illumination  $\Lambda$  dépend de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde d'excitation  $\lambda$  selon la formule suivante :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (71)$$

L'amplitude de modulation dépend du temps d'insolation et de la puissance des faisceaux incidents [202,203,204].

L'inscription de réseaux de surface sur un film polymère photosensible peut être effectuée de deux façons :

- par irradiation à travers un masque prégravé (réseau dit binaire),
- par projection d'une figure d'interférence (réseau sinusoïdal).

Le principe de l'inscription de réseaux de surface est présenté en fig.133.

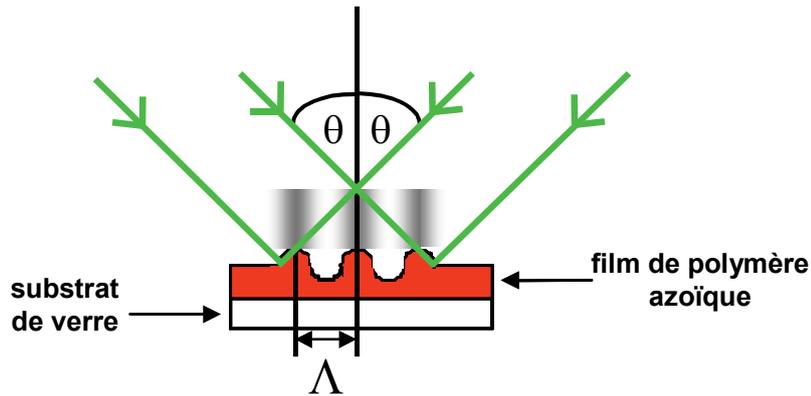


Fig.133. Système d'interférences dans un film polymère.

#### IV.1.1. L'inscription des réseaux de surface

Les montages décrits par la suite sont à la fois utilisés pour inscription et la lecture des réseaux de biréfringence, de phase et de surface. Il existe deux types des dispositifs :

- le premier type de montage est basé sur le principe des interférences par miroir de Lloyd. L'échantillon est placé perpendiculairement au miroir, interceptant de cette façon le motif d'interférence créé par le recouvrement d'une moitié du faisceau directement incident sur le film et de l'autre moitié réfléchi sur le miroir. La rotation du porte-échantillon permet de faire varier l'angle d'incidence du faisceau laser  $\theta$  et ainsi le pas du réseau  $\Lambda$ . Les avantages majeurs de ce montage sont sa simplicité de réalisation, le petit nombre d'éléments optiques nécessaires, et sa grande stabilité mécanique, ce qui est essentiel pendant les expériences d'inscription des réseaux sur de longues périodes de temps. Le dispositif de Lloyd est présenté en fig.134.
- le deuxième type de dispositif est le système interférentiel à deux voies (le mélange à deux ondes classique). Le faisceau incident est divisé en deux à l'aide d'une lame séparatrice. Les deux bras interfèrent dans le plan de l'échantillon après réflexion sur deux miroirs, pour former le réseau (voir fig.135). Les intensités des deux faisceaux sont généralement rendues identiques. La période du réseau de l'illumination  $\Lambda$ , est fixée par l'angle  $\theta$  selon la formule donnée par l'équation (71). Pour chacune des voies, la polarisation est contrôlée grâce à un ensemble de polariseurs et des lames quart d'onde ou demi-onde, situés après les miroirs. La différence de trajet optique entre les deux voies doit être réglée de manière à être inférieure à la longueur de cohérence du laser argon accordable. Ce montage permet de contrôler individuellement la polarisation, l'angle, et l'intensité de chacun des faisceaux, en plus de pouvoir choisir la zone d'insolation du film, ce qui n'est pas possible avec le miroir de Lloyd.

Le laser utilisé le plus couramment pour l'inscription des réseaux de surface est un laser  $\text{Ar}^+$  accordable (la longueur d'onde utilisée est comprise entre 488 et 514 nm), les puissances appliquées varient de 50 à 300 mW/cm<sup>2</sup>.

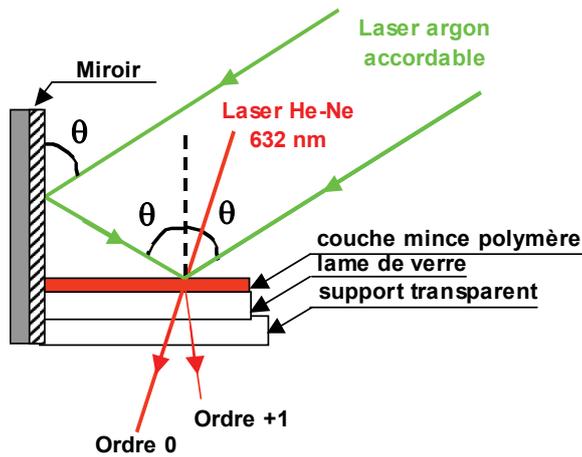


Fig.134. Dispositif d'inscription des réseaux de surface du type miroir de Lloyd. Le laser incident est un laser  $Ar^+$  accordable (la longueur d'onde utilisée est placée entre 488 et 514 nm), les puissances appliquées varient de 50 à 300 mW/cm<sup>2</sup>.

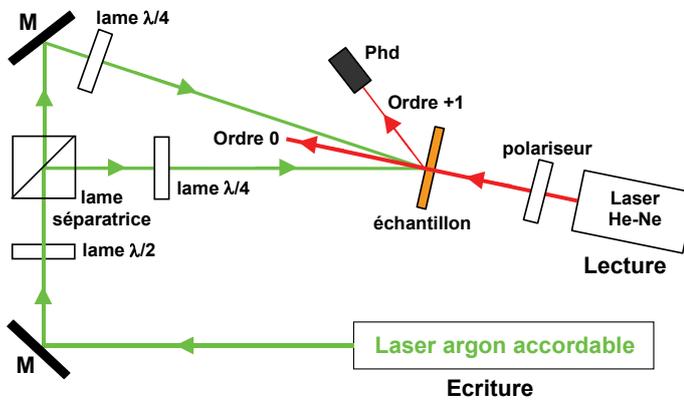


Fig.135. Montage interférentiel d'inscription à deux voies ; M – miroir, Phd – photodiode pour l'enregistrement de l'intensité de l'ordre +1 diffracté par le réseau.

Les réseaux de surface inscrits de cette manière ne nécessitent pas de traitement ultérieur et sont induits à température ambiante, souvent une centaine de degrés au-dessous de la température de transition vitreuse  $T_g$  du matériau.

Les réseaux de surface photoinscrits sont caractérisés soit par leur profondeur de modulation  $h$ , déterminée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM), soit en évaluant leur efficacité de diffraction. Pour cela, on illumine le réseau en dehors de la bande d'absorption des molécules d'azobenzènes pour éviter les effets éventuels de l'effacement du réseau par le faisceau de lecture (habituellement un laser He-Ne est utilisé). On enregistre ensuite l'efficacité de diffraction qui est le rapport entre l'intensité diffractée dans l'ordre +1 du réseau créé et l'intensité du faisceau incident sur le réseau.

La fig.136 présente l'image "vue de dessus" d'un réseau de surface inscrit par projection d'une figure d'interférences sur un film polymère contenant des unités azobenzènes. Cette image a été obtenue au microscope à force atomique Burleigh, modèle ARIS-3500.

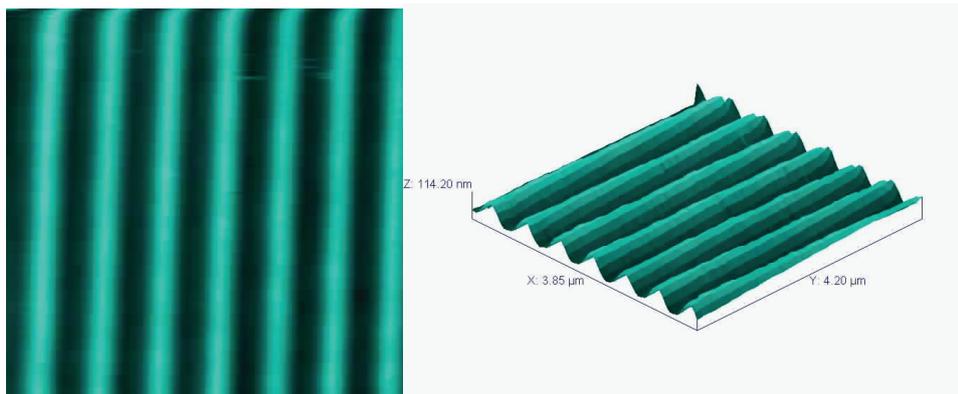


Fig.136. A gauche, image obtenue par microscopie à force atomique (AFM) d'un réseau de surface inscrit grâce au système interférentiel à deux voies. Le réseau est représentée en niveaux de bleu-noir, codant les variations topographiques ( $3,85 \mu\text{m} \times 4,20 \mu\text{m}$ ). A droite, le même réseau en trois dimensions.

Les nombreuses études menées depuis la première observation de ce phénomène ont démontré que le mécanisme de formation des réseaux de surface n'était pas le résultat d'effets thermiques aux zones de forte intensité (l'ablation laser ou le gonflement du film polymère, etc.), mais plutôt d'une migration de matière [142,196,197,200,202]. Les autres vérifications ont permis de conclure que la présence de groupements azobenzènes capables de subir des cycles d'isomérisation *trans-cis-trans* dans le matériau est nécessaire pour l'inscription des réseaux de surface [197,200,201]. Par la suite, les études sur le déphasage entre le champ d'interférences et la modulation de surface ont démontré que ce dernier est égal à  $\pi$ , ce qui signifie que la migration de matière s'effectue des zones illuminées vers les zones non illuminées [196,205] (les creux correspondent aux zones de forte intensité). Cependant, en 1999, il a été mis en évidence que deux régimes d'intensité existent pour inscription de réseaux de surface. Pour de faibles intensités d'irradiation, le réseau de surface est déphasé de  $\pi$  par rapport au système d'interférences (maximum d'amplitude correspondant aux zones de petites intensités lumineuses du réseau d'intensités), alors que pour de fortes intensités ( $25 \text{ W/cm}^2$  et plus), la modulation d'amplitude est en phase par rapport au réseau d'intensité. Ceci est illustré sur la fig.137 [206]. Cela veut dire que les molécules "*fuient*" la lumière dans le régime de *faibles* intensités. Au contraire, la lumière "*attire*" les molécules dans le régime des *fortes* puissances.

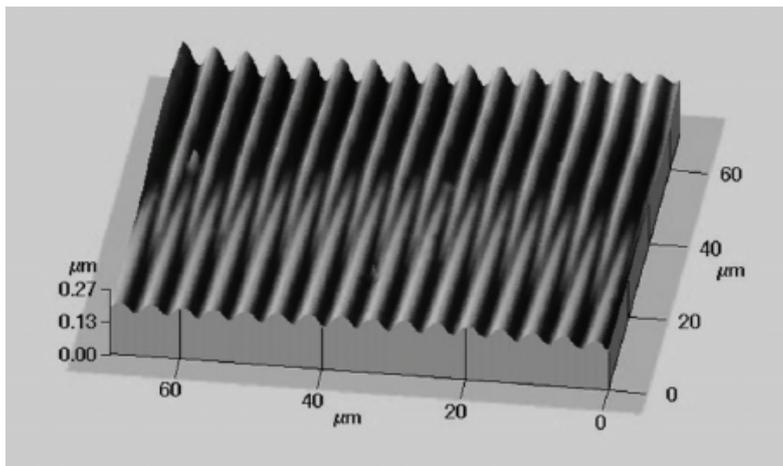


Fig.137. Image AFM de la zone de séparation de deux réseaux photoinduits avec deux régimes de puissance différents. Le déphasage de  $\pi$  est mis en évidence [206].

L'inscription des réseaux de surface est très sélective vis-à-vis de la polarisation des faisceaux de pompe et l'efficacité du processus de déformation de surface en dépend fortement. Les études préliminaires [207] menées sur des réseaux de  $1\ \mu\text{m}$  de période, photoinscrits sur des films  $800\ \text{nm}$  d'épaisseur, ont révélé que les efficacités de diffraction ainsi que les amplitudes de modulation (elles peuvent atteindre jusqu'à  $250\ \text{nm}$ ) sont nettement plus grandes lorsque les polarisations des deux faisceaux d'écriture sont en configuration  $p-p$ , c'est à dire avec une polarisation parallèle au plan d'incidence ou bien encore perpendiculaire aux franges d'interférences. La configuration  $s-s$  (polarisation perpendiculaire au plan d'incidence ou parallèle aux franges) permet seulement d'obtenir  $10\ \text{nm}$  d'amplitude de modulation pour les mêmes épaisseurs.

Lorsque les champs d'écriture sont orthogonaux (faisceaux polarisés  $C_g-C_d$  – circulaire gauche et droite ou  $\pm 45^\circ$ ), l'intensité est constante dans le plan du film polymère et un réseau de polarisation (de phase) est inscrit. Cependant, même l'irradiation par un profil d'intensité uniforme conduit à de grandes amplitudes de modulation : ces dernières peuvent mesurer  $350\ \text{nm}$  sur un film ayant  $800\ \text{nm}$  d'épaisseur. D'autres auteurs ont aussi constaté l'influence de la polarisation sur l'amplitude des modulations [199,202].

Un moyen d'effacer le réseau de surface est de chauffer l'échantillon au-dessus de sa température de transition vitreuse. Une autre méthode comporte l'illumination uniforme du réseau en bloquant un des faisceaux d'interférence.

La dépendance de l'inscription des réseaux de surface en fonction des états de polarisation des faisceaux d'écriture est une preuve que des effets d'origine purement thermique dus à l'absorption ne peuvent pas être considérés comme étant les responsables de la formation des réseaux de surface. De plus, la possibilité de pouvoir en partie effacer thermiquement les réseaux de surfaces créés exclut l'ablation laser comme phénomène mis en jeu et responsable de leur formation.

### IV.1.2. Modèles

Plusieurs hypothèses existent sur les mécanismes étant à l'origine de la déformation de surface. Chacun d'entre eux prend en compte les différents paramètres expérimentaux gouvernant la formation de réseaux de surface. Cependant, tous ces modèles s'accordent à dire que l'origine des effets observés est un transport de matière au niveau macroscopique, transport de matière ayant lieu sous la température de transition vitreuse. Ce transport de masse est, lui-même, induit au niveau microscopique par la photoisomérisation des unités azobenzènes.

#### IV.1.2.1. Influence d'un gradient de pression

Le premier modèle proposé par Barrett et al. [201,203] prend en compte l'existence de gradients de pression interne qui résulte d'une différence en volume entre les formes *trans* et *cis* des molécules azobenzènes. Lors de l'isomérisation photoinduite, le passage de la forme *trans* à la forme *cis* nécessite une augmentation du volume libre d'environ 0,2 nm<sup>2</sup>. Il en résulte l'apparition de forces de pression qui sont d'autant plus importantes que le nombre des molécules qui s'isomérisent est plus élevé. Cette modification est irréversible car la réponse du polymère n'est plus élastique. En effet, les forces engendrées par l'isomérisation de pression dépassent la pression critique du matériau. L'application de telles contraintes conduit à un déplacement de matière des zones de hautes pressions vers les zones de basses pressions. La différence dans l'efficacité du processus d'inscription des réseaux de surface par la polarisation rectiligne et la polarisation circulaire est expliquée par le fait que cette première affecte moins de molécules que la dernière, où toutes les molécules contenues dans le plan de la polarisation sont excitées et peuvent donc subir une photoisomérisation. Ce phénomène est schématisé en fig.138.

La mise en équation a été proposée plus tard en 1998 [203]. Le comportement du polymère est interprété comme le mouvement d'un fluide visqueux en régime laminaire, régi par l'équation de Navier-Stokes. En appliquant l'équation de conservation de masse ( $\text{div}(v) = 0$ , où  $v$  est la vitesse du polymère supposé incompressible) et les conditions aux limites aux interfaces polymère-substrat et polymère-air, on peut déduire l'équation décrivant l'évolution temporelle de la surface libre du polymère  $h$  en fonction des différents paramètres mises en jeu ( $h$ , pression  $p$  et la viscosité dynamique  $\mu$ ). Tous ces paramètres sont indépendants de la variable  $y$  (invariance par translation dans cette direction). L'expression finale est donnée par [203] :

$$\frac{\partial h}{\partial t} \propto \frac{h^3}{\mu} \times \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \propto \frac{h^3}{M} \times \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (72)$$

où  $h(x,t)$  est l'épaisseur du film,  $x$  – la direction selon laquelle se produit la distribution d'intensité ou de polarisation et  $M$  la masse molaire du polymère. Cependant, les simulations des résultats expérimentaux ne permettent pas d'expliquer pleinement l'influence de la polarisation, comme par exemple la différence des efficacités d'inscription entre les configurations *s-s* et *p-p*, ainsi que la courbe démontrant le taux d'inscription en fonction de l'angle d'écriture (maximum observé pour  $\theta = 15^\circ$ ). Ainsi, ce modèle donne un bon aperçu de la dynamique de la migration moléculaire, mais n'explique pas la force mettant les chaînes polymères en mouvement.

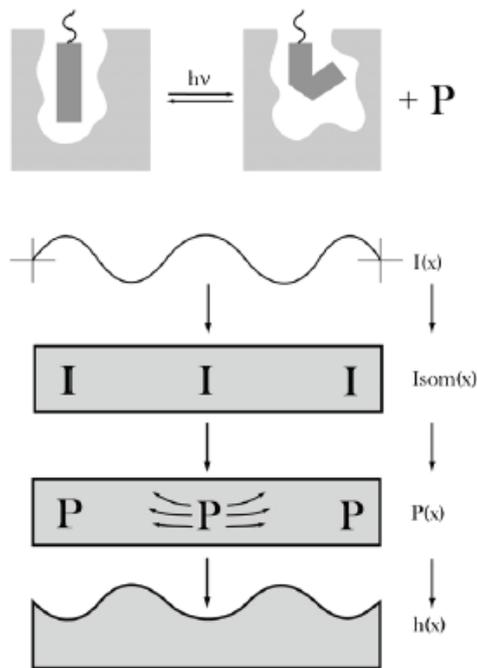


Fig.138. Représentation schématique du mécanisme de formation des réseaux de surface, impliquant les gradients de pression interne ;  $p$  est la pression,  $I$  représente l'intensité de la lumière,  $x$  est un point dans le matériau polymère [208].

Un autre modèle qui reprend le développement de celui de Barrett et al. a été proposé dernièrement par une équipe japonaise [209,210]. Les auteurs tiennent compte ici d'une composante selon  $x$  de la vitesse (dans le plan du film), ainsi que d'une dépendance en  $y$  (en profondeur de l'échantillon) de l'évolution temporelle de l'épaisseur du film polymère. Ce modèle permet de reproduire les courbes expérimentales donnant le taux d'inscription du réseau en fonction de l'épaisseur du film et de la périodicité du réseau. Cependant, ce modèle ne tient pas compte de l'influence de la polarisation des faisceaux d'écriture sur le processus de formation des réseaux de surface (toutes les expériences sont réalisées avec des polarisations circulaires ou  $\pm 45^\circ$ ).

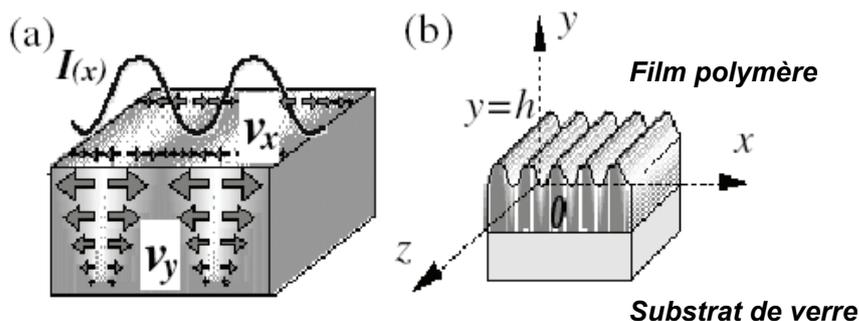


Fig.139. (a) Schéma du modèle de Fukuda et Sumaru [211]. La vitesse du transport de la matière dans les couches supérieures ( $v_x$ ) suit les directions prévues par le modèle du gradient du champ [212]. La vitesse du transport de la matière dans les zones dans la profondeur,  $v_y$ , décroît quand on s'approche du substrat et elle est nulle au niveau du substrat ; (b) système des coordonnées utilisé [213].

#### IV.1.2.2. L'existence d'une reptation moléculaire

En 1998, Lefin et al. ont proposé un modèle basé sur l'hypothèse d'une diffusion anisotrope induite lors d'un cycle de photoisomérisation [142]. Comme il est démontré sur la fig.2 (chapitre I), lorsque la molécule effectue un cycle de photoisomérisation, elle parcourt une longueur  $L$  parallèlement à son grand axe, dans la direction de transfert de charge, où la probabilité d'absorption est la plus grande. Son mouvement ressemble au mouvement d'un vers de terre.

Le modèle est fondé sur les hypothèses suivantes :

1. le couplage entre la rotation et la translation est négligé – quand une molécule bouge sa translation n'implique pas la rotation et vice versa,
2. une molécule qui subit un cycle d'isomérisation *trans-cis-trans* se déplace dans une direction parallèle à la direction de l'axe de sa forme *trans* initiale et ce mouvement peut avoir lieu en avant ou en arrière de façon aléatoire,
3. la distribution angulaire des molécules est supposée être indépendante du temps. Cela provient du fait que l'échelle de temps de la distribution orientationnelle des molécules liée à leurs cycles de photoisomérisation (de 0,1 à quelques secondes) est beaucoup plus petite que celle de leur diffusion (environ 10 minutes).

A la base de ces hypothèses, le vecteur de flux  $J$  est calculé. Il s'avère être proportionnel à l'intensité  $I$  du faisceau pompe, à la section efficace de transition *trans-cis* et à  $1/\tau_c$  où  $\tau_c$  est le temps de relaxation des molécules. Il est aussi proportionnel à la population de molécules étant dans leur forme *trans* ( $N_t$ ).  $N_t$  est initialement uniforme et comme  $I$  varie périodiquement avec  $x$ ,  $N_t$  est une fonction périodique de  $x$ . Après avoir développé  $N_t$  en série de Fourier et avoir injecté  $J$  dans l'équation de diffusion, on obtient :

$$\text{div}(J) + \frac{\partial N_t}{\partial t} = D_0 \Delta N \quad (73)$$

Cette équation permet de trouver l'expression de  $N_t$ . On peut passer à l'expression de  $\delta h$  en écrivant la relation de proportionnalité entre  $\delta N_t / N_t$  et  $\delta h / h$  (variation relative d'épaisseur).

Ce modèle prévoit de façon satisfaisante la sélectivité de formation des réseaux de surface en fonction de la polarisation et de l'intensité dans le plan de l'échantillon. En configuration  $p-p$  la polarisation tendrait à faire migrer les molécules perpendiculairement aux franges d'intensité, alors qu'en polarisation  $s-s$  le déplacement de la matière aurait lieu parallèlement aux franges, ce qui explique que le phénomène est peu efficace.

Ce modèle, ainsi que le modèle basé sur un gradient de pression, suppose que le flux visqueux est le résultat d'un processus dans la profondeur du milieu, tandis qu'il a été démontré que la formation des réseaux de surface est un phénomène induit à la surface [214].

##### IV.1.2.3. Influence du gradient du champ électrique

Un autre mécanisme proposé par Kumar et al. [205,212] implique la nécessité de la présence de variations de l'amplitude du champ électrique au carré (l'intensité lumineuse) et de la direction du champ électrique dans le plan de l'échantillon pour pouvoir observer des déformations de surface. Ainsi, le champ électrique doit posséder une composante non nulle selon le gradient d'intensité lumineuse.

Les forces d'interaction entre le dipôle permanent du chromophore et le gradient du champ électrique, créent d'une part le dipôle induit et le gradient du champ électrique, et d'autre part conduisent au transport de la matière. La force exercée sur les molécules est exprimée de la façon suivante :

$$F(r) = \langle [P(r,t)\nabla]E(r,t) \rangle \quad (74)$$

ou encore

$$F(r) = \left( P_x \cdot \frac{\partial}{\partial x} + P_y \cdot \frac{\partial}{\partial y} + P_z \cdot \frac{\partial}{\partial z} \right) E(r) \quad (75)$$

ou  $\langle \rangle$  représente la valeur moyenne temporelle,  $P(r,t) = \varepsilon_0 \times \chi \times E(r,t)$  la polarisation induite,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $\chi$  le tenseur de susceptibilité linéaire du milieu. Le système de coordonnées est tel que le vecteur du réseau est dans la direction  $x$ .  $y$  est dans le plan de l'échantillon et  $z$  perpendiculaire à ce plan. La force de l'interaction est proportionnelle à la variation de la distribution d'intensité du système d'interférences et le transport de la matière des franges claires vers les franges sombres nécessite en plus du gradient d'intensité une composante du vecteur du champ électrique non nulle suivant le vecteur du réseau.

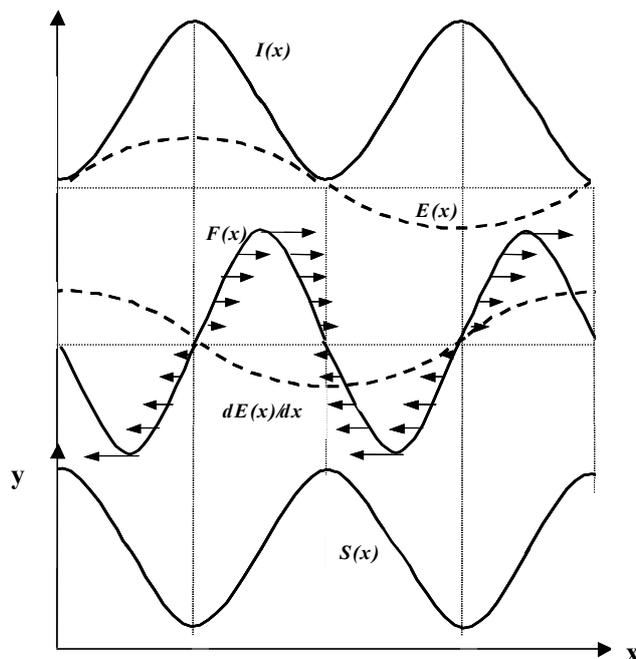


Fig.140. Désaccord de phase entre de réseau de surface et la modulation périodique de l'intensité.

Sur la fig.140,  $I(x)$  est la distribution d'intensité lumineuse (selon  $x$ ) créée par l'interférence des deux faisceaux d'inscription,  $E(x)$  représente le champ électrique,  $dE(x)/dx$  est le gradient du champ électrique selon l'axe  $x$ ,  $F(x)$  – la force exercée sur les chaînes polymères et  $S(x)$  – le profil du réseau de surface photoinduit. Le gradient du champ électrique change de signe lorsque l'intensité  $I(x)$  atteint son maximum. Ainsi, la force exercée sur les molécules change aussi son signe. De ce fait, comme il est présenté sur la fig.140, dans les zones où se trouvent des franges claires, les molécules migrent dans des directions opposées ce qui se traduit par la formation d'un creux à la surface du film polymère. Pour les franges sombres, les molécules sont attirées des deux cotés dans la même direction et s'accumulent, créant ainsi une bosse. Le réseau de surface formé de cette manière est déphasé de  $180^\circ$  par rapport au réseau d'intensité.

Ce modèle explique bien la différence dans l'efficacité d'inscription des réseaux de surface en configuration  $s-s$  et  $p-p$ . Dans le cas d'une configuration  $s-s$ , le vecteur du champ électrique a une composante nulle suivant le gradient d'intensité et il n'y a donc pas de force dans une direction perpendiculaire aux franges d'interférences. C'est le cas contraire pour une configuration  $p-p$ .

En calculant la grandeur des forces exercées sur les molécules, on peut conclure que l'effet de déformation n'est pas un processus de volume mais plutôt un effet de surface.

Ce modèle n'explique cependant pas pourquoi seuls des films contenant des molécules azobenzènes conduisent à l'observation d'une modulation de surface, alors que les molécules stilbènes (qui possèdent la double liaison  $-C=C-$  à la place de liaison  $-N=N-$ ) peuvent aussi s'isomériser, mais n'entraînent pas de déformations de surface. Dans sa forme originale [212], ce modèle n'explique pas non plus les mécanismes de la dynamique du transport de la matière.

Les différents mécanismes proposés pour expliquer l'effet du transport de la matière peuvent être regroupés en deux catégories : la première recherchant l'origine microscopique du processus (force), la deuxième se tournant vers les conséquences macroscopiques (les formules décrivant la migration de matière).

##### IV.1.3. Applications des réseaux de surface

Les réseaux de surface peuvent être appliqués dans l'optique diffractive, comme lames d'onde à retard [215], mais aussi comme réseaux diffractifs pour cavités laser [216], revêtements antireflets [217], masques de phase [207] ou éléments pour couplage dans des guides d'ondes (voir fig.141). Les réseaux de surface ont aussi trouvé des applications dans l'holographie instantanée, pour le traitement des images en temps réel [218,219] et le contrôle de l'alignement des molécules de cristaux liquides [220,221].

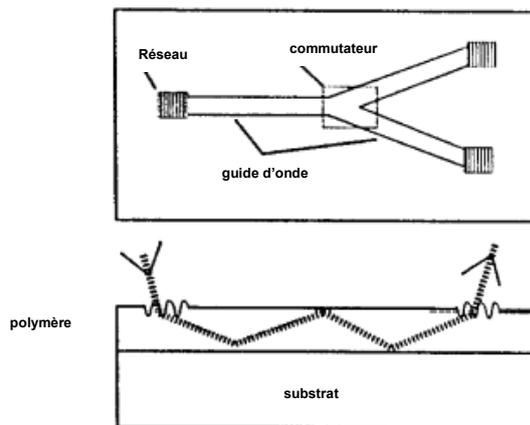


Fig.141. Couplage et découplage d'une onde guidée dans un film par un réseau de surface [208].

##### IV.2. Réseaux de surface induits par interférences bicolores, sans gradient de champ

Dans les études menées par Sertova et al. [140], les réseaux de surface ont été inscrits avec le montage du miroir de Lloyd (voir la fig.134). Un faisceau étendu de longueur d'onde 514 nm, d'intensité 100 mW/cm<sup>2</sup> (en régime continu) et de polarisation à 45° d'une polarisation  $p-p$  a été utilisée. Pour obtenir la même quantité d'énergie absorbée par le milieu, nous avons irradié nos échantillons de DR1-MMA 35/65 pendant plusieurs dizaines d'heures en régime impulsif. Nous espérons aussi pouvoir voir la migration polaire des molécules sous excitation par deux faisceaux aux fréquences fondamentale  $\omega$  et second harmonique  $2\omega$ . Dans notre configuration avec prisme, le champ polaire résultant d'une superposition cohérente des deux faisceaux d'écriture aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$  oscille entre des maxima positifs et négatifs. Dans le plan de l'échantillon, on obtient alors une orientation périodique des molécules. Comme il existe des zones non-polarisées (la moyenne temporelle  $\langle E(M,t)^3 \rangle_t$  est nulle) on

peut supposer que la migration moléculaire aura lieu des zones polarisées vers les zones non-polarisées. Dans ce chapitre nous présentons les résultats des études expérimentales de cette hypothèse.

##### IV.2.1. Formation de réseaux de surface et influence de la polarisation des faisceaux d'écriture

Nous avons constaté l'inscription de réseaux de surfaces sur des films minces polymères de DR1-MMA 35/65 après irradiation avec une superposition de deux faisceaux aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ .

Dans chaque cas nous avons observé la formation d'un réseau sinusoïdal de demi-période par rapport au réseau de la susceptibilité d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  ( $\Lambda/2 = 9 \mu\text{m}$ ). Son amplitude de modulation dépend de la configuration des polarisations des faisceaux d'écriture. Elle était de  $\Delta d \approx 20 \text{ nm}$  pour des faisceaux d'inscription polarisés en configuration  $p-p$  (la polarisation des deux faisceaux d'écriture étant perpendiculaire aux franges du réseau de la susceptibilité d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ ) après 28 heures d'irradiation. Ce résultat est significatif du fait de la faible intensité d'irradiation utilisée ( $1,7 \text{ mW/cm}^2$  pour le faisceau de second harmonique et  $2,8 \text{ W/cm}^2$  pour le faisceau fondamental), ce qui permet d'exclure la présence d'effets thermiques dans le mécanisme de transport de masse. Le niveau d'énergie laser est inférieur au seuil d'ablation du polymère et de plus, l'intensité lumineuse et la polarisation ne sont pas modulées. La modulation de surface est permanente, ce qui a pu être vérifié par AFM en scannant l'échantillon longtemps après avoir inscrit le réseau. Ces réseaux sont effaçables thermiquement (90 minutes à  $150^\circ\text{C}$ ), ce qui confirme leur origine : la migration moléculaire. Tous les réseaux observés présentent un profil sinusoïdal, comme on peut le remarquer sur les figures suivantes (fig.143, 145, 147 et 149). Des images AFM et des profils de surfaces, correspondant à une structure enregistrée avec une configuration de polarisation  $p-p$ , sont présentées sur les figures 142 et 143. Les temps d'irradiation étaient de 28 heures. Comme on peut le remarquer, une modulation d'environ 25 nm est observée. Le même niveau a été constaté après 16 heures d'irradiation, ce qui indique que les amplitudes de modulation ont atteint leur niveau de saturation. Nous avons aussi observé la formation de ces réseaux de surface dans le cas de polarisations  $s-s$  des faisceaux d'écriture (fig.144 et fig.145). Cependant, dans ce dernier cas, les amplitudes de modulation étaient environ deux fois plus faibles que celles observées dans le cas d'une polarisation  $p-p$  des faisceaux d'écriture (un facteur trois devrait être attendu théoriquement). Dans le cas de la configuration  $s-s$  des faisceaux d'écriture nous avons irradié l'échantillon pendant 46 heures pour pouvoir être sûr que le niveau de saturation de l'amplitude de modulation est atteint [222].

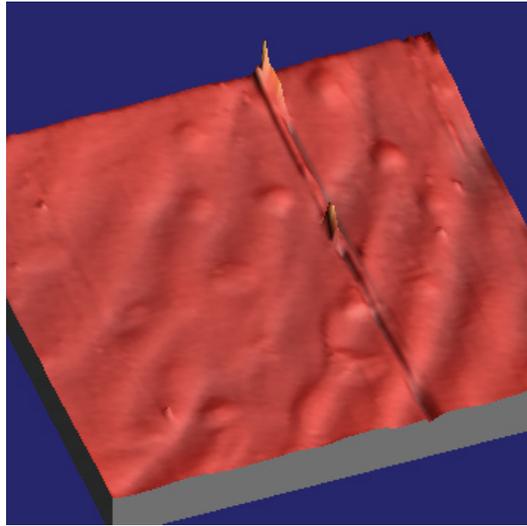


Fig.142. Image AFM d'un réseau de surface induit sur un film mince de DR1-MMA 35/65 (270 nm épais) à l'aide de faisceaux d'écriture polarisés en configuration  $p-p$  (28 heures d'irradiation). La rayure traversant la photo provient d'un artefact provenant de l'AFM. Notons également la faible modulation de surface de ce réseau (25 nm) par rapport à l'épaisseur initiale du film. Les intensités des faisceaux d'écriture étaient égales à  $I_{2\omega} = 1,7 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_{\omega} = 2,8 \text{ W/cm}^2$ .

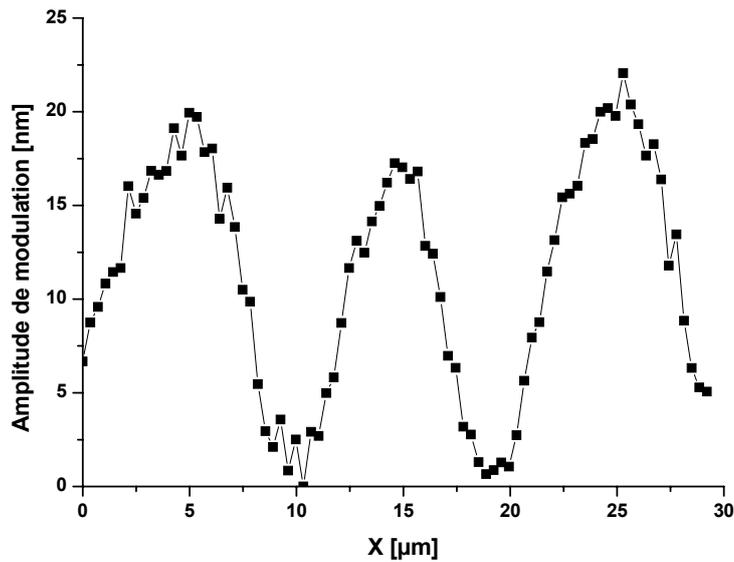


Fig.143. Profil de la section transverse d'un réseau inscrit après 28 heures d'irradiation, sur un film de DR1-MMA 35/65 d'épaisseur 270 nm (polarisation  $p-p$ ), présenté en fig.142.

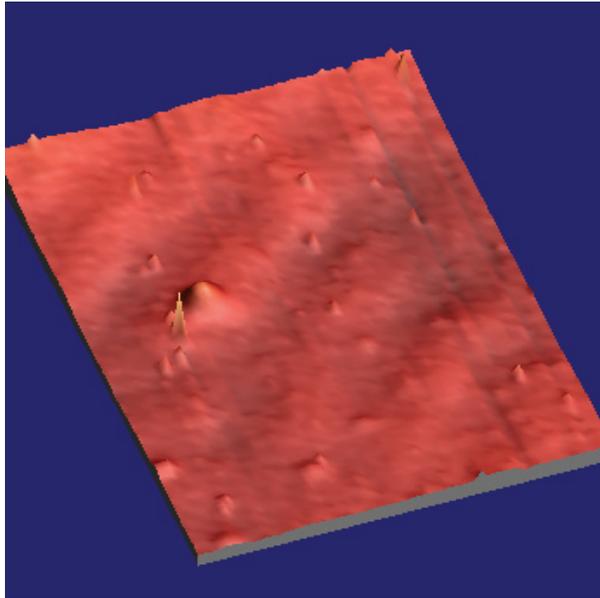


Fig.144. Vue de dessus et de profil (droite) d'un réseau de surface inscrit par des interférences bicolores ( $\omega+2\omega$ ) en configuration  $s-s$  de polarisation des faisceaux d'écriture, après 46 heures d'illumination sur un film de DR1-MMA 35/65 de 230 nm d'épaisseur. Les intensités des faisceaux d'écriture à  $2\omega$  et  $\omega$  étaient égales respectivement à  $1,7 \text{ mW/cm}^2$  et  $2,8 \text{ W/cm}^2$ .

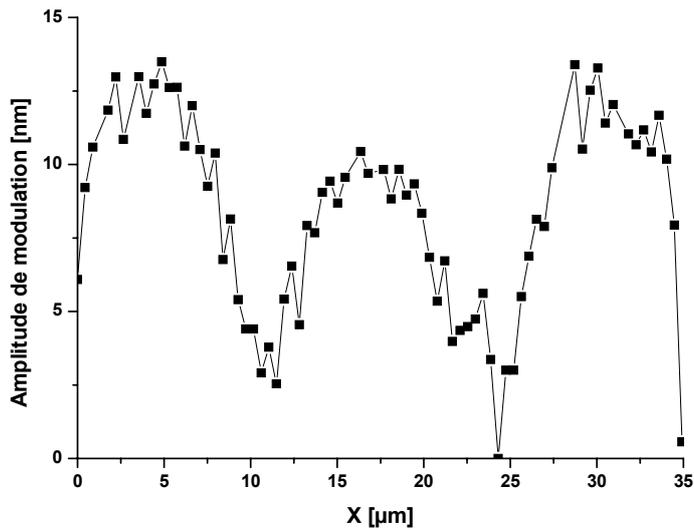


Fig.145. Profil de la section transverse d'un réseau inscrit après 46 heures d'irradiation, sur un film de DR1-MMA 35/65 d'épaisseur 230 nm (polarisation  $s-s$ ), présenté en fig.144.

**IV.2.2. Influence de l'intensité des faisceaux d'écriture**

Sachant que l'inscription d'un réseau de surface est un processus dépendant de la dose d'énergie appliquée (du produit de la puissance incidente et du temps d'irradiation), nous avons étudié l'influence de l'intensité des faisceaux d'écriture sur l'efficacité du phénomène d'inscription des réseaux de surface par des interférences bicolores. Nous avons constaté qu'un échantillon exposé à une intensité plus élevée montre une plus grande déformation de surface qu'un film exposé à une intensité plus faible [202]. Kim et al. ont constaté que l'efficacité de diffraction sur un réseau de surface dépend de l'énergie incidente, le taux d'enregistrement étant proportionnel à l'intensité d'irradiation, donc au taux de photoisomérisation [223]. Nous avons augmenté l'intensité du faisceau de second harmonique  $I_{2\omega}$  jusqu'à  $3,956 \text{ mW/cm}^2$  (l'intensité du faisceau fondamental  $I_{\omega}$  était toujours égale à  $2,873 \text{ W/cm}^2$ ). Cette fréquence (second harmonique) induit un mouvement de matière. L'intensité du faisceau fondamental n'a pas pu être augmentée au-dessus de  $2,873 \text{ W/cm}^2$  (afin d'être dans des conditions identiques d'absorption à 1 et 2 photons), ceci à cause des limites introduites par le crystal doubleur de fréquence. Les résultats obtenus sont présentés en fig.146 et 147.

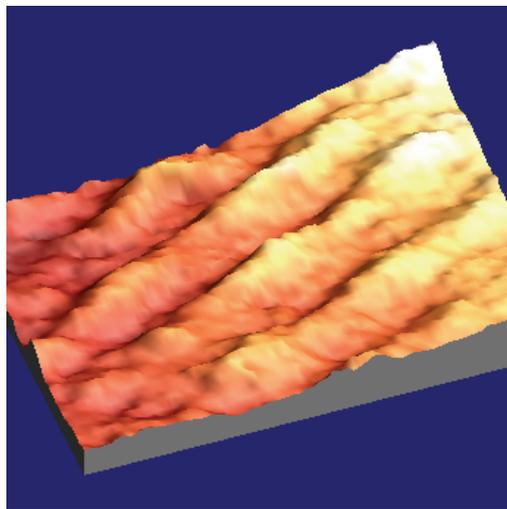


Fig.146. Image obtenue par microscopie à force atomique (AFM) d'un réseau de surface enregistré sur un film de DR1-MMA 35/65 de 190 nm d'épaisseur, dans une configuration  $p-p$  des polarisations des faisceaux d'écriture aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ , après 16 heures d'irradiation ( $I_{2\omega} = 3,956 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_{\omega} = 2,873 \text{ W/cm}^2$ ).

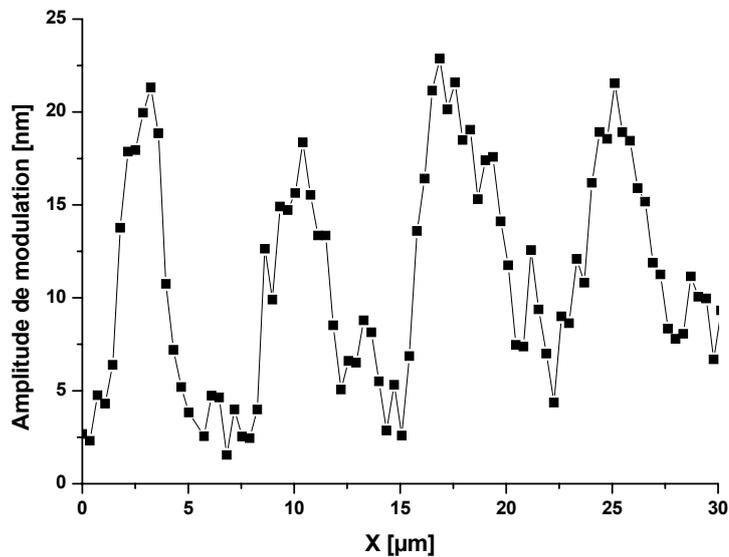


Fig.147. Profil d'un réseau de surface présente en fig.146, enregistré sur un film de DR1-MMA 35/65 de 190 nm d'épaisseur, dans une configuration  $p-p$  de polarisations des faisceaux d'écriture à  $\omega$  et  $2\omega$ , après 16 heures d'irradiation ( $I_{2\omega} = 3,956 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_{\omega} = 2,873 \text{ W/cm}^2$ ).

L'amplitude de modulation observée est un peu plus élevée que celle obtenue pour l'intensité du faisceau de second harmonique (égale à  $1,7 \text{ mW/cm}^2$ ) : elle est d'environ 25 nm. Nous avons ensuite encore augmenté l'intensité du faisceau de second jusqu'à  $4,978 \text{ mW/cm}^2$ , l'intensité du faisceau fondamental  $I_{\omega}$  étant égale à  $2,024 \text{ W/cm}^2$ . Comme on peut le constater sur le profil de la surface, l'amplitude de modulation a augmenté de 10 nm pour atteindre environ 35 nm.

Les périodes des réseaux de surface sont égales à la moitié de la période du réseau de susceptibilité d'ordre deux  $\chi^{(2)}$  induit dans le plan d'un film polymère. Ceci indique que la migration moléculaire n'est pas polaire (si elle était polaire, le réseau de surface aurait la même périodicité que le réseau de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$ ).

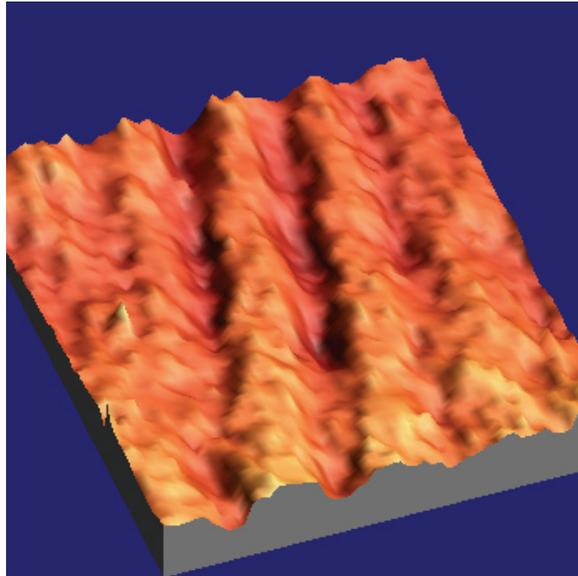


Fig.148. Image AFM du réseau inscrit sur un échantillon de DR1-MMA 35/65 de 190 nm d'épaisseur, dans une configuration  $p-p$  de polarisations des faisceaux d'écriture, après 9 heures 20 minutes d'irradiation, avec des intensités  $I_{2\omega} = 4,978 \text{ mW/cm}^2$  et  $I_{\omega} = 2,024 \text{ W/cm}^2$ .

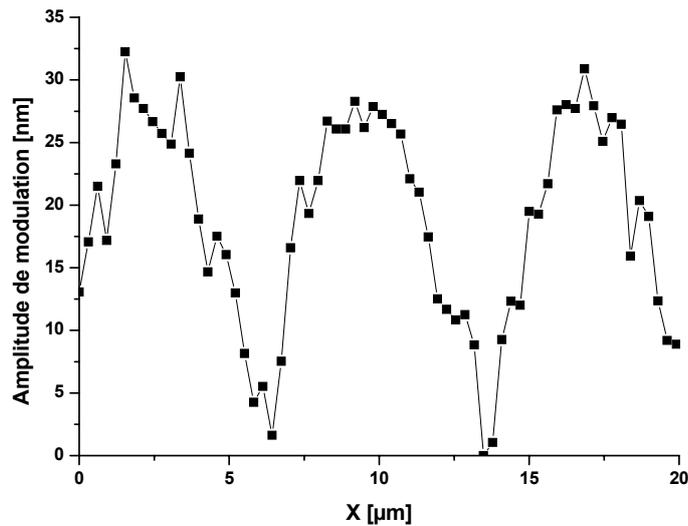


Fig.149. Profil du réseau présenté en fig.148, photoinscrit sur un échantillon de DR1-MMA 35/65 de 190 nm d'épaisseur, dans une configuration  $p-p$  de polarisations des faisceaux d'écriture, après 9 heures 20 minutes d'irradiation, avec des intensités  $I_{2\omega} = 4,978 \text{ mW/cm}^2$ ,  $I_{\omega} = 2,024 \text{ W/cm}^2$ .

Aucun des modèles décrits auparavant n'est capable d'expliquer la déformation de la surface observée pendant l'inscription des réseaux de susceptibilité quadratique  $\chi^{(2)}$ . *Il n'y a aucun gradient de champ : ni l'intensité de la lumière ni la polarisation ne sont modulées périodiquement.* Seule la différence entre la configuration  $p-p$  et  $s-s$  des polarisations des faisceaux d'écriture est en accord avec les modèles de reptation moléculaire et du gradient du champ.

Nous proposons dans la suite une explication à la formation de ce réseau de surface particulier. Initialement, l'orientation moléculaire est centrosymétrique. Dans une direction parallèle à la polarisation de la lumière, les molécules s'alignent antiparallèlement à  $\langle E^3 \rangle$  dans le but de minimiser leur interaction avec le champ exciteur. Dans cette direction, l'alignement moléculaire est non centrosymétrique, et de ce fait, le nombre de molécules orientées parallèlement et antiparallèlement au champ est différent. C'est seulement cela qui contribue à l'enregistrement des propriétés non linéaires de second ordre dans le matériau. Due à la configuration particulière avec le prisme, dans une direction parallèle au plan de l'échantillon placé sur le prisme, une structure de quasi-accord de phase, modulée, avec des domaines d'inversion, est obtenue, du fait que le terme polaire de la probabilité d'excitation responsable de l'écriture d'un réseau de  $\chi^{(2)}$  oscille avec une période  $\Lambda$  entre des maximums négatifs et positifs. Ceci signifie que lorsque le processus d'orientation est terminé, il y a des régions où  $\chi^{(2)}$  est nulle, régions non orientées, présentent avec une fréquence spatiale double. Ce sont des zones où les molécules sont excitées avec une plus grande efficacité que les zones où le terme polaire atteint son maximum (négatif et positif) une fois que le réseau de susceptibilité de second ordre  $\chi^{(2)}$  est inscrit. Ainsi, lorsque l'état photostationnaire de l'orientation polaire induite est atteint, il y a des régions avec une activité d'isomérisation importante. Ceci cause un transport de masse des zones de haute activité vers les zones de basse activité. Après plusieurs heures d'irradiation, un réseau de surface est enregistré, avec une demi-période (environ 8–9  $\mu\text{m}$ ) à comparer à la périodicité du réseau de  $\chi^{(2)}$  (environ 17–18  $\mu\text{m}$ , calculée en connaissant l'indice de réfraction du prisme [61]). Le mécanisme entier est présenté en fig.150 [222]. Il implique une migration non-polaire des molécules (s'il était polaire, la période des réseaux de surface sera égale à celle du réseau de la susceptibilité quadratique).

Dans le but d'étudier le rôle joué par la puissance de la lumière incidente ainsi que le temps d'irradiation, des expériences complémentaires sont actuellement en cours. Les premiers résultats expérimentaux indiquent que l'inscription par une polarisation  $p-p$  est plus efficace que l'inscription par une polarisation  $s-s$ , comme c'est le cas pour la migration moléculaire photoinduite non-thermique [142].

Certaines équipes ont démontré la possibilité d'inscrire des réseaux électro-optiques par polarisation par effet corona de films polymères, ces derniers présentant initialement une modulation de surface [224,225,226,227]. Les réseaux de surface peuvent être inscrits soit via une déformation de la surface en utilisant un laser continu, soit par la technique de l'ablation avec un laser pulsé. Ces réseaux sont appliqués à la génération de second harmonique et une efficacité de conversion en second harmonique de 2,12 % a été démontrée pour une puissance de 264 W du faisceau fondamental guidé [225]. Le film polymère a été orienté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse  $T_g$ , sans effacement du réseau de surface induit auparavant [225]. Cependant, ces réseaux sont fabriqués en deux étapes [226] (inscription d'un réseau de surface et ensuite polarisation par effet corona). Notre technique de formation de réseaux de surface *simultanément* à l'inscription de réseaux de susceptibilité quadratique  $\chi^{(2)}$  possède un avantage majeur par rapport aux autres méthodes : elle est réalisée en une *seule* étape. De plus, les grandes périodes obtenues des réseaux de surface peuvent servir pour le couplage d'ondes situées dans l'infrarouge lointain.

Tsutsumi et al. ont reporté l'observation de réseaux de susceptibilité d'ordre deux modulés dans le plan du film [80]. Ils ont observé la diffraction d'un laser He-Ne de longueur d'onde 632,8 nm sur des structures induites et ont expliqué ce phénomène par l'existence un réseau de biréfringence créée entre les zones polarisées et non-polarisées. Nous avons aussi essayé de voir la diffraction d'un laser rouge (Uniphase, modèle 1125 P,  $\lambda = 632,8$  nm, puissance 10 mW, le diamètre du faisceau 2 mm) sur nos réseaux, mais nous n'avons rien observé. Nous avons calculé l'efficacité de diffraction au premier ordre de diffraction sur notre réseau et elle s'est avéré être de l'ordre  $6,15 \times 10^{-3}$ , ce qui est très difficile à observer. En fait, nous pensons qu'il n'y pas de réseau de biréfringence comme le suggèrent Tsutsumi et al. [80] parce qu'il n'y a aucune variation notable de la biréfringence induite, quelle que soit la phase relative  $\Delta\Phi$  entre les faisceaux d'écriture [70]. D'autre part, seuls les termes axiaux dans l'équation décrivant la probabilité d'excitation (50) sont quadratiques avec l'amplitude des champs optiques. Ils ne peuvent conduire qu'à l'induction d'une biréfringence et d'un dichroïsme à l'intérieur de l'échantillon. Ces termes ne sont pas modulés, donc la biréfringence induite n'est pas modulée non plus.

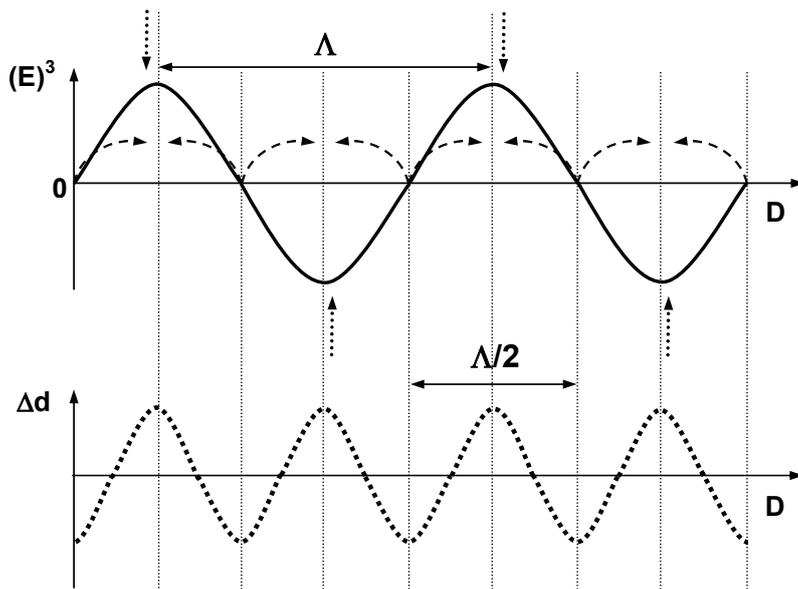


Fig.150. Formation d'un réseau de surface par le processus d'orientation tout-optique. La courbe en trait continu représente la modulation de la moyenne temporelle au cube  $\langle E^3 \rangle_t$  du champ  $E(t) = E_{\omega}(t) + E_{2\omega}(t)$  qui est une superposition cohérente de deux faisceaux aux fréquences fondamentale et second harmonique, avec une période  $\Lambda$ . Les flèches verticales en pointillé indiquent l'orientation antiparallèle ; ici pour une polarisation s-s des faisceaux d'écriture, que les molécules prennent dans le but de minimiser leur interaction avec le champ incident excitant. Les flèches courbées en pointillé indiquent la direction du transport de masse qui se produit lorsque la distribution orientationnelle moléculaire est stationnaire. La courbe en pointillée représente la modulation de surface de l'échantillon ( $\Delta d$ ), avec une période  $\Lambda/2$ , due au transport de matière photoinduit.

Les propriétés des réseaux de surface induits par interférences bicolores peuvent être comprises en utilisant le formalisme des susceptibilités optiques nonlinéaires d'ordre n, c'est

à dire  $\chi^{(n)}$ . En effet, les susceptibilités  $\chi^{(n)}$  portent toutes les lois de conservation à tous les ordres : le moment, l'énergie et la symétrie en particulier. L'inscription d'un réseau de surface en relief requiert l'absorption d'énergie dans le matériau. Ceci est décrit par la partie imaginaire d'une susceptibilité optique nonlinéaire pour laquelle la moyenne temporelle  $\left\langle E \cdot \frac{dP}{dt} \right\rangle_t \neq 0$ , où  $E$  est le champ polaire et  $P$  est la polarisation nonlinéaire. L'ordre le plus bas de la nonlinéarité propre au processus, correspondra à une somme de polarisations du cinquième ordre, aux fréquences fondamentale et second harmonique, de la forme :

$$P = 5\varepsilon_0\chi_{(2\omega;\omega,\omega,\omega,-2\omega)}^{(5)}E_\omega E_\omega E_\omega E_\omega E_{2\omega}^* + 10\varepsilon_0\chi_{(-\omega;-2\omega,\omega,\omega,-2\omega)}^{(5)}E_{2\omega}^* E_\omega E_\omega E_\omega E_{2\omega} \quad (76)$$

où  $P$  est modulée avec une période  $\Lambda/2$ , et le vecteur du réseau est donné par :

$$K = 4k_\omega - 2k_{2\omega} \quad (77)$$

La distribution orientationnelle est modulée comme  $\cos(Kz)$  (termes en rouge), ainsi que l'excitation polaire. De ce fait, le taux de photoexcitation est modulé comme  $\cos^2(Kz)$ .

L'interférence entre les deux faisceaux de second harmonique diffractés devraient être un processus d'ordre plus élevé, afin de créer un réseau de surface.

Nos études indiquent clairement que le facteur le plus important pour le processus de migration moléculaire n'est pas le gradient du champ, mais le taux d'excitation que subit une molécule.

### **IV.3. Application de la polarisation tout-optique à la fabrication de cellules photovoltaïques organiques orientées**

#### **IV.3.1. Introduction**

La population mondiale ne cesse d'augmenter et pourtant encore 2 milliards de personnes sur terre vivent sans électricité. L'espérance de vie augmente et il est évident qu'en conséquence il faudra satisfaire à une demande énergétique de plus en plus forte. Sachant que toutes les 40 minutes le soleil fournit autant d'énergie que celle consommée durant un an par la population mondiale, il émerge l'idée d'employer l'énergie solaire pour répondre à la constante croissance des besoins humains, tout en évitant le réchauffement de notre planète. En effet, en éliminant le gaspillage, un ménage de quatre personnes en Europe peut couvrir ses besoins avec 10 – 20 m<sup>2</sup> de panneaux photovoltaïques (PV).

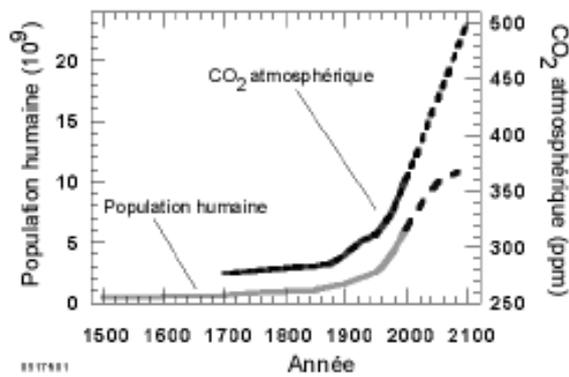


Fig.151. La concentration dans l'atmosphère de gaz à effet de serre, comme par exemple le CO<sub>2</sub>, a augmenté de façon significative depuis de nombreuses années, notamment depuis le développement de l'industrie, et plus particulièrement depuis l'utilisation d'huiles usagées. Les lignes en pointillées sont les possibilités les plus optimistes des scénarios futurs [228,229].

Aujourd'hui, la France est le premier producteur d'énergies renouvelables de l'Union européenne. Il y a 3500 éoliennes (gérés par le groupe Electricité de France, EDF) dans le monde. La part d'électricité d'origine renouvelable dans la production d'EDF est de 9,5 % pour l'année 2002.

Les exigences concernant les cellules photovoltaïques sont les suivantes :

- faible coût,
- substrats souples,
- mise en forme aisée.

Les matériaux plastiques organiques peuvent répondre à cette demande. Jusqu'à aujourd'hui nous avons maîtrisé la mise en forme et en œuvre, le coût est certainement faible et des cellules sur supports flexibles sont déjà réalisées. Mais les problèmes de rendement, la puissance obtenue et la durée de vie qui sont encore trop faibles, restent non résolus.

Le futur des cellules photovoltaïques organiques, à court terme, indique des applications nomades (vêtements chauffants, portables à faible puissance) ou stationnaires (bornes, panneaux). Les installations photovoltaïques sont des sources écologiques et attractives d'un point de vue économique afin de fournir de l'électricité aux sites isolés, éloignés du réseau. Sur les fig.152 et fig.153 sont présentés le nombre de ces sites équipés en cellules photovoltaïques ainsi que la puissance cumulée dans ces installations pendant les années 2000-2002. La future application, à long terme, sera la fabrication d'électricité dans les cellules de grandes surfaces. Pour l'instant, il est nécessaire de réduire les coûts des différents composants des systèmes en vue d'applications photovoltaïques, améliorer leurs performances et leur fiabilité, ainsi que leur qualité et intégration dans le bâti.

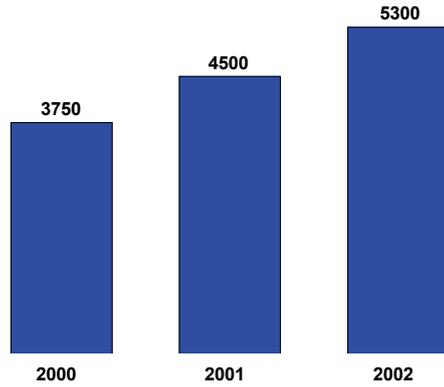


Fig.152. Nombre de sites isolés équipés en installations photovoltaïques [230].

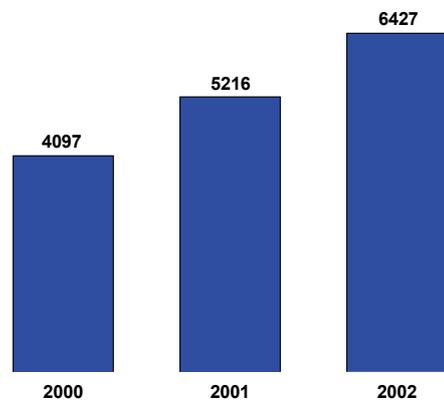


Fig.153. Puissance installée cumulée en kWc (le kWc est le kilowatt crête, il mesure la puissance obtenue au moment de l'ensoleillement maximal) [230].

La conversion d'une énergie solaire en énergie électrique au sein d'une cellule photovoltaïque est une succession de processus qui est résumée en fig.154. Le rendement de conversion d'une cellule (défini comme le rapport entre la puissance électrique délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente) dépend fortement de l'optimisation des paramètres de sa fabrication, puisqu'une étape non-optimisée peut limiter considérablement le rendement final.

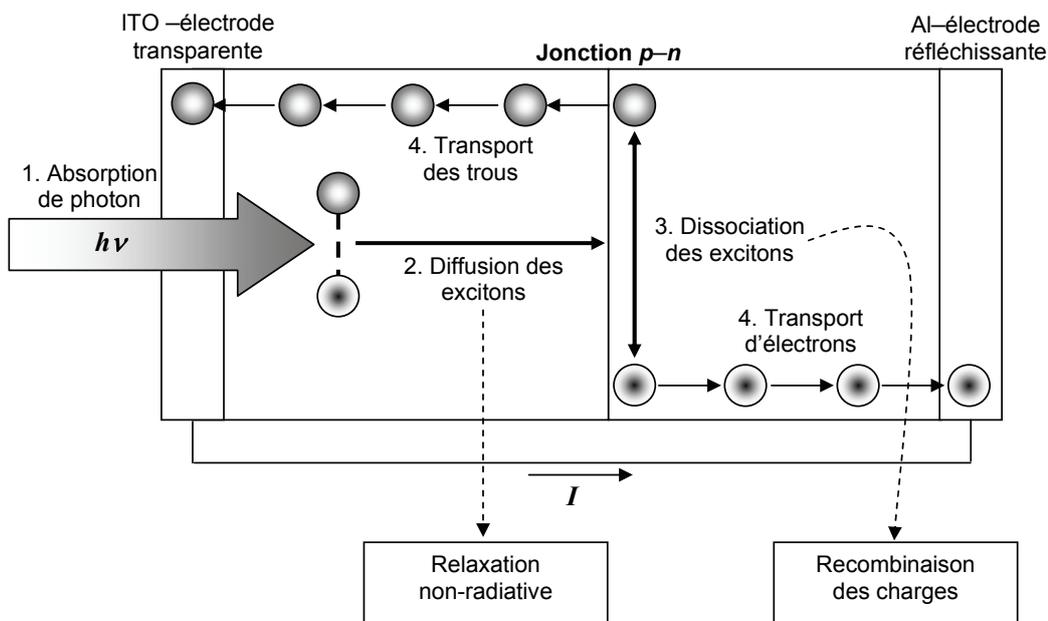


Fig.154. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.

Les matériaux utilisés pour réaliser des cellules photovoltaïques sont :

- composants Cu–In–Ga–Se,
- Si monocristallin en couche,
- Si polymorphe hydrogéné (microcristallin),
- Si polycristallin en couche,
- composés organiques.

Les performances déjà réalisées :

- 3,6 % d'efficacité avec des cellules contenant des petites molécules,
- 3 % de rendement dans des cellules organiques. Les polymères sont des matériaux à faible organisation, et donc aussi à faible mobilité de charges, paramètre clé dans la réalisation des cellules photovoltaïques.

Limitations des matériaux :

- les excitons (paires électron – trou) sont fortement liés, et donc leur dissociation est inefficace,
- le volume actif reste très limité (épaisseur de 10 à 50 nm),
- la mobilité des charges est faible (longueur de diffusion 1 nm, durée de vie 1 ns).

### IV.3.2. Matériaux

Les matériaux utilisés pour la fabrication des cellules doivent présenter un spectre d'absorption couvrant au mieux le spectre d'émission du soleil. La mobilité des charges dans les polymères semi-conducteurs est moins élevée que dans les matériaux inorganiques

crystallins ou polycristallins. De ce fait l'épaisseur d'une couche active ne doit pas excéder 100 nm afin de s'affranchir du piégeage des photocharges.

Les systèmes polymères et/ou des molécules suivants sont mis en œuvre :

- Réseaux de polymères interpénétrés (mélange 3D de deux matériaux organiques, l'un de type donneur, l'autre de type accepteur d'électrons, dissociation des excitons fortement améliorée, rendement de conversion 2,5 %, limitation : transport des charges photo-générées, une possibilité permet d'associer des polymères réticulés. Comme intérêt on obtient la synergie des propriétés, la stabilité dimensionnelle, une modulation des propriétés mécaniques),
- Systèmes donneur-accepteur liés : dryades, triades,
- Les réseaux interpénétrés PPV-C<sub>60</sub> (PPV est le polymère conjugué), heterojonctions en bloc massif,
- Petites molécules organiques évaporées (Schottky jonction, *p-n* jonction),
- Systèmes hybrides organiques – inorganiques,
- Systèmes photo électrochimiques.

L'objectif est de synthétiser un copolymère conjugué permettant de recouvrir le spectre d'émission solaire. La stratégie adaptée est la synthèse de chaînes préfonctionnalisées pour l'introduction ultérieure de chromophores de façon régulière, afin d'augmenter l'absorption et la mobilité.

En 2002 les premières cellules solaires organiques ont été réalisées par la technique d'impression d'écran (screen-printed) basées sur des prototypes réalisés par Shaheen et ses collègues des Laboratoires Bell, aux Etats-Unis [231,232].

Afin d'obtenir et appliquer de nouveaux matériaux pour la fabrication de cellules photovoltaïques composées d'un seul film polymère, nous avons travaillé sur le concept basé sur l'orientation moléculaire [56,233,234]. L'orientation induite au sein d'une cellule augmente la mobilité des charges dans un film polymère. Le film peut être orienté par des techniques électriques (tout en chauffant la matrice polymère pour faciliter le mouvement des molécules), photo-assistées ou purement optiques. Suite à l'orientation, les dipôles deviennent orientés et figés dans une direction privilégiée, perpendiculairement aux électrodes. Cet alignement des diodes moléculaires résulte en la présence d'un champ interne distribué au sein du film polymère, ce qui facilite la photogénération des charges ainsi que leur séparation et leur transport vers les électrodes où elles sont collectées. Il en résulte une nette augmentation du rendement photovoltaïque [54].

Nous avons effectué une recherche sur différents films polymères obtenus à partir d'un mélange de polybutylthiophène (P3BT, un dérivé du polythiophène, composant qui manifeste une activité photovoltaïque [235]), et de DR1-MMA 35/65 (responsable de l'orientation des molécules).

Le P3BT est utilisé car il présente de bonnes propriétés de photogénération de charges ainsi que de transport de charges. Sa structure chimique est donnée en fig.155. La température de transition vitreuse  $T_g$  du P3BT est très faible et comprise entre 60 et 80°C. Les molécules actives dans des films polymères centrosymétriques ont été orientées via la technique de polarisation par champ électrique. L'ordre moléculaire était contrôlé par la génération de second harmonique. Il est apparu que l'intensité de second harmonique était liée au comportement de la rectification induite. L'intensité du signal de second harmonique généré est utilisée comme mesure de l'ordre moléculaire obtenu dans les mélanges et permet l'optimisation des paramètres pour chaque film, paramètres tels la concentration de molécules de colorant, la génération et le transport de charges ainsi que la température de transition vitreuse, ceci afin de réaliser une orientation la plus stable possible.

Afin de pouvoir fabriquer une cellule solaire photovoltaïque, une jonction de type  $p-n$  avec rectification est nécessaire. Celle-ci peut être réalisée de deux façons différentes : une jonction dite Schottky, entre un semiconducteur organique et un métal, ou une jonction  $p-n$ , entre deux semiconducteurs organiques. La jonction contenant du métal se dégrade, du fait que le matériau métallique utilisé diffuse dans le polymère, en raison de la différence de potentiel électrochimique. Ceci peut être évité dans les jonctions  $p-n$  ou les contacts métal-polymère sont ohmiques. Le problème avec les jonctions organiques  $p-n$  est que les semiconducteurs organiques de type  $n$  sont plus rares que ceux de type  $p$ , ceci provient de leur plus faible stabilité sous oxygène [236].

Un autre moyen d'obtenir l'effet de rectification est d'orienter la diode, comme des molécules dans une matrice polymère, ce qui a été présenté par Sentein [54,56,237] et Sicot [55]. Une fois orientées, les molécules se comportent comme une homojonction à l'intérieur de la couche polymère. La rectification implique le stockage du champ interne, diminuant ainsi les barrières de potentiel pour l'injection ou l'extraction des charges aux électrodes. La rectification induite est proportionnelle à l'orientation polaire moléculaire. Cette technique ouvre de nouvelles routes pour l'amélioration de l'efficacité des dispositifs basés sur les matériaux organiques semiconducteurs. L'orientation sous champ électrique fournit une zone de déplétion (zone dans laquelle la majorité des effets de séparation ou de recombinaison de charges prend place) étendue sur toute l'épaisseur de la couche polymère, ce qui est en opposition avec la traditionnelle jonction  $p-n$  (10–50 nm). Les caractéristiques voltage-densité de courant des structures ITO/PVK/DR1-PR3072/Al que les auteurs ont utilisé ont montré que le rendement photovoltaïque du dispositif était améliorée suite à l'orientation des molécules par champ électrique. Néanmoins, le PVK n'est pas un bon polymère pour les applications photovoltaïques car il piège les charges, ce qui rend inefficace le champ interne induit. Par conséquent, la zone de déplétion est fortement diminuée. De ce fait nous nous sommes tournés vers l'utilisation du P3BT comme polymère.

L'amélioration du rendement photovoltaïque peut aussi être obtenue via l'orientation tout-optique, la seule différence résidant dans le plan d'orientation des molécules. Dans ce cas, les molécules sont orientées parallèlement à la surface de l'échantillon, tandis que dans la méthode d'orientation Corona, les molécules sont orientées perpendiculairement au plan de l'échantillon. L'une ou l'autre de ces méthodes d'orientation (Corona ou tout-optique) peut être choisie selon les besoins.

### IV.3.3. Préparation des échantillons

Les substrats sont nettoyés dans un détergent, puis rincés deux fois à l'eau distillée, en subissant plusieurs cycles de traitement ultrasons. A la fin, les plaques sont chauffées pendant une heure dans un four à 120°C pour éliminer d'éventuels résidus de solvant. Les solutions préparées sont laissées à agiter durant une nuit. Des couches minces organiques sont ensuite déposées sur des lames de verre par centrifugation de la solution. Les paramètres de dépôt par spin coating sont réglés afin d'obtenir des couches d'une bonne qualité optique. Après dépôt, les échantillons sont recuits à 90°C pendant 1 heure pour éliminer toute trace du solvant.

Nous avons préparé des couches minces suivantes :

- Films polymères de DR1-MMA 35/65 : DR1-MMA 35/65 dissout dans du 1,1,2 – trichloroéthane, concentration 50 g/l l, (DR1 greffé à PMMA, 35 % en concentration molaire de chromophores),
- Films polymères de P3BT + DR1 + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl (30 % en masse de DR1/1 ml) : une solution contenant 26 mg de (P3BT), 7,8 mg de DR1 (modifié) et 1 ml de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl a été préparée,
- Films polymères de P3BT + DR1-MMA 35/65 + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl (25 mg/25 mg/1 ml) : une solution contenant 25 mg de DR1-MMA 35/65 et 25 mg de P3BT dissous dans 1 ml de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, a été préparée.

Commentaire [CN1] :



Fig.155. Structure chimique du polybutylthiophène (P3BT).

### IV.3.4. Le dispositif expérimental

Un laser Nd<sup>3+</sup>:YAG est utilisé comme source, ce qui donne des impulsions de durée 25 ps, à la longueur d'onde de 1064 nm, et à un taux de répétition de 10 Hz. Le changement de la différence de phase relative  $\Delta\Phi$  entre les deux faisceaux d'écritures aux fréquences  $\omega$  and  $2\omega$  est réalisée en inclinant la lame de BK7, dont l'épaisseur et l'indice de réfraction sont connus. Le dispositif expérimental utilisé dans toutes les expériences est décrit en fig.156.

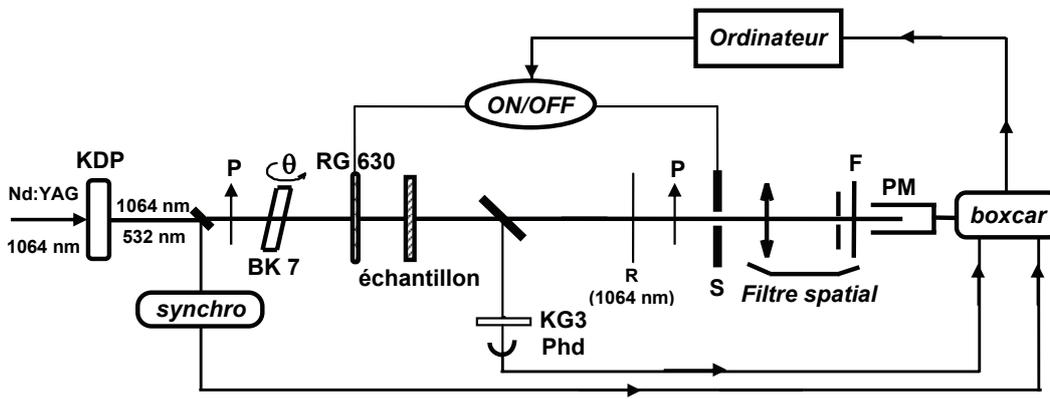


Fig.156. Montage expérimental pour l'orientation tout-optique. P – polariseurs, KG3 – filtre Schott pour  $1,06 \mu\text{m}$ , lame BK7 – placée sur un plateau tournant, elle permet de changer la phase relative entre les deux faisceaux, l'ouverture de l'obturateur est synchronisée avec l'insertion du filtre (Schott RG 630) qui coupe le faisceau à  $2\omega$  (532 nm) durant le processus de lecture du  $\chi^{(2)}$ , R – miroir diélectrique pour le faisceau à  $1,06 \mu\text{m}$ . Le laser Nd :YAG utilisé est pulsé,  $\lambda_{\omega} = 1,06 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_{2\omega} = 532 \text{ nm}$ . Ajustement :  $I_{\omega} = 3,5 \text{ mJ}$ ,  $I_{2\omega} = 4 \times 10^{11} [\text{u. a.}]$  (mesuré avec un photomultiplicateur).

L'expérience consiste en un processus d'enregistrement qui alterne des périodes d'écriture (faisceaux à  $\omega$  et  $2\omega$ ) et de sonde (seulement  $\omega$ ). La source est un laser  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  "Q-switched" et à blocage de mode actif, délivrant des impulsions de 25 ps à 1064 nm avec un taux de répétition de 10 Hz. Le faisceau d'écriture cohérent de second harmonique est obtenu par doublage de fréquence en utilisant un cristal de KDP. Un polariseur est utilisé pour s'assurer une polarisation parallèle des faisceaux. Le processus d'enregistrement consiste en une irradiation simultanée de l'échantillon par les deux faisceaux cohérents co-propageant, aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ . La noncentrosymétrie ainsi induite est sondée par génération de second harmonique (SHG) à l'intérieur de l'échantillon. Dans le but de contrôler la dynamique de croissance du réseau de  $\chi^{(2)}$  induit, le processus d'enregistrement est régulièrement stoppé pour sonder. Dans ce but, un filtre Schott RG 630 est inséré devant l'échantillon, laissant seulement le faisceau à la fréquence  $\omega$  passer. Le signal de second harmonique est détecté par un tube photomultiplicateur. L'expérience est entièrement contrôlée par ordinateur.

IV.3.5. Résultats expérimentaux

Les dynamiques de construction du signal de second harmonique généré (en unités arbitraires) obtenues pour les échantillons préparés sont présentées dans les figures suivantes (fig.158, 160–162 et 165–170).

IV.3.5.1. Orientation tout-optique de couches minces de DR1–MMA 35/65, 50 g/L

Nous avons préparé une couche de DR1–MMA 35/65 de 249 nm d'épaisseur qui sera utilisée comme référence.

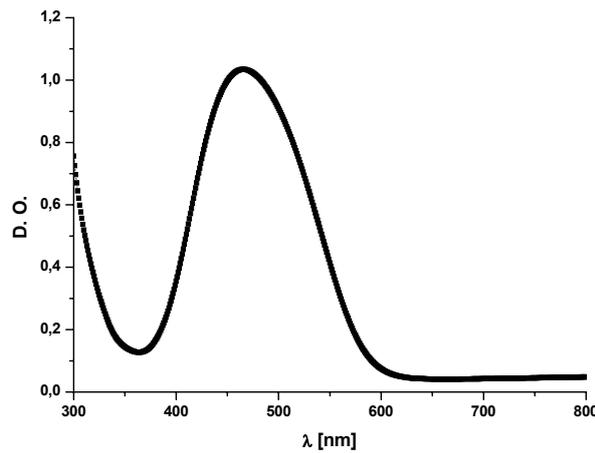


Fig.157. Spectre d'absorption d'un film de DR1–MMA 35/65 d'épaisseur 249 nm. La densité optique à 532 nm est égale à 0,61.

Les résultats obtenus ont été ajustés avec une fonction exponentielle de la forme  $y = a \times \left[ 1 - \exp\left(-x/b\right)^c \right]^2$ . La valeur du paramètre  $c$  a été fixé à 1 pour tous les ajustements, afin de pouvoir comparer les différents systèmes entre eux (on s'intéresse seulement aux valeurs des paramètres  $a$  et  $b$ ). Le paramètre  $a$  correspond à  $\left(\chi_{sat}^{(2)}\right)^2$ ,  $b$  est une constante de temps caractéristique de la dynamique de croissance, et  $c$  est un paramètre indiquant la distribution des temps caractéristiques de croissance ( $0 < c \leq 1$ ).

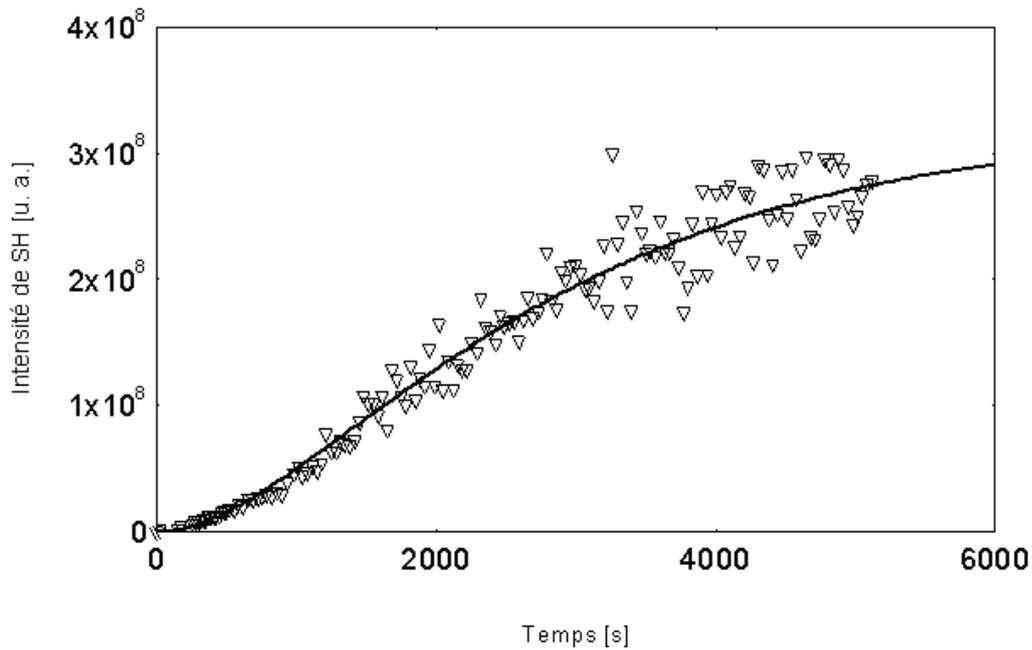


Fig.158. Croissance temporelle de l'intensité de second harmonique (SHG) en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 0^\circ$ .  $1 \times 10^8$  [u. a.] de SHG est égal à 1 nJ. La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times [1 - \exp(-x/b)]^2$ . La saturation du signal est atteinte à  $3,22 \times 10^8$  [u. a.],  $b = 1990,97$  s.

**IV.3.5.2. Orientation tout-optique de films minces polymères constitués de P3BT + DR1 + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl (30 % en masse de DR1/1 ml)**

Des films polymères de P3BT + DR1 + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl (30 % en masse de DR1/ 1 ml) de 99 nm d'épaisseur ont été préparés et orientés par polarisation tout-optique. Le niveau de saturation du signal de SH généré est très faible, du à une faible température de transition vitreuse de P3BT ( $T_g$  entre 60 et 80 °C).

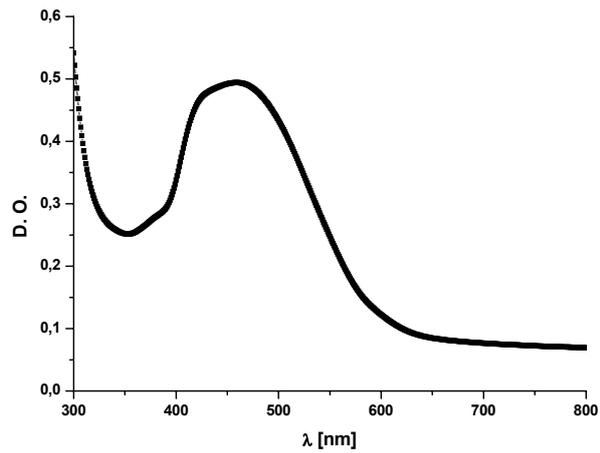


Fig.159. Spectre d'absorption d'un film de P3BT + DR1 (dissous dans du  $C_6H_5Cl$  (30 % en masse)) d'épaisseur 99 nm. La densité optique à 532 nm est égale à 0,31.

#### IV.3.5.2.1. Recherche du déphasage relatif entre les faisceaux d'écriture à $\omega$ et $2\omega$ permettant de maximiser le signal de SH induit

Pour un déphasage relatif  $\Delta\Phi = 45^\circ$ , la saturation du signal SH généré a été observée à 451 [u. a.].

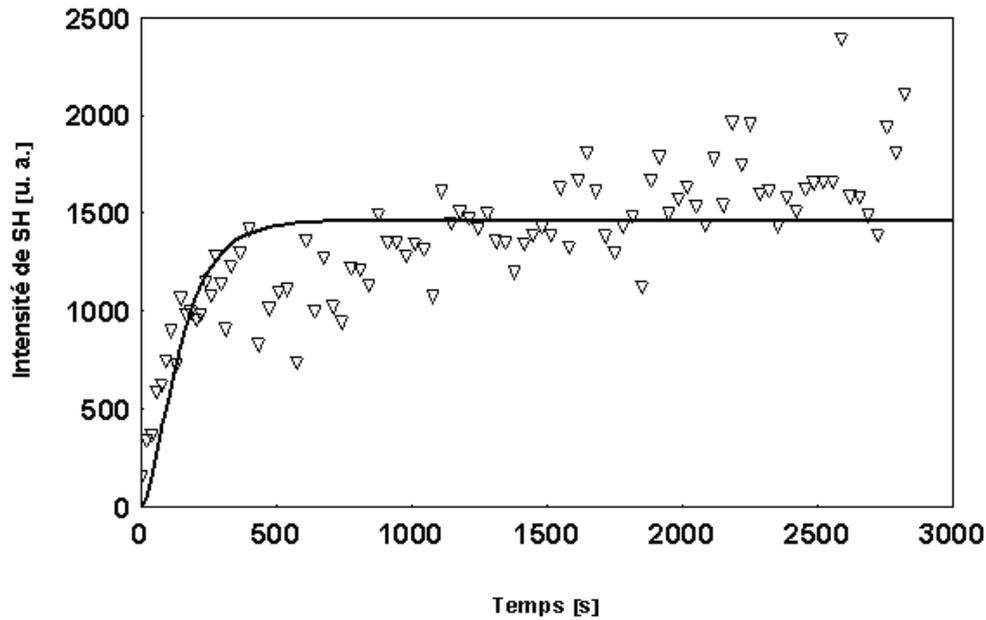


Fig.160. Croissance temporelle de la génération de second harmonique, en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 0^\circ$ . La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times [1 - \exp(-x/b)]^2$ . La saturation du signal est atteinte à 1461,76 [u. a.],  $b = 104,979$  s.

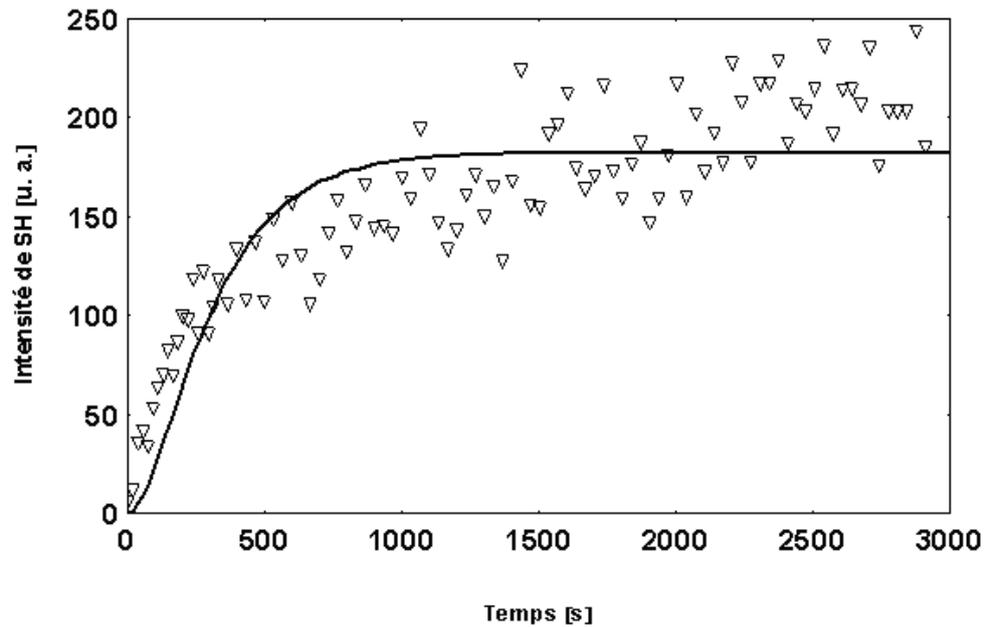


Fig.161. Croissance temporelle de la génération de second harmonique, en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 90^\circ$ . La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times [1 - \exp(-x/b)]^2$ . La saturation du signal est atteinte à 182,309 [u. a.],  $b = 220,606$  s.

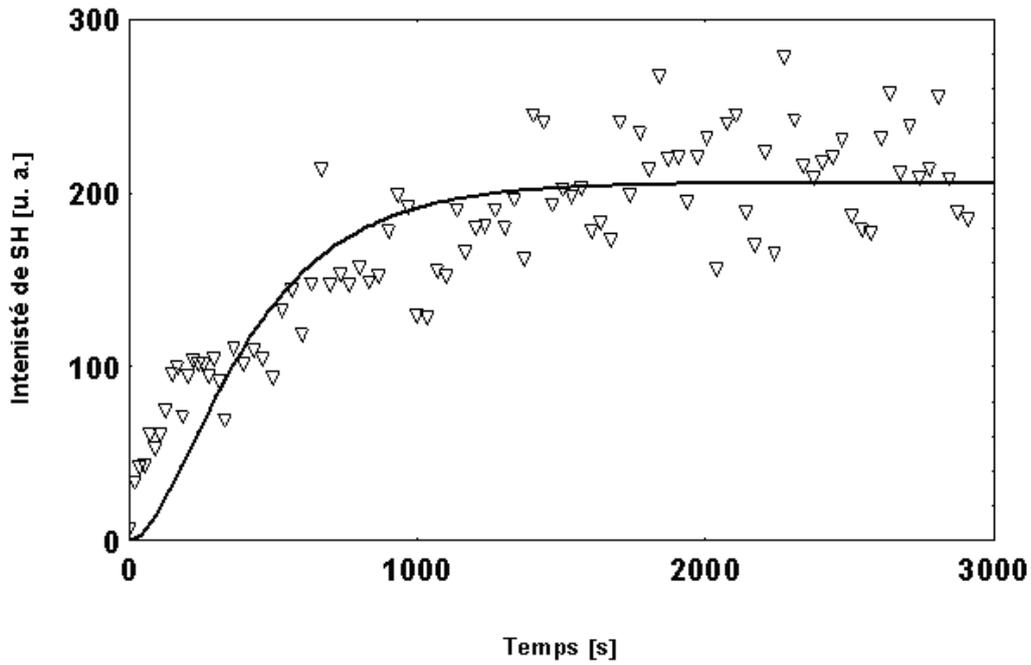


Fig.162. Croissance temporelle de la génération de second harmonique, en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 120^\circ$ . La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)\right]^2$ . La saturation du signal est atteinte à 205,76 [u. a.],  $b = 298,9$  s.

Après avoir ajusté les résultats expérimentaux à l'équation (34), on obtient une variation sinusoïdale du signal de second harmonique généré en fonction de la différence de phase relative  $\Delta\Phi$ . Cette variation possède une période de  $180^\circ$ , ceci étant en accord avec les résultats obtenus dans le cas de l'utilisation du DR1-MMA 35/65 [70].

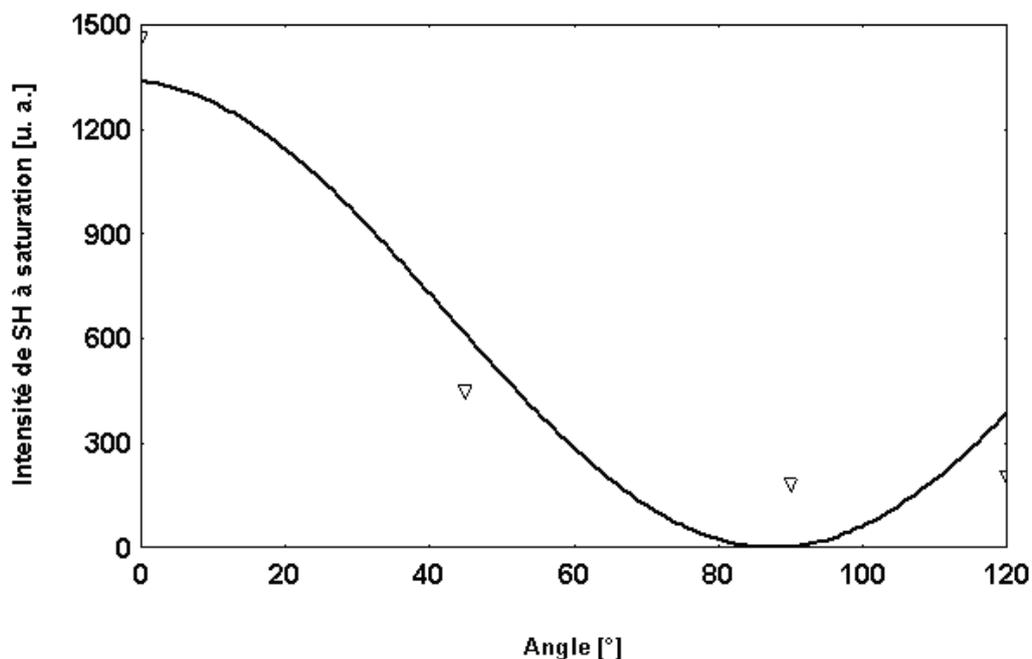


Fig.163. Intensité du signal de second harmonique généré, (en unités arbitraires), à saturation, dans un film mince polymère de P3BT + DR1 (dissous dans du  $C_6H_5Cl$  (30 % en masse)), en fonction de la différence de phase  $\Delta\Phi$  entre les faisceaux d'écriture aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ .  $\Delta\Phi = 0^\circ$  correspond à une incidence normale sur la lame de BK7. La courbe représente un ajustement théorique à l'équation.

**IV.3.5.3. Orientation tout-optique de films minces polymères constitués de P3BT + DR1-MMA 35/65 (dissous dans du  $C_6H_5Cl$  (25 mg/25 mg/1 ml))**

Pour pouvoir déterminer la constitution du meilleur mélange en voie d'applications pratiques, des couches minces de P3BT + DR1-MMA 35/65 (dissous dans du  $C_6H_5Cl$ ) ont été préparées et testées.

IV.3.5.3.1. Recherche du déphasage optimal

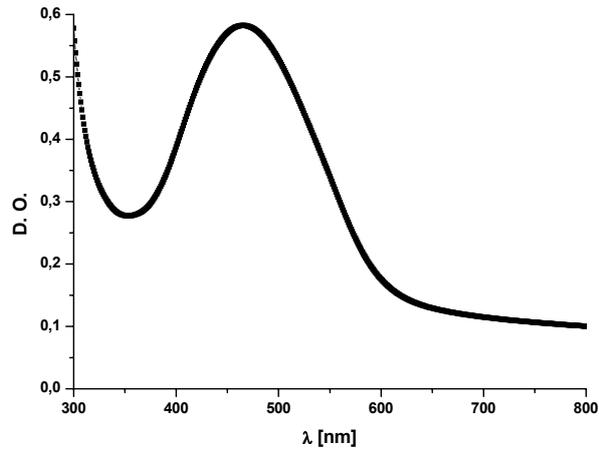


Fig.164. Spectre d'absorption d'un film mince polymère constitué de P3BT + DR1-MMA 35/65 + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl (25 mg/25 mg/1 ml) et d'épaisseur 95 nm. La densité optique à 532 nm est égale à 0,41.

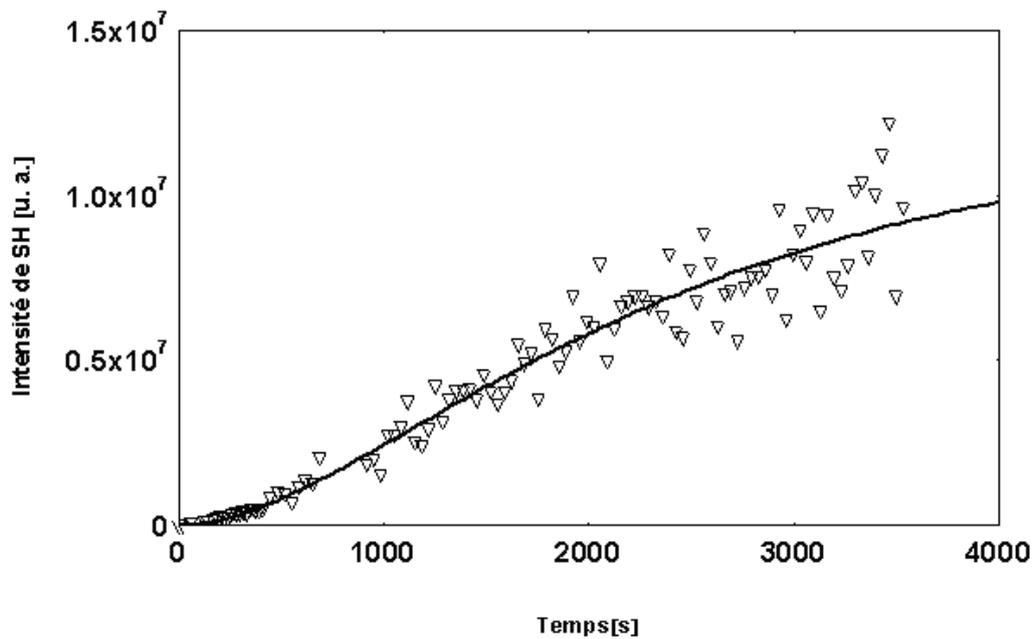


Fig.165. Croissance temporelle de l'intensité de second harmonique généré, en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 0^\circ$ . La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times [1 - \exp(-x/b)]^2$ . La saturation du signal est atteinte à  $1,17802 \times 10^7$  [u. a.],  $b = 1648,85$  s.

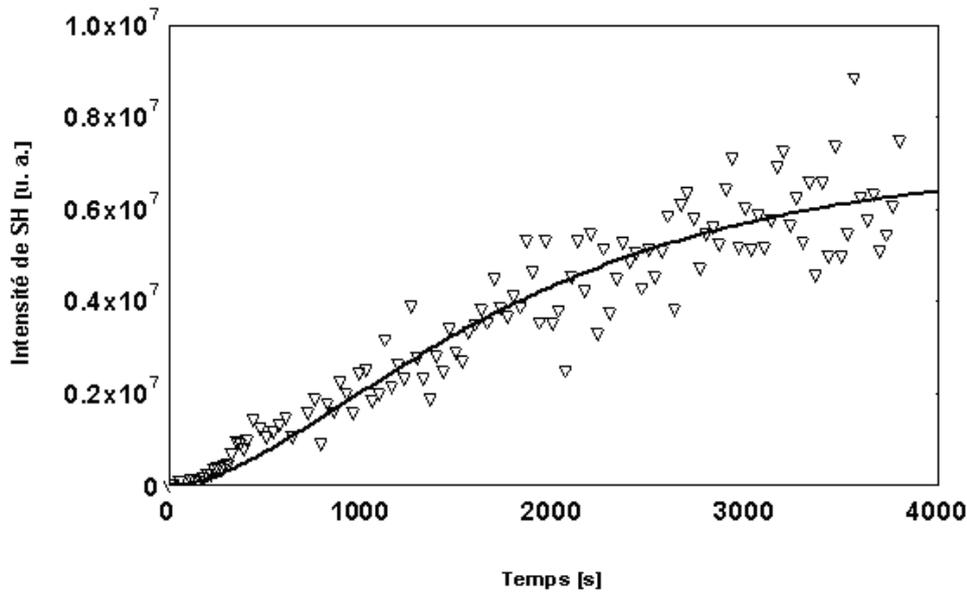


Fig.166. Croissance temporelle de l'intensité de second harmonique généré, en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 30^\circ$ . La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)\right]^2$ . La saturation du signal est atteinte à  $7,011 \times 10^6$  [u. a.],  $b = 1295,23$  s.

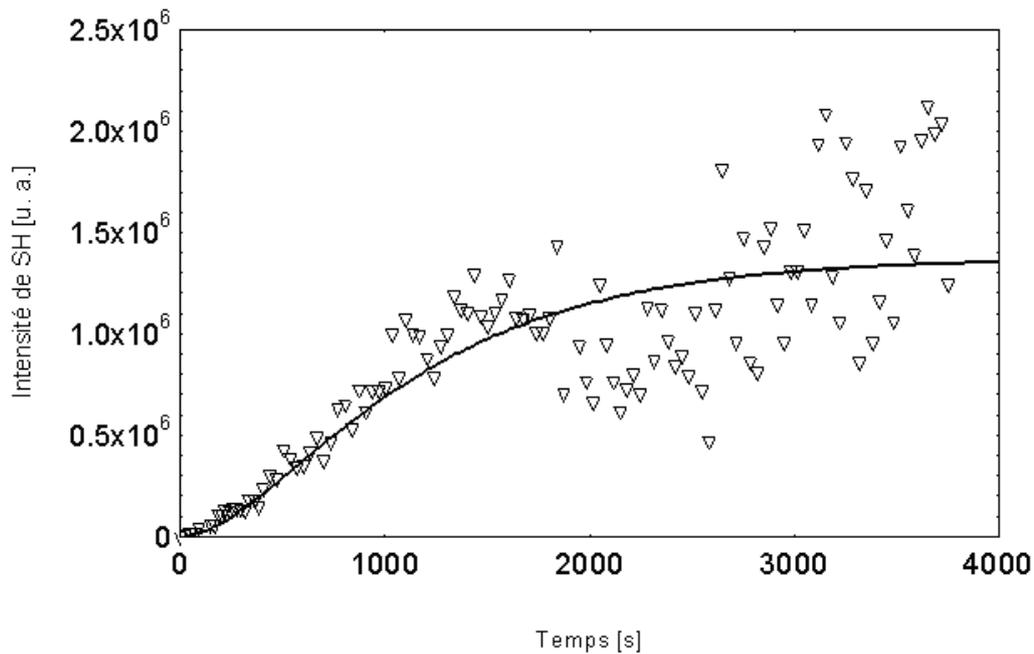


Fig.167. Croissance temporelle de l'intensité de second harmonique généré, en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 45^\circ$ . La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)\right]^2$ . La saturation du signal est atteinte à  $1,372 \times 10^6$  [u. a.],  $b = 811,83$  s.

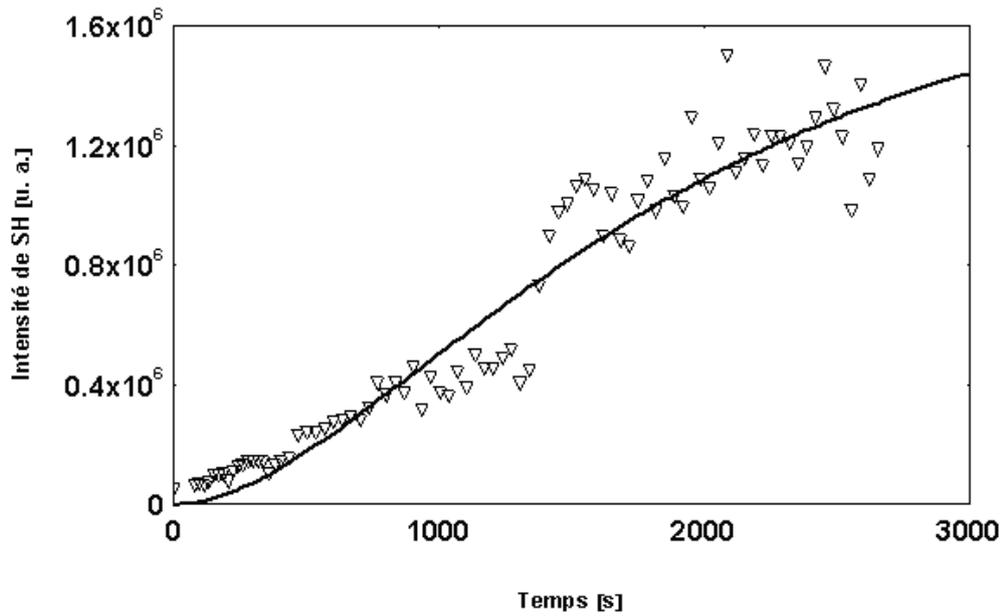


Fig.168. Croissance temporelle de l'intensité de second harmonique généré, en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 60^\circ$ . La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times [1 - \exp(-x/b)]^2$ . La saturation du signal est atteinte à  $1,797 \times 10^6$  [u. a.],  $b = 1325,86$  s.

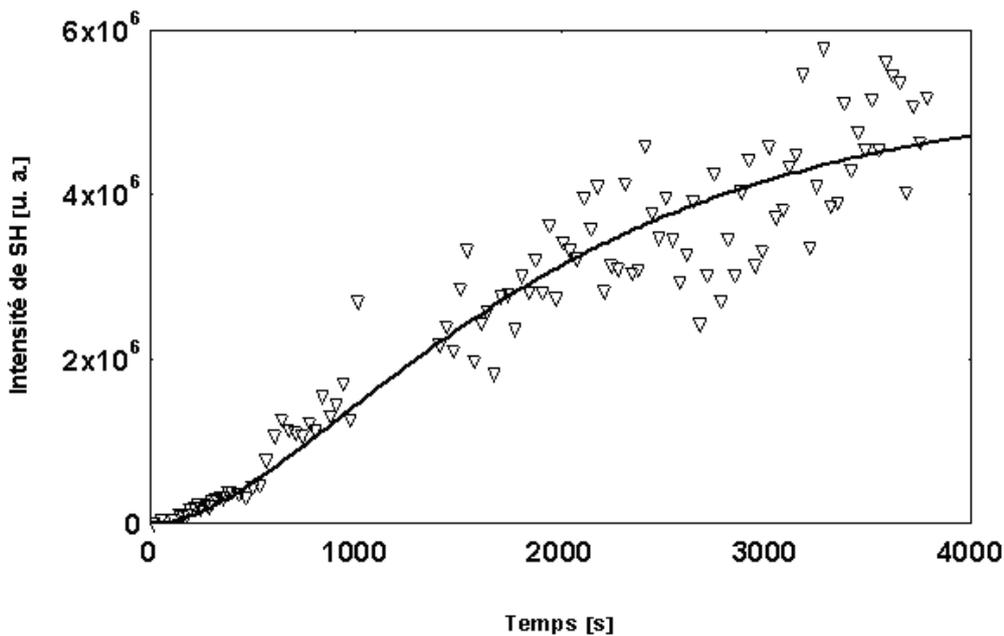


Fig.169. Croissance temporelle de l'intensité de second harmonique généré, en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 90^\circ$ . La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times [1 - \exp(-x/b)]^2$ . La saturation du signal est atteinte à  $5,2347 \times 10^6$  [u. a.],  $b = 1344,2$  s.

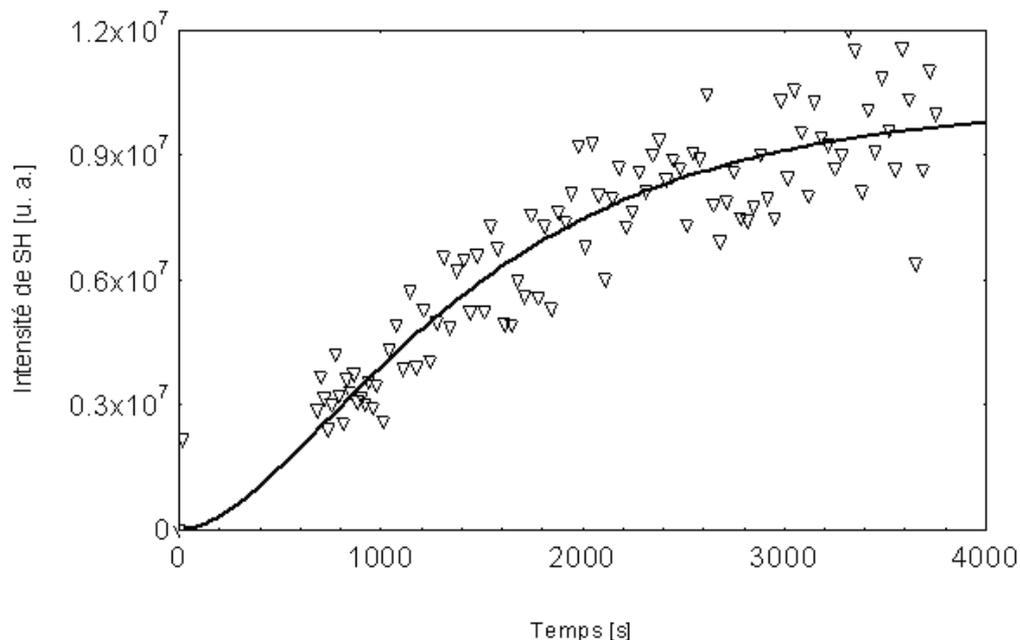


Fig.170. Croissance temporelle de l'intensité de second harmonique généré, en unités arbitraires,  $\Delta\Phi = 120^\circ$ . La courbe en continu est l'ajustement à l'équation  $y = a \times [1 - \exp(-x/b)]^2$ . La saturation du signal est atteinte à  $1,0205 \times 10^7$  [u. a.],  $b = 1035$  s.

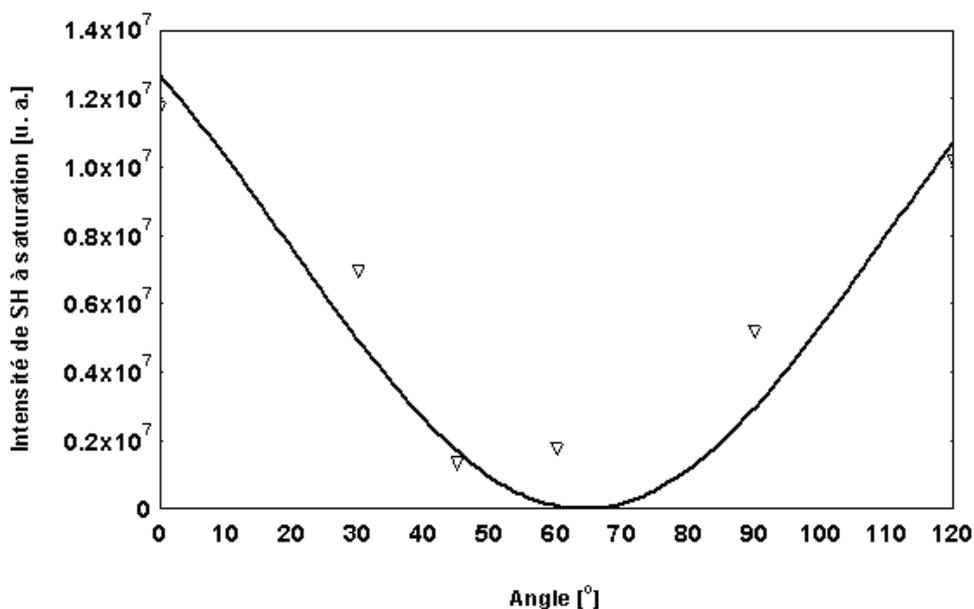


Fig.171. Intensité du signal de second harmonique généré (en unités arbitraires) à saturation, dans un film mince polymère constitué de P3BT + DR1-MMA 35/65 (dissous dans du  $C_6H_5Cl$  (25 mg/25 mg/1 ml)), en fonction de la différence de phase  $\Delta\Phi$  entre les faisceaux

d'écriture aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ .  $\Delta\Phi = 0^\circ$  correspond à une incidence normale sur la lame de BK7. La courbe représente un ajustement théorique à l'équation (34).

L'épaisseur de l'échantillon orienté tout-optiquement était égal à 95 nm. Comme pour l'échantillon de P3BT + DR1, on observe que l'intensité du signal de SH varie sinusoidalement en fonction de  $\Delta\Phi$ , avec une périodicité de  $\pi$ .

Un effet de blanchiment a été observé à l'endroit où le faisceau a illuminé l'échantillon. Les parties blanches et non blanches ont été scannées à l'aide d'un microscope à force atomique et il a pu être montré qu'il y a une séparation de phase entre les deux polymères qui ont été utilisés pour préparer l'échantillon.

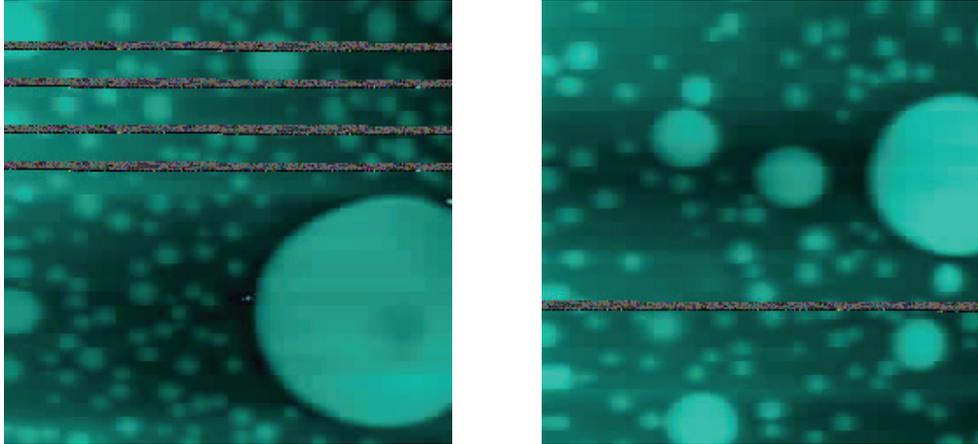


Fig.172. Image AFM de la zone blanchie (à gauche) et non blanchie (à droite) d'un film polymère orienté tout-optiquement, constitué de P3BT + DR1-MMA 35/65 (dissous dans du  $C_6H_5Cl$  (25 mg/25 mg/1 ml)). La taille des scans est de  $14\ \mu m \times 14\ \mu m$ .

#### IV.3.5.4. Calcul de la susceptibilité photoinduite $\chi^{(2)}$ des films polymères testés

Lors d'un déphasage  $\Delta\Phi$  optimal, l'intensité du signal de second harmonique est décrite par l'équation (49) [70]. Pour tous les échantillons, le  $\Delta\Phi$  optimal s'est avéré être égal à  $0^\circ$ . Le diamètre du faisceau à 1064 nm a été pris égal à 3 mm,  $n$  à 1,5, et la vitesse  $c$  de la lumière à  $3 \times 10^8$  m/s,  $\omega = 17,706 \times 10^{14}$  [Hz].

$d_{eff}$  est donné par [70] :

$$d_{eff} = \frac{\chi^{(2)}}{2} \quad (78)$$

ce qui permet de calculer la valeur du  $\chi^{(2)}$  directement à partir de la valeur de  $d_{eff}$ .

Les valeurs de  $I_{SHG}^{Optical}$  étaient celles obtenues à partir de l'extrapolation des données expérimentales de toutes les expériences.

Le tableau suivant présente les valeurs calculées de la susceptibilité de deuxième ordre  $\chi^{(2)}$ , ainsi que du coefficient non linéaire  $d_{eff}$ .

Echantillon	Epaisseur [nm]	SHG [u. a.] (*)	$\chi^{(2)}$ [pm/V]	$d_{eff}$ [pm/V]
DR1-MMA 35/65	249	$9,99 \times 10^8$	153,47	76,73
P3BT + DR1	99	1464,8	0,33	0,165
P3BT + DR1-MMA 35/65	95	$1,17 \times 10^7$	27,72	13,86

Tab.25. Valeurs de la susceptibilité quadratique photoinduite  $\chi^{(2)}$  ainsi que du coefficient nonlinéaire  $d_{eff}$ , dans le DR1-MMA 35/65 et les couches minces étudiées. (\*) Valeurs à saturation, déduites à partir de l'ajustement théorique à l'équation  $y = a \times \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{b}\right)\right]^2$ .

#### IV.3.6. Conclusions

Comme cela peut être observé à partir des études, les valeurs les plus basses de la susceptibilité photoinduite  $\chi^{(2)}$  correspondent aux plus faibles intensités du signal de second harmonique (SHG) obtenu grâce au processus d'orientation tout-optique de films minces polymères. Les intensités élevées du signal de second harmonique obtenues dans des films de DR1-MMA 35/65 grâce au processus d'orientation tout-optique sont dues d'une part à la grande quantité de molécules de DR1 présentes dans la matrice polymère, et qui peuvent donc potentiellement être orientées, et d'autre part au fait que la matrice polymère ne permet pas de processus de relaxation ( $T_g$  environ égal à 120°C). Les films minces polymères de P3BT + DR1 (dissous dans du  $C_6H_5Cl$  (30 % en masse de DR1/ 1 ml)) donnent un signal de second harmonique très faible, ceci du fait d'une part de la faible valeur de la température de transition vitreuse  $T_g$  de ces films, ce qui permet une relaxation rapide dans la matrice polymère et ne permet pas la présence d'effets permanents, et d'autre part du fait qu'il s'agit d'un système dopé, ce qui signifie qu'il y a moins de molécules de DR1 pouvant être potentiellement excitées.

Les films minces polymères constitués de P3BT + DR1-MMA 35/65 (dissous dans du  $C_6H_5Cl$  (25 mg/25 mg/1 ml)) donnent de plus fortes valeurs du signal de second harmonique que les films de P3BT + DR1 (dissous dans du  $C_6H_5Cl$  (30 % en masse de DR1/1 ml)), du fait que la température de transition vitreuse du DR1-MMA 35/65 est élevée et que le DR1 est greffé au polymère.

L'idée de réaliser un mélange de deux polymères (polythiophène et PMMA) était liée aux propriétés de chacun d'entre eux : le P3BT pour la génération de charges et le PMMA-DR1 pour l'orientation des molécules. Les cellules contenant seulement le poly(DR1-co-PMMA) présentent un faible rendement du fait que la mobilité de la chaîne polymère de PMMA est très limitée. La présence du P3BT devrait permettre de mieux séparer les charges photogénérées ainsi que de les transporter plus efficacement. Ces propriétés, qui devraient être combinées dans le mélange des deux polymères, devraient permettre d'appliquer ce mélange à la réalisation de cellules solaires photovoltaïques organiques à base de films minces polymères. Des études supplémentaires ayant pour objectif de déterminer la méthode de polarisation permettant d'induire un taux d'orientation optimal ainsi que d'obtenir une stabilité optimale de l'arrangement moléculaire après orientation doivent être envisagées.

### **IV.3.7. Perspectives**

Les propriétés conductrices des films minces polymères de P3BT + DR1–MMA 35/65 (dissous dans du C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl (25 mg/25 mg/1 ml)) déposés sur des lames d'ITO doivent être vérifiées en raison de leur application dans la réalisation de cellules photovoltaïques solaires. Dans l'avenir, il sera nécessaire de chercher une molécule photochromique présentant à la fois des propriétés de photogénération et d'orientation. Sa stabilité chimique et la stabilité d'orientation polaire induite sous éclairage seront des paramètres clefs et décisifs pour le choix final.

## **Chapitre V**

### **Conclusion générale**



## **V. Conclusion générale**

L'ensemble de ce travail repose sur deux voies de recherche.

La première concerne l'étude de la technique de l'orientation tout-optique. Nous avons démontré que l'interaction cohérente entre deux faisceaux laser à fréquences fondamentale et second harmonique ( $\omega + 2\omega$ ) rend possible d'induire par voie purement optique des noncentrosymétries quasi-permanentes au sein du matériau à la température ambiante. Une excitation polaire sélective des molécules via des processus croisés d'absorption à un et deux photons. Cette excitation est suivie par le processus de l'isomérisation photoinduite qui résulte en l'orientation permanente des molécules photochromiques. Il en résulte une auto-organisation spatialement périodique des molécules avec un pas est exactement le pas nécessaire à quasi-accord de phase pour le doublage de fréquence. Les propriétés nonlinéaires quadratiques photoinduites ont des grandeurs comparables à celles qui sont induites dans les couches organiques par des méthodes de polarisation sous champ électrique. Les paramètres clefs permettant une polarisation tout-optique efficace du matériau sont la phase relative, les amplitudes relatives et les états de polarisation des faisceaux interagissent. En effet, les expériences menées jusqu'à maintenant nécessitaient l'ajustement de tous ces paramètres. Nous avons réalisé une technique originale basée sur la dispersion de l'indice de réfraction des verres qui permet d'éviter l'influence de la différence de la phase relative sur l'efficacité du processus. La présence du signal faible lors de la phase d'écriture nous a permis d'effectuer le contrôle en temps réel de la dynamique de croissance du signal de second harmonique généré par un échantillon. La dynamique de la montée du signal faible donne un bon aperçu qualitatif et quantitatif de la dynamique de la croissance du signal fort. La configuration du dispositif expérimental utilisée résulte en une périodicité de l'arrangement auto-organisé au sein du matériau qui dépend de la longueur d'onde des faisceaux d'écriture mais aussi de l'angle aigu du prisme. Les avantages majeurs sont les suivants: la structure du guide d'onde planaire est créée automatiquement, le choix adéquat de la période spatiale de la modulation permet d'utiliser une large gamme des longueurs d'ondes.

Le second axe de recherche a permis de se concentrer sur l'aspect matériaux pour la polarisation tout-optique. Nous avons cherché à améliorer le rendement de conversion de la fréquence par l'étude des systèmes polymères peu absorbants aux longueurs d'ondes utilisées. Les expériences menées auparavant portaient sur des chromophores fortement absorbants à la fréquence de deuxième harmonique. Cela ne permet pas de réaliser le guidage d'onde sur grandes distances et de profiter de la longueur de propagation pour augmenter le rendement de conversion du doublage de fréquence. Dans le cas des films minces faiblement absorbants, les efficacités de conversion sont généralement proportionnelles au carré de la longueur de propagation.

La notion de la migration polaire (unidirectionnelle) des molécules est le processus qui pourrait être exploité en fabrication des moteurs et machines moléculaires. Elle est aussi plus efficace que la migration qui ne privilège pas le sens du mouvement où il n'est pas possible de faire la différence entre un mouvement en avant et en arrière. Nous avons testé la génération de second harmonique dans les couches minces contenant les molécules bis-azoïques et les résultats obtenus permettent de supposer que la migration polaire est à l'origine d'une faible amplitude du signal de second harmonique observée.

## V. CONCLUSION GÉNÉRALE

---

L'étape suivante concernait la bonne compréhension des mécanismes de la migration moléculaire induite sous l'excitation par le champ optique polaire dans un milieu initialement centrosymétrique. Cette migration se produit quand l'état photostationnaire de l'orientation polaire induite est atteint et des molécules commencent de migrer entre des régions avec une activité d'isomérisation importante (zones nonorientées) et les régions où cette activité est moins prononcée (zones orientées polarisées). Après plusieurs heures d'irradiation, un réseau de surface est enregistré, avec une demi-période (environ 8–9  $\mu\text{m}$ ) par rapport à la périodicité du réseau de  $\chi^{(2)}$  photoinscrit. Les études de l'influence de la polarisation sur l'efficacité de processus d'inscription des réseaux de surface par les interférences bicolores ont été aussi effectuées. Même si le champ excitant possède une caractéristique polaire, la migration moléculaire observée dans notre cas n'est pas polaire. Si elle l'était, le pas du réseau de surface devra être égal à celui du réseau de la susceptibilité d'ordre deux  $\chi^{(2)}$ . Ce phénomène s'est avéré d'être aussi très sélectif vis-à-vis de la polarisation et les amplitudes de modulation sont plus élevées dans le cas de configuration  $p$ - $p$  que  $s$ - $s$  des faisceaux d'écriture. L'origine de ces réseaux ne peut pas être attribuée à la présence de la modulation périodique de la biréfringence ni de la polarisation parce qu'elles sont uniformes sur tout le diamètre des faisceaux d'écriture. Des réseaux de surface sont inscrits parallèlement avec des réseaux de la susceptibilité quadratique  $\chi^{(2)}$ , ceci permettant d'obtenir les réseaux électro-optiques. De plus, les périodes importantes des réseaux de surface observées permettent d'envisager les applications éventuelles dans le domaine de couplage des ondes aux longueurs situées dans l'infrarouge lointain. Nos études prouvent que le paramètre clef du processus de migration moléculaire est le taux d'excitation et non le gradient du champ exciteur.

Nous avons abordé le problème de la stabilité d'orientation de chromophores en étudiant la polarisation tout-optique thermo-assistée en polymères réticulables. Ils possèdent une excellente stabilité après polarisation parce que l'orientation photoinduite est figée totalement et on évite à la fois des problèmes liés au vieillissement et à l'effacement photoinduit d'ordre polaire suite à une irradiation monofréquence. En plus leur orientation induite dans le plan du film est susceptible de mener à une plus grande efficacité de modulation électro-optique en configuration guidée.

Nous avons aussi cherché de mettre en évidence un mécanisme de polarisation par les effets de transfert de charges entre une matrice polymère et une molécule active. Les molécules choisies ne l'ont pas permis, mais nous avons découvert le nouveau phénomène du photochromisme, une bistabilité moléculaire, un phénomène fondamental dans le stockage et le traitement de l'information. Ce nouveau processus doit permettre de réaliser des mémoires optiques, des portes logiques et des commutateurs optiques.

Une autre application de cette technique ouvre les nouvelles routes pour l'amélioration de l'efficacité des dispositifs basés sur les matériaux organiques semiconducteurs. La possibilité d'orienter dans la façon polaire des molécules dans les cellules photovoltaïques pour induire une homojonction à l'intérieur du milieu permet d'induire le champ interne et ainsi de diminuer les barrières du potentiel pour l'injection ou l'extraction des charges aux électrodes. L'orientation sous champ (électrique ou optique) crée une région de déplétion dans laquelle la majorité des effets de séparation ou recombinaison de charges prend place, qui est étendue sur toute l'épaisseur du film polymère, ce qui est très avantageux par rapport à la jonction  $p$ - $n$  habituelle où l'épaisseur de cette zone varie entre 10 et 50 nm.

Bien que les grandeurs des coefficients nonlinéaires induits par orientation tout-optique nécessitent un ajustement assez complexe des paramètres physiques intervenant dans ce processus (phase et amplitude relatives des faisceaux d'écriture, rigidité d'une matrice

## ***V. CONCLUSION GÉNÉRALE***

---

polymère, etc.), le jeu de polarisation des faisceaux permet de contrôler totalement la symétrie et l'amplitude d'un coefficient macroscopique  $\chi^{(2)}$  induit localement.

Ainsi les études présentées dans ce mémoire nous ont permis d'aboutir à un contrôle en temps réel du processus d'induction de l'orientation polaire et de l'appliquer aux différents systèmes polymères.

Cette technique puissante est une voie intéressante vers l'ingénierie photonique qui a pour l'objet le contrôle optique des propriétés de propagation dans les matériaux organiques.



## **Références**

***REFERENCES***

---

## Références

- [1] N. T. Harrison, N. Tessler, C. J. Moss, K. Pichler, R. H. Friend, "Peak current density and brightness from poly(p-phenylenevinylene) based light-emitting diodes", *Optical Materials* 9, No. 1–4, pp. 178–182 (1998).
- [2] A. Fuji, D. Chinn, M. N. Shkunov, S. V. Frolov, Z. V. Vardeny, K. Yoshino, "Polymer electroluminescent diodes with microcylindrical geometry", *Synth. Met.* 102, No. 1–3, pp. 1010–1011 (1999).
- [3] S. Taniguchi, T. Hino, S. Itoh, K. Nakano, N. Nakayama, A. Ishibashi, M. Ikeda, "100 h II–VI blue–green laser diode", *Electron. Lett.* 32, pp. 552–553 (1996).
- [4] H. Okuyama, Y. Kishita, A. Ishibashi, "Quaternary alloy  $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ", *Phys. Rev. B* 57, pp. 2257–2263 (1998).
- [5] I. Ledoux, "III–A – Optique non-linéaire quadratique", dans "OFTA – Optoélectronique moléculaire", Editions Masson, Paris (1993).
- [6] P. N. Butcher, D. Cotter, "The Elements of Nonlinear Optics", Cambridge University Press (1990).
- [7] L. R. Dalton, A. W. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang et M. Lee, "Polymeric electro-optic modulators: from chromophore design to integration with semiconductor VLSI electronics and silica fiber optics", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, pp. 8–33 (1999).
- [8] W. H. Steier, A. Chen, S.–S. Lee, S. Garner, H. Zhang, V. Chuyanov, L. R. Dalton, F. Wang, A. S. Ren, C. Zhang, G. Todorova, A. W. Harper, H. R. Fetterman, D. Chen, A. Udupa, D. Bhattacharya et B. Tsap, "Polymer Electro-Optic Devices for Integrated Optics", *Chem. Phys.* 245, pp. 487–506 (1999).
- [9] S. S. Lee, S. M. Garner, V. Chuyanov, H. Zhang, W. H. Steier, F. Wang, L. R. Dalton, A. H. Udupa et H. R. Fetterman, "Optical intensity modulator based on a novel electrooptic polymer incorporating a high  $\beta\mu$  chromophore", *IEEE J. Quantum Electr.* 36, No. 5, pp. 527–532 (2000).
- [10] K. Yamaoka, E. Charney, "Electric Dichroism Studies of Macromol. in Solutions. I. Theoretical Considerations of Electric Dichroism and Electrochromism", *J. Am. Chem. Soc.* 94, No. 26, pp. 8963–8974 (1972).
- [11] W. Liptay, "Electrochromism and Solvatochromism", *Angew. Chem. Internat. Edit.* 8, No. 3, pp. 177–188 (1969).
- [12] S. R. Marder, D. N. Beratan et L.–T. Cheng, "Approches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules", *Science* 252, pp. 103–106 (1991).
- [13] S. R. Marder, J. W. Perry, G. Bourhill, C. B. Gorman, B. G. Tiemann et K. Mansour, "Relation between bond-length alternation and second electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules", *Science* 261, pp. 186–189 (1993).
- [14] S. R. Marder, L.–T. Cheng, B. G. Tiemann, A. C. Friedli, M. Blanchard-Desce, J. W. Perry et J. Skindhøj, "Large first hyperpolarizabilities in push-pull polyenes by tuning of the bond length alternation and aromaticity", *Science* 263, pp. 511–514 (1994).
- [15] H. Rau, "Photochemistry and photophysics", Vol. II, chapitre 4, pp. 120–123, J. F. Rabek (ed.), CRC Press, Boca Raton (1990).
- [16] T. Buffeteau, F. Lagugné-Labarthe, M. Pézolet et C. Sourisseau, "Dynamics of photoinduced orientation of nonpolar azobenzene groups in polymer films. Characterization of the cis isomers by visible and FTIR spectroscopies", *Macromol.* 34, No. 21, pp. 7514–7521 (2001).

## REFERENCES

---

- [17] A. M. Makushenko, B. S. Neporent, O. V. Stolbova, "Reversible orientational photodichroism and photoisomerization of aromatic azo compounds. I: model of the system", *Opt. Spectrosc.* 31, pp. 295–299 (1971);
- [18] A. M. Makushenko, B. S. Neporent, O. V. Stolbova, "Reversible orientational photodichroism and photoisomerization of complex organic compounds in viscous solutions. II: azobenzene and substituted azobenzene derivatives", *Opt. Spectrosc.* 31, pp. 397–401 (1971).
- [19] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, "Polarization holography. 1: A new high efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence", *Appl. Opt.* 23, No. 23, pp. 4309–4312 (1984).
- [20] Z. Sekkat, M. Dumont, "Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility", *Synth. Met.* 54, No. 1/3, pp. 373–381 (1993).
- [21] G. Gadret, "Propriétés optiques non linéaires de polymères polarisés: étude de la dispersion chromatique de leurs coefficients électro-optiques par modulation de la réflectivité", CEA-N-2758, Université de Paris Sud, Paris (1994).
- [22] Y. Sui, X. Yu, J. Yin, X. Zhong, Q. Li, Y. Chen, Z. Zhu, Z. Wang, "All-optical poling of a side-chain poly(urethane-imide) film and surface morphology studies", *Opt. Comm.* 191, pp. 439–444 (2001).
- [23] R. Blum, M. Sprave, J. Sablotny, M. Eich "High-electric-field poling of nonlinear optical polymers", *J. Opt. Soc. Am. B* 15, No. 1, pp. 318–328 (1998).
- [24] K. D. Singer, S. J. Lalama, J. E. Sohn et R. D. Small, "Electro-optic Organic Materials" dans "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", D. S. Chemla, J. Zyss (eds.), Quantum Electronics, Principles and Applications, Academic Press Inc., Orlando, Florida (1987).
- [25] Z. Sekkat et M. Dumont, "Photoassisted poling of azo-dye doped polymeric films at room temperature", *Appl. Phys. B* 54, pp. 486–489 (1992).
- [26] S. P. Palto, L. M. Blinov, S. G. Yudin, G. Grewer, M. Schönhoff et M. Lösche, "Photoinduced optical anisotropy in organic molecular films controlled by an electric field", *Chem. Phys. Lett.* 202, No. 3–4, pp. 308–314 (1993).
- [27] H. Anneser, F. Feiner, A. Petri, C. Bräuhel, H. Leigeber, H. P. Weitzel, F. H. Kreuzer, O. Haak, P. Boldt, "Photoinduced generation of noncentrosymmetric structures in glassy liquid crystalline polysiloxanes for second harmonic generation", *Adv. Mater.* 5, No. 7/8, pp. 556–559 (1993).
- [28] Z. Sekkat, A. Knoesen, V. Y. Lee, R. D. Miller, "Influence of the polymer structure on the achievement of polar orientation in high glass transition temperature nonlinear optical polyimides by photo-assisted poling" *Journal of Polymer Science B, Polymer Physics* 36, No. 10, pp. 1669–1677 (1998).
- [29] K. D. Singer, M. G. Kuzyk et J. E. Sohn, "Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties", *J. Opt. Soc. Am. B* 4, No. 6, pp. 968–976 (1987).
- [30] P. N. Prasad et D. J. Williams, "Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers", Wiley, New York (1991).
- [31] J. L. Oudar et D. S. Chemla, "Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment", *J. Chem. Phys.* 66, No. 6, pp. 2664–2668 (1977).
- [32] E. Goovaerts, W. E. Wenseleers, M. H. Garcia, G. H. Cross, "Design and characterization of organic and organometallic molecules for second order nonlinear optics", in "Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices", H. S. Nalwa (ed.), chapitre 3, pp. 127–191, Academic Press (2001).

## REFERENCES

---

- [33] S. Brasselet, J. Zyss, "Relation between quantum and geometric dimensionalities in molecular nonlinear optics: beyond the two-level model for anisotropic systems", *J. Nonlin. Opt. Phys. and Mat.* 5, No. 4, pp. 671–693 (1996).
- [34] C. Fiorini, F. Charra, J.–M. Nunzi, I. D. W. Samuel et J. Zyss, "Light-induced second harmonic generation in an octupolar dye", *Opt. Lett.* 20, No. 24, pp. 2469–2471 (1995).
- [35] C. Fiorini, J.–M. Nunzi, F. Charra, I. D. W. Samuel et J. Zyss, "Photoinduced nonlinear octupolar polarization: transient and permanent regimes", *J. Nonlin. Opt. Phys. and Mat.*, vol. 5, No. 4, pp. 653–670 (1996).
- [36] J. Zyss, "Molecular engineering implications of rotational invariance in quadratic nonlinear optics: from dipolar to octupolar molecules and materials", *J. Chem. Phys.* 98, No. 9, pp. 6583–6599 (1993).
- [37] Y. Sasaki, Y. Ohmori, "Phase matched sum frequency light generation in optical fibers", *Appl. Phys. Lett.* 39, No. 6, pp. 466–468 (1981).
- [38] U. Österberg, W. Margulis, "Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber", *Opt. Lett.* 11, No. 8, pp. 516–518 (1986).
- [39] R. H. Stolen, H. W. K. Tom, "Self-organized phase matched second harmonic generation in optical fiber", *Opt. Lett.* 12, No. 8, pp. 585–587 (1987).
- [40] J. A. Armstrong, N. Blombergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, "Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric", *Phys. Rev.* 127, No. 6, pp. 1918–1939 (1962).
- [41] P. Yeh, "Introduction to photorefractive nonlinear optics", *Wiley Series in Pure and Applied Optics*, Joseph W. Goodman (ed.), Wiley Interscience, New York, pp. 377 (1993).
- [42] N. B. Baranova, B. Ya. Zel'dovich, "Extension of holography to multifrequency fields", *JETP Lett.* 45, No. 2, pp. 717–720 (1987).
- [43] N. B. Baranova, B. Ya. Zel'dovich, "Physical effects in optical fields with nonzero average cube,  $\langle E^3 \rangle \neq 0$ ", *J. Opt. Soc. Am. B* 8, No. 1, pp. 27–32 (1991).
- [44] C. Fiorini, F. Charra, J.–M. Nunzi, "Six-wave mixing probe of light-induced second harmonic generation: example of dye solutions", *J. Opt. Soc. Am. B* 11, No. 12, pp. 2347–2358 (1994).
- [45] F. Charra, F. Kajzar, J.–M. Nunzi, P. Raimond, E. Idiart, "Light-induced second-harmonic generation in azo-dye polymers", *Opt. Lett.* 18, No. 12, pp. 941–943 (1993).
- [46] X. Yu, X. Zhong, Q. Li, S. Luo, Y. Chen, Y. Sui, "Temperature dependence of the optical poling of azobenzene polyimide films", *Optics Comm.* 180, pp. 373–376 (2000).
- [47] C. Fiorini, F. Charra, J.–M. Nunzi et P. Raimond, "Quasi-permanent all-optical encoding of noncentrosymmetry in azo-dye polymers", *J. Opt. Soc. Am. B* 14, No. 8, pp. 1984–2003 (1997).
- [48] S. Brasselet, J. Zyss, "Multipolar molecules and multipolar fields: probing and controlling the tensorial nature of nonlinear molecular media", *J. Opt. Soc. Am. B* 15, No. 1, pp. 257–287 (1998).
- [49] A.–C. Etilé, C. Fiorini, F. Charra, J.–M. Nunzi, "Phase coherent control of the molecular polar order in polymers using dual frequency interferences between circularly polarized beams", *Phys. Rev. A* 56, No. 5, pp. 3888–3896 (1997).
- [50] J. Si, K. Kitaoka et T. Mitsuyu, P. Xe, K. Hirao, "Thermosetting enhancement of the light-induced polar orientation stability of molecules in polymers", *J. Appl. Phys.* 85, No. 12, pp. 8018–8022 (1999).
- [51] G. Xu, J. Si, X. Liu, Q. Yang, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, "Permanent optical poling in polyurethane via thermal crosslinking", *Opt. Comm.* 153, pp. 95–98 (1998).
- [52] G. Xu, X. Liu, J. Si, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, "Optical poling in a crosslinkable polymer system", *Appl. Phys. B* 68, pp. 693–696 (1999).
- [53] A. Stracke, A. Bayer, S. Zimmermann, J. H. Wendorff, W. Wirges, S. Bauer–Gogonea, S. Bauer et R. Gerhard–Mulhaupt, "Relaxation behaviour of electrically induced polar

- orientation and of optically induced non-polar orientation in an azo-chromophore side group polymer“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, No. 23, pp. 2996–3003 (1999).
- [54] C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, L. Sicot, J.–M. Nunzi, “Study of orientation induced molecular rectification in polymer films”, *Opt. Mat.* 9, No. 1–4, pp. 316–322 (1998).
- [55] L. Sicot, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, C. Sentein, J.–M. Nunzi, “Improvement of the photovoltaic properties of polythiophene-based cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 63, pp. 49–60 (2000).
- [56] C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, J.–M. Nunzi, “Molecular rectification in oriented polymer structures”, *Adv. Mater.* 9, No. 10, pp. 809–811 (1997).
- [57] V. Mizrahi, U. Österberg, C. Krautschik, G. I. Stegeman, J. E. Sipe, T. F. Morse, “Direct test of a model of efficient second harmonic generation in glass optical fibers”, *Appl. Phys. Lett.* 53, No. 7, pp. 557–558 (1988).
- [58] N. B. Baranova, A. N. Chudinov et B. Ya. Zel’dovich, “Polar asymmetry of photoionisation by field with  $\langle E^3 \rangle$  non nul: theory and experiment”, *Opt. Comm.* 79, No. 1–2, pp. 116–120 (1990).
- [59] E. M. Dianov, A. M. Prokhorov, V. O. Sokolov, V. B. Sulimov, “Photoinduced second harmonic generation in optical fibers”, *JETP Lett.* 50, No. 1, pp. 13–15 (1989).
- [60] H. Hosono, Y. Abe, D. L. Kinser, R. A. Weeks, K. Muta, H. Kawazoe, “Nature and origin of the 5 eV band in  $\text{SiO}_2:\text{GeO}_2$ ”, *Phys. Rev. B* 46, No. 18, pp. 11445–11451 (1992).
- [61] A. Apostoluk, D. Chapron, C. Fiorini–Debuisschert, G. Gadret, J.–M. Nunzi, P. Raimond, B. Sahraoui, “Quasi phase matched  $\chi^{(2)}$  gratings printed by all-optical poling in polymer films”, *Opt. Lett.* 27, No. 22, pp. 2028–2030 (2002).
- [62] S. Brasselet, “Processus multipolaires en optique non-linéaire dans les milieux moléculaires“, thèse, Université Paris–Sud (1997).
- [63] S. Brasselet et J. Zyss, “Control of the polarization dependence of optically poled nonlinear polymer films“, *Opt. Lett.* 22, No. 19, pp. 1464–1466 (1997).
- [64] C. Fiorini, F. Charra, A.–C. Etilé, P. Raimond et J.–M. Nunzi, “Photoinduced non-centrosymmetry in azo-polymers using dual-frequency interferences”, in *Advanced Functional Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa (ed.), pp. 177–227, the Gordon & Breach Science Publishers (2001).
- [65] W. Chalupczak, C. Fiorini, F. Charra, J.–M. Nunzi, P. Raimond, “Efficient all-optical poling of an azo-dye copolymer using a low power laser”, *Opt. Comm.* 126, pp. 103–107 (1996).
- [66] C. Fiorini, F. Charra, J.–M. Nunzi et P. Raimond, “Photoinduced in centrosymmetry in azo-dye polymers”, *Nonlinear Optics* 9, pp. 339–347 (1995).
- [67] C. Fiorini, J.–M. Nunzi, “Dynamics and efficiency of all-optical poling in polymers“, *Chem. Phys. Lett.* 286, pp. 415–420 (1998).
- [68] X. Yu, X. Zhong, Q. Li, S. Luo et Y. Chen, Y. Sui et J. Yin, “Method of improving optical poling efficiency in polymer films”, *Opt. Lett.* 26, No. 4, pp. 220–222 (2001).
- [69] A.–C. Etilé, “Etude des potentialités de divers mécanismes d’orientation tout optique en milieu polymère“, thèse, Université de Paris–Sud (1997).
- [70] C. Fiorini, “Propriétés optiques non-linéaires du second ordre induites par voie optique dans les milieux moléculaires“, thèse, Université de Paris–Sud (1995).
- [71] X. Liu, G. Xu, J. Si, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, “Erasure effect of the reading beam on the decay process of  $\chi^{(2)}$  in all-optical poling“, *Appl. Phys. B* 71, No. 4, pp. 539–543 (2000).
- [72] N. Tsutsumi, M. Imamura, W. Sakai, Y. Nagase, N. Nemoto, Y. Q. Tian et J. Abe, “All optically induced  $\chi^{(2)}$  structures and their optical anisotropy in betaine dispersed in polymer matrix”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, No. 8, pp. 5247–5253 (2002).
- [73] M. Joffre, D. Yaron, R. Silbey et J. Zyss, “Second order optical nonlinearity in octupolar aromatic systems”, *J. Chem. Phys.* 97, No. 8, pp. 5607–5615 (1992).

- [74] C. Fiorini, S. Delysse, J.-M. Nunzi, R. Karpicz, V. Gulbinas, M. Veber, "Photophysics of the all-optical orientation dynamics of a pyrylium salt", *Synth. Met.* 115, pp. 133–138 (2000).
- [75] C. Fiorini, F. Charra, P. Raimond, A. Lorin et J.-M. Nunzi, "All-optical induction of noncentrosymmetry in a transparent nonlinear polymer rod", *Opt. Lett.* 22, No. 24, pp. 1846–1848 (1997).
- [76] C. Fiorini, J.-M. Nunzi, F. Charra, F. Kajzar, M. Lequan, R.-M. Lequan, K. Chane-Ching, "Light-induced orientation of a low absorbing phosphine oxide azo-dye/PMMA copolymer: towards a trade-off between transparency and photo-induced non-linearity", *Chem. Phys. Lett.* 271, pp. 335–340 (1997).
- [77] K. Kitaoka, J. Si et T. Mitsuyu, K. Hirao, "Optical poling of azo-dye-doped thin films using an ultrashort pulse laser", *Appl. Phys. Lett.* 75, No. 2, pp. 157–159 (1999).
- [78] J. Si et J. Qiu, K. Hirao, "Control of the noncentrosymmetry of thick polymer films by nonresonant all-optical poling", *J. of Appl. Phys.* 90, No. 10, pp. 4895–4899 (2001).
- [79] K. Kitaoka, J. Si, T. Mitsuyu et K. Hirao, "Photoinduced highly efficient second-harmonic generation in azo-dye-doped thick films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, pp. 363–365 (2001).
- [80] N. Tsutsumi, J. Yamamoto et W. Sakai, "Diffraction measurement for grating formed in optically poled polymeric materials", *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, No. 4A, pp. 2264–2268 (2001).
- [81] Z. Sekkat, J. Wood, E. F. Aust, W. Knoll, W. Volksen, R. D. Miller, "Light-induced orientation in a high glass transition temperature polyimide with polar azo dyes in the side chain", *J. Opt. Soc. Am. B* 13, No. 8, pp. 1713–1724 (1996).
- [82] Z. Sekkat, J. Wood, W. Knoll, W. Volksen, R. D. Miller, A. Knoesen, "Light-induced orientation in azo-polyimide polymers 325°C below the glass transition temperature", *J. Opt. Soc. Am. B* 14, No. 4, pp. 829–833 (1997).
- [83] Z. Sekkat, P. Prêtre, A. Knoesen, W. Volksen, V. Y. Lee, R. D. Miller, J. Wood, W. Knoll, "Correlation between polymer architecture and sub-glass-transition temperature light-induced molecular movement in azo-polyimide polymers: influence on linear, second- and third-order nonlinear optical processes", *J. Opt. Soc. Am. B* 15, No. 1, pp. 401–413 (1998).
- [84] J. Si, T. Mitsuyu, P. Xe, Z. Li, Y. Shen, K. Hirao, "Optical storage in an azobenzene-polyimide film with high glass transition temperature", *Opt. Comm.* 147, pp. 313–316 (1998).
- [85] J. Si, T. Mitsuyu, P. Xe, Y. Shen, K. Hirao, "Optical poling and its application in optical storage of a polyimide film with high glass transition temperature", *Appl. Phys. Lett.* 72, No. 7, pp. 762–764 (1998).
- [86] J. Si, K. Kitaoka, T. Mitsuyu et K. Hirao, "Optical image storage based on all-optical poling in polymer films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, No. 4A, pp. 390–392 (1999).
- [87] G. Xu, Q. G. Yang, J. Si, X. Liu, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, "Application of all-optical poling in reversible optical storage in azopolymer films", *Opt. Comm.* 159, pp. 88–92 (1999).
- [88] N. Matsuoka, K. Kitaoka, J. Si, K. Fujita, K. Hirao, "Second-order nonlinearity and optical image storage in phenyl-silica hybrid films doped with azo-dye chromophore using optical poling technique", *Opt. Comm.* 185, pp. 467–472 (2000).
- [89] G. Martin E. Toussaere, L. Soulier, J. Zyss, "Photo-induced non-linear susceptibility patterns in electro-optic polymers", *Synth. Met.* 9106, pp. 1–4 (2001).
- [90] G. Martin E. Toussaere, L. Soulier, J. Zyss, "Reflection second harmonic generation scanning microscope", *Synth. Met.* 9118, pp. 1–5 (2002).
- [91] A. Donval, E. Troussaere, S. Brasselet, J. Zyss, "Comparative assessment of electrical, photoassisted and all optical in-plane poling of polymer based electrooptic modulators", *Opt. Mat.* 12, pp. 215–219 (1999).
- [92] R. Piron, E. Toussaere, D. Josse, S. Brasselet, J. Zyss, "Towards non-linear photonics in all-optically poled polymer microcavities", *Synth. Met.* 115, pp. 109–119 (2000).

## REFERENCES

---

- [93] R. Piron, E. Toussaere, D. Josse, S. Brasselet, J. Zyss, "Polymer-based microcavity with photoencoded quadratic nonlinearity", *Opt. Lett.* 25, No. 17, pp. 1255–1257 (2000).
- [94] C. Jones et S. Day, "Shedding light on alignment", *Nature* 351, p. 15 (1991).
- [95] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn et S. Xie, "Optically induced and erased birefringence and dichroism in azo-aromatic polymers", *Appl. Phys. Lett.* 60, No. 1, pp. 4–5 (1992).
- [96] F. Lagugné-Labarthe, T. Buffeteau et C. Sourisseau, "Azopolymer holographic diffraction gratings: time dependent analyses of the diffraction efficiency, birefringence, and surface modulation induced by two linearly polarized interfering beams", *J. Phys. Chem. B* 103, pp. 6690–6699 (1999).
- [97] P. Rochon, E. Batalla et A. Natansohn, "Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 66, No. 2, pp. 136–138 (1995).
- [98] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, S. K. Tripathy et J. Kumar, "A detailed investigation of the polarization-dependent surface-relief-grating formation process on azo polymer films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, Part 1, No. 10, pp. 5928–5937 (1999).
- [99] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li et J. Kumar, "Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 66, No. 10, pp. 1166–1168 (1995).
- [100] P. S. Ramanujam, N. C. R. Holme et S. Hvilsted, "Atomic force and optical near-field microscopic investigations of polarization holographic gratings in a liquid crystalline azobenzene side-chain polyester", *Appl. Phys. Lett.* 68, No. 10, pp. 1329–1331 (1996).
- [101] D. S. Chemla et J. Zyss (eds.), "Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals", Academic Press, Boston (1987).
- [102] N. Eilers-König, "Ultrafast relaxation after photoexcitation of the dyes DCM and LDS-750 in solution", thèse, Université de Humboldt (Humboldt-Universität zu Berlin), Berlin (1999).
- [103] <http://www.pd.uwa.edu.au/~andre/NLOptics.html>.
- [104] <http://www.pd.uwa.edu.au/~andre/phasematch.html>.
- [105] R. Piron, "Contrôle cohérent par orientation tout optique de la non-linéarité quadratique de couches minces et microcavités organiques à base de molécules multipolaires", thèse, Ecole Nationale Supérieure de Cachan (2002).
- [106] S. Somekh et A. Yariv, "Phase matching by periodic modulation of the nonlinear optical properties", *Opt. Comm.* 6, No. 3, pp. 301–304 (1972).
- [107] S. Somekh et A. Yariv, "Phase-matchable nonlinear optical interactions in periodic thin films", *Appl. Phys. Lett.* 21, No. 15, pp. 140–141 (1972).
- [108] Y. Yacoby, R. L. Aggarwal et B. Lax, "Phase matching by periodic variation of nonlinear coefficients", *J. Appl. Phys.* 44, No. 7, pp. 3180–3181 (1973).
- [109] <http://fb6www.uni-paderborn.de/ag/ag-sol/qpm/qpmatch.htm>,
- [110] N. Uesugi et T. Kimura, "Efficient second-harmonic generation in three-dimensional LiNbO<sub>3</sub> optical waveguide", *Appl. Phys. Lett.* 29, No. 9, pp. 572–574 (1976).
- [111] N. Uesugi, K. Daikoku et K. Kubota, "Electric field tuning of second-harmonic generation in a three-dimensional LiNbO<sub>3</sub> optical waveguide" *Appl. Phys. Lett.* 34, No. 1, pp. 60–62 (1979).
- [112] H. Ito et H. Inaba, "Efficient phase-matched second-harmonic generation method in four-layered optical waveguide structure", *Opt. Lett.* 2, No. 6, pp. 139–141 (1978).
- [113] M. De Micheli, J. Botineau, S. Nevers, P. Sibillot, D. B. Ostrowski et M. Papuchon, "Extension of second-harmonic phase-matching range in lithium niobate guides", *Opt. Lett.* 8, No. 2, pp. 116–118 (1983).

## REFERENCES

---

- [114] H. Itoh, K. Hotta, H. Takara et K. Sasaki, "Frequency doubling of a Nd:YAG laser by a MNA single crystal thin film on a slab-type optical glass waveguide", *Appl. Opt.* 25, No. 9, pp. 1491–1494 (1986).
- [115] B. F. Levin, C. G. Bethea et R. A. Logan, "Phase-matched second-harmonic generation in a liquid-filled waveguide", *Appl. Phys. Lett.* 26, No. 7, pp. 375–377 (1976).
- [116] Y. Chen, M. Kamath, A. Jain, J. Kumar et S. Tripathy, "Cerenkov type phase-matched second harmonic generation in polymeric channel waveguides", *Opt. Comm.* 101, pp. 231–234 (1993).
- [117] J. P. van der Ziel, M. Ilegems, P. W. Foy et R. M. Mikulyak, "Phase-matched second harmonic generation in a periodic GaAs waveguide", *Appl. Phys. Lett.* 29, No. 12, pp. 775–777 (1976).
- [118] J. Webjorn, F. Laurell et G. Arvidsson, "Blue light generation by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide", *IEEE Photon. Technol. Lett.* 1, No. 10, pp. 316–318 (1989).
- [119] E. J. Lim, M. M. Fejer, R. L. Byer et W. J. Kozlovsky, "Blue light generation by frequency doubling in periodically poled lithium niobate channel waveguide", *Electron. Lett.* 25, No. 11, pp. 731–732 (1989).
- [120] C. J. van der Poel, J. D. Bierlein, J. B. Brown et S. Colak, "Efficient type I blue second-harmonic generation in periodically segmented KTiOPO<sub>4</sub> waveguides", *Appl. Phys. Lett.* 57, No. 20, pp. 2074–2076 (1990).
- [121] S. Umegaki, S. Yabumoto et S. Tanaka, "Noncollinearly phase-matched second-harmonic generation in LiIO<sub>3</sub>", *Appl. Phys. Lett.* 21, No. 8, pp. 400–402 (1972).
- [122] Y. Shuto, H. Takara, M. Amano et T. Kaino, "Noncollinearly phase-matched second-harmonic generation in stilbene-dye-attached polymer thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, No. 12, pp. 2508–2512 (1989).
- [123] B. U. Chen, C. C. Ghizoni et C. L. Tang, "Phase-matched second-harmonic generation in solid thin films using modulation of the nonlinear susceptibilities", *Appl. Phys. Lett.* 28, No. 11, pp. 651–653 (1976).
- [124] T. Taniuchi et K. Yamamoto, "Second harmonic generation with GaAs laser diode in proton-exchanged LiNbO<sub>3</sub> waveguides", dans *Tech. Dig. 12<sup>th</sup> Europ. Conf. Opt. Comm.*, pp. 171–174, Barcelone, Espagne (septembre 1986).
- [125] G. Khanarian, M. A. Mortazavi et A. J. East, "Phase-matched second-harmonic generation from free-standing periodically stacked polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 63, No. 11, pp. 1462–1464 (1993).
- [126] V. Taggi, F. Michelotti et M. Bertolotti, G. Petrocco et V. Foglietti, A. Donval, E. Toussaere et J. Zyss, "Domain inversion by pulse poling in polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 72, No. 22, pp. 2794–2796 (1998).
- [127] V. M. Churikov, M. F. Hung et C. C. Hsu, "Real-time monitoring of all-optical poling of azo-dye polymer thin film", *Opt. Lett.* 25, No. 13, pp. 960–962 (2000).
- [128] T. J. Driscoll et N. M. Lawandy, "Optically encoded second-harmonic generation in bulk silica based glasses", *J. Opt. Soc. Am.* 11, No. 2, pp. 355–371 (1994).
- [129] B. P. Antonyuk, "All-optical poling of glasses", *Opt. Comm.* 181, pp. 191–195 (2000).
- [130] B. P. Antonyuk, N. N. Novikova, N. V. Didenko, O. A. Aktsipetrov, "All optical poling and second harmonic generation in glasses: theory and experiment", *Phys. Lett. A.* 287, pp. 161–168 (2001).
- [131] R. Loucif-Saibi, K. Nakatani, J. A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, "Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one-doped and -functionalized poly(methyl methacrylate) films", *Chemistry of Materials* 5, pp. 229–236 (1993).

## REFERENCES

---

- [132] H. Rau dans J. F. Rabek (ed.), "Photoisomerization of azobenzenes" dans "Photochemistry and photophysics", CRC Press Inc., Boca Raton, Vol.2, Chap. 4 (1989).
- [133] I. M. Hodge, "Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 4. Comparison of five polymers", *Macromol.* 16, pp. 898–902 (1983).
- [134] G. Xu, J. Si, X. Liu, Q. G. Yang, P. Ye, Z. Li, Y. Shen, "Comparison of the temperature dependence of optical poling between guest–host and side–chain polymer films", *J. Appl. Phys.* 85, pp. 681–685 (1999).
- [135] D. Gargiulo, N. Ikemoto, J. Odingo, N. Bozhkova, "CD exciton chirality method: Schiff base and cyanine dye–type chromophores for primary amino groups", *J. Am. Chem. Soc.* 116, No. 9, pp. 3760– (1994).
- [136] S. Makhseed, N. B. McKeown, "Novel spiro–polymers with enhanced solubility", *Chem. Comm.* 3, pp. 255–256 (1999).
- [137] G. Lemercier, M. Alexandre, J.–C. Mulatier et C. Andraud, "Synthesis of a pentaerythritol derivative bearing azo functions", soumis au Journal of Chemical Research, communication privée (2003).
- [138] C. Lambert, E. Schmaelzlin, K. Meerholz, C. Braeuchle, "Synthesis and nonlinear optical properties of three–dimensional phosphonium ion chromophores", *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Allemagne)* 4, No. 3, pp. 512–521 (1998).
- [139] A. Apostoluk, B. Sahraoui, G. Gadret, C. Fiorini, P. Raimond, K.–S. Lee, C. Andraud, G. Lemercier, M. Alexandre, J.–C. Mulatier, J.–M. Nunzi, "Real–Time Monitoring of The All–Optical Poling in Polymers", dans *Organic Photonic Materials and Devices, Proceedings of the SPIE – International Society of Optical Engineering*, 21<sup>st</sup> January 2002, B. Kippelen, D. D. Bradley (eds.), pp. 162–169 (2002).
- [140] N. Sertova, I. Petkov, C. Fiorini, P. Raimond et J.–M. Nunzi, "Photoinduced surface relief grating formation in polymers doped with bis–azodyes", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 374, pp. 77–84 (2002).
- [141] D. B. Hall, A. Dhinojwala, J. M. Torkelson, "Translation–rotation paradox for diffusion in glass–forming polymers; the role of the temperature dependence of the relaxation time distribution", *Phys. Rev. Lett.* 79, No. 1, pp. 103–106 (1997).
- [142] P. Lefin, C. Fiorini, J. M. Nunzi, "Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo–dyes", *Opt. Mat.* 9, pp.323–328 (1998).
- [143] R. Hierle, A. Donval, E. Toussaere, J. Zyss, "Polarization insensitive electro–optic polymer modulator", *Journal of Applied Physics* 87, No. 7, pp. 3258–3262 (2000).
- [144] A. Donval, E. Toussaere, R. Hierle, J. Zyss, "Polymer based polarization insensitive amplitude modulator: conception, technology and demonstration", *Synthetic Metals* 115, No. 1–3, pp. 21–27 (2000).
- [145] G. R. Möhlmann, "Developments of optically nonlinear polymers and devices", *Synth. Met.* 37, pp. 207–221 (1990).
- [146] H. Saadeh, A. Gharavi, D. Yu, L. Yu, "Polyimides with a diazo chromophore exhibiting high thermal stability and large electrooptic coefficients", *Macromol.* 30, No. 18, pp. 5403–5407 (1997).
- [147] P.–H. Sung, T.–F. Hsu, "Thermal stability of NLO sol–gel networks with reactive chromophores", *Polymer* 39, No. 6/7, pp. 1453–1459 (1998).
- [148] S.–J. Kang, H.–J. Lee, K. K. Hwan, J. T. Park, "Synthesis and optical properties of novel side chain NLO organic/inorganic polymers via sol–gel process", *Polymer Bulletin* 35, No. 5, pp. 599 (1995).
- [149] C. E. Masse, J. L. Conroy, M. Cazeca, X. L. Jiang, D. J. Sandman, J. Kumar, S. K. Tripathy, "Second–order nonlinear optical properties of a photocrosslinkable epoxy–based polymer", *Journal of Applied Polymer Science* 60, pp. 513–518 (1996).

## REFERENCES

---

- [150] D. Bosc, B. Boutevin, D. Granier–Azema, A. Rousseau, “Novel nonlinear optical polymers with crosslinkable functional groups”, *Polymer Bulletin* 29, pp. 289–293 (1992).
- [151] B. K. Mandal, J. Kumar, J.–C. Huang, S. Tripathy, “Novel photo–crosslinked nonlinear optical polymers”, *Macromol. Chem. Rapid. Comm.* 12, No. 1, pp. 63–68 (1991).
- [152] B. K. Mandal, Y. M. Chen, J. Y. Lee, J. Kumar, S. Tripathy, “Crosslinked stable second order nonlinear optical polymer by photochemical reaction”, *Appl. Phys. Lett.* 58, No.22, pp. 2459–2460 (1991).
- [153] C. Xu, B. Wu, O. Todorova, L. R. Dalton, “Stabilization of the dipole alignment of poled nonlinear optical polymers by ultrastructure synthesis”, *Macromol.* 2, No.20, pp. 5303–5309 (1993).
- [154] J. A. F. Boogers, P. T. A. Klaase, J. J. De Vlieger, A. H. A. Tinnemans, “Cross–linked polymer materials for nonlinear optics. 2. Polyurethanes bearing azobenzene dyes”, *Macromol.* 27, No. 1, pp. 205–209 (1994).
- [155] H. Tang, G. Cao, J.–M. Taboada, R. T. Chen, “Improved optical quality of crosslinkable nonlinear polymer waveguides by anchoring the diffusive small molecules”, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics* 35, No. 14, pp.2385–2389 (1997).
- [156] Y. S. Ra, S. S. H. Mao, B. Wu, L. Guo, L. R. Dalton, A. Chenet, W. H. Steier “Thermoset second–order NLO materials from a trifunctionalized chromophore”, *Polym. Prep.* 38, No. 1, pp. 926–927 (1997).
- [157] Brevet CNET numéro 9310572.
- [158] J. Liang, R. Levenson, C. Rossier, E. Toussaere et J. Zyss, A. Rousseau, B. Boutevin, F. Foll, D. Bosc, “Thermally stable cross–linked polymers for electro–optic applications”, *Journal de Physique III*, No. 4, pp. 2441–2450 (1994).
- [159] F. Michelotti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang et J. Zyss, “Real–time pole and probe assesment of orientational processes in electro–optic polymers”, *Appl. Phys. Lett.* 67, No. 19, pp. 2765–2767 (1995).
- [160] S. Yilmaz, W. Wirges, S. Bauer–Gogonea, S. Bauer et R. Gerhard–Mulhaupt, F. Michelotti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang et J. Zyss, “Dielectric, pyroelectric, and electro–optic monitoring of the cross–linking process and photoinduced poling of Red Acid Magly”, *Appl. Phys. Lett.* 70, No. 5, pp. 568–570 (1997).
- [161] F. Michelotti, E. Toussaere, “Poling and relaxation dynamics of side–chain and crosslinkable copolymers”, *Opt. Mat.* 9, pp. 299–306 (1998).
- [162] D. Bosc, F. Foll, B. Boutevin, A. Rousseau, “Synthesis of a novel difunctional NLO azo–dye chromophore and characterizations of crosslinkable copolymers with stable electrooptic properties”, *Journal of Applied Polymer Science* 74, No. 4, pp. 974–982 (1999).
- [163] A. Apostoluk, V. Boucher, R. Seveno, C. Fiorini, B. Sahraoui, J.–M. Nunzi, “Structural and dynamic studies of the polar orientation induced by Corona poling and all–optical poling in crosslinkable polymer thin films” dans *Organic Nanophotonics, II. Mathematics, Physics and Chemistry – vol. 100*, F. Charra, F. Kajzar, V. Agranovich (eds.), NATO Science Series, pp. 355–366, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays Bas (2003).
- [164] V. Boucher, J. Cardin, D. Leduc, R. Seveno, R. Le Ny, H. Gundel, C. Boisrobert, S. Legoupy, F. Legros, F. Huet, V. Montembault, L. Fontaine, F. Odobel, J. P. Pradere, D. Bosc, A. Goulet Et J. Y. Mevellec, “First synthesis and characterizations of polymers for nonlinear optical applications”, *Proc. SPIE* vol. 5122, *Advanced Optical Materials*, pp. 209–212 (2003).
- [165] J. P. Buisson, J. Y. Mevellec, S. Zeraoui, S. Lefrant, “Comparative study of the vibrational properties of polymers with phenyl ring”, *Synth. Met.* 41, No. 1–2, pp. 287–290 (1991).
- [166] J. Y. Mevellec, S. Quillard, M. I. Boyer, J. P. Buisson, “Structural effects on the vibrational behaviour of *N,N*–Diphenyl–1,4–phenylenediamine”, *J. Raman Spectrosc.* 32, No. 8, pp. 701–709 (2001).

- [167] L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", London (Methuen & Co. Ltd., New York (John Wiley & Sons, Inc.), Grande Bretagne (1966).
- [168] J. G. Victor et J. M. Torkelson, "On measuring the distribution of local free volume in glassy polymers by photochromic and fluorescence techniques", *Macromol.* 20, No. 9, pp. 2241–2250 (1987).
- [169] P. Strohriegl et J. V. Grazulevicius dans "Handbook of organic conductive molecules and polymers", H. S. Nalwa (ed.) vol. 1, p. 553, Wiley, Chichester (1997).
- [170] J.-M. Pearson et M. Stolka, "Poly(N-vinylcarbazole) polymer monographs", vol. 6, Gordon and Breach, New York (1985).
- [171] Y. Zhang, R. Burzynski, S. Ghosal et M. K. Casstevens, "Photorefractive polymers and composites", *Adv. Mater.* 8, No. 2, pp. 111–124 (1996).
- [172] E. Hendrickx, J. F. Wang, J. L. Maldonado, B. L. Volodin, Sandalphon, E. A. Mash, A. Persoons, B. Kippelen, and N. Peyghambarian, "Synthesis and characterization of highly efficient photorefractive polymer composites with long phase stability", *Macromol.* 31, No.3, pp. 734–739 (1998).
- [173] Y. Shirota, "Organic materials for electronic and optoelectronic devices", *J. Mater. Chem.* 10, pp. 1–25 (2000).
- [174] C. J. Brabec, H. Johansson, F. Padinger, H. Neugebauer, J. C. Hummelen et N. S. Sariciftci, "Photoinduced FT-IR spectroscopy and CW-photocurrent measurements of conjugated polymers and fullerenes blended into a conventional polymer matrix", *Solar Energy Mater. Solar Cells* 61, No. 1, pp. 19–33 (2000).
- [175] G. E. Johnson, K. M. McGrane et M. Stolka, "Electroluminescence from single layer molecularly doped polymer films", *Pure Appl. Chem.* 67, No. 1, pp. 175–182 (1995).
- [176] I. F. Perepichka dans "Multiphoton and light driven multielectron processes in organics: materials, phenomena, applications", NATO Science Series 3, High Technology, vol. 79, F. Kajzar et M. V. Agranovich (eds.), p. 371, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000).
- [177] M. Matsui, K. Shibata, H. Muramatsu, H. Nakazumi, "N-(2,4,7-Trinitrofluorenylidene)anilines – new electron transport materials in positive charge electrophotography", *J. Mater. Chem.* 6, No. 7, pp. 1113–1118 (1996).
- [178] P. K. Rastogi (ed.), "Holographic interferometry: principles, methods", Series in Optical Science, vol. 68, Springer, Berlin (1994).
- [179] D. D. Mysyk, I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, M. R. Bryce, A. F. Popov, L. M. Goldenberg et A. J. Moore, "Electron acceptors of the fluorene series. 9. Derivatives of 9-(1,2-dithiol-3-ylidene)-, 9-(1,3-dithiol-2-ylidene)-, and 9-(1,2-selenathiol-2-ylidene)-fluorenes: synthesis, intramolecular charge transfer, and redox properties", *The J. Org. Chem.* 64, No. 19, pp. 6937–6950 (1999).
- [180] A. J. Moore, A. Chesney, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. F. Kelly, J. A. K. Howard, I. F. Perepichka, D. I. Perepichka, G. Meshulam, G. Berkovic, Z. Kotler, R. Mazor et V. Khodorkovsky, "Synthesis, structures and nonlinear optical properties of novel D-p-A chromophores: intramolecular charge transfer from 1,3-dithiole or ferrocene moieties to polynitrofluorene or dicyanomethylene moieties through conjugated linkers", *Eur. J. Org. Chem.*, pp. 2671–2687 (2001).
- [181] D. I. Perepichka, I. F. Perepichka, M. R. Bryce, N. I. Sokolov et A. J. Moore, " $\pi$ -extended nitrofluorene-1,3-dithiole chromophore: enhancing the photoresponse of holographic materials through the balance of the intramolecular charge transfer and electron affinity", *J. Mater. Chem.* 11, pp. 1772–1774 (2001).
- [182] A. Szöke, V. Daneu, J. Goldhar, N. A. Kurnit, "Bistable optical element and its applications", *Appl. Phys. Lett.* 15, pp. 376–378 (1969).
- [183] H. Jeramineck, J. Y. Pomerleau, R. Tremblay, C. Delisle, "An integrated acousto-optic bistable device", *Opt. Comm.* 51, pp. 6–10 (1984).

## REFERENCES

---

- [184] H. M. Gibbs, S. L. McCall, T. N. C. Venkatesan, "Differential gain and bistability using a sodium-filled Fabry-Perot interferometer", *Phys. Rev. Lett.* 36, No. 19, pp. 1135-1138 (1976).
- [185] P. W. Smith, E. H. Turner, "A bistable Fabry-Perot resonator", *Appl. Phys. Lett.* 30, No. 6, pp. 280-281 (1977).
- [186] Chun-Fei Li, Jia-Rong Ji, "Demonstration of optical bistability using Michelson interferometer", *IEEE J. Quantum Electron.* vol. QE-17, pp. 1317-1320 (1981).
- [187] R. Bonifacio, L. A. Lugiato, "Optical bistability and cooperative effects in resonance fluorescence", *Phys. Rev.* 18, No. 3, pp. 1129-1144 (1978).
- [188] G. P. Agrawal, C. Flytzanis, "Two-photon double-beam optical bistability", *Phys. Rev. Lett.* 44, No. 16, pp. 1058-1061 (1980).
- [189] D. A. B. Miller, S. D. Smith, C. T. Seaton, "Optical bistability in semi-conductors", *IEEE J. Quantum Electron.* vol. QE-14, pp. 312-317 (1981).
- [190] D. A. B. Miller, "Refractive Fabry-Perot bistability with linear absorption: theory of operation and cavity optimization", *IEEE J. Quantum Electr.*, Vol. QE-17, pp. 306-311 (1981).
- [191] E. Garmire, J. H. Marburger, S. D. Allen, "Incoherent mirrorless bistable optical devices", *Appl. Phys. Lett.* 32, No. 5, pp. 320-321 (1978).
- [192] P. W. Smith, J. P. Hermann, W. J. Tomlinson, P. J. Maloney, "Optical bistability at a nonlinear interface", *Appl. Phys. Lett.* 35, No. 11, pp. 846-848 (1979).
- [193] P. W. Smith, J. P. Hermann, W. J. Tomlinson, P. J. Maloney, "Experimental studies of a non-linear interface", *IEEE J. Quantum Electron.* vol. QE-17, pp. 340-347 (1981).
- [194] H. Porte, J. P. Goedgebuer, "Bistability in wavelength using an electro-optically tuned dye laser", *Opt. Com.* 51, pp. 331-336 (1984).
- [195] Maurice Françon, "Bistabilité optique", chapitre 2, pp. 31-48, dans "Thèmes actuels en optique", *Physique fondamentale et appliquée*, éditions Masson, Paris (1986).
- [196] P. Rochon, E. Batalla and A. Natansohn, "Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 66, No. 2, pp. 136-138 (1995).
- [197] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, "Laserinduced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 66, No. 10, pp. 1166-1168 (1995).
- [198] S. Hvilsted, F. Andruzzi, C. Kulinna, H. W. Siesler and P. S. Ramajunam, "Novel side-chain liquid crystalline polyester architecture for reversible optical storage", *Macromol.* 28, No.7, pp. 2712-2183 (1995).
- [199] N. C. R. Holme, L. Nikolova, P. S. Ramanujam and S. Hvilsted, "An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester", *Appl. Phys. Lett.* 70, No. 12, pp. 1518-1520 (1997).
- [200] B. Darracq, F. Chaput, K. Lahlil, Y. Lévy and J. P. Boilot, "Photoinscription of surface relief gratings on azo-hybrid gels", *Adv. Mat.* 10, No. 14, pp. 1133-1136 (1998).
- [201] C. J. Barrett, A. Natansohn and P. Rochon, "Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films", *J. Phys. Chem.* 100, No. 21, pp. 8836-8842 (1996).
- [202] D. Y. Kim, L. Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S. K. Tripathy, "Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films", *Macromol.* 28, No. 26, pp. 8835-8839 (1995).
- [203] C. J. Barrett, P. L. Rochon, A. L. Natansohn, "Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers", *J. Chem. Phys.* 109, No. 4, pp. 1505-1516 (1998).
- [204] C. Fiorini, N. Prudhomme, A. C. Etilé, P. Lefin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, "All-optical manipulation of azo-dye molecules", *Macromol. Symp.* 137, pp. 105-113 (1996).

## REFERENCES

---

- [205] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. Williams, S. K. Tripathy, "Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 73, No. 13, pp. 1817–1819 (1998).
- [206] S. Bian, J. M. Williams, D. Y. Kim, L. Li, S. Balasubramanian, J. Kumar, S. Tripathy, "Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films", *J. Appl. Phys.* 86, No. 8, pp. 4498–44508 (1999).
- [207] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, "Polarization dependent recordings of surface relief gratings in azobenzene containing polymer films", *Appl. Phys. Lett.* 68, No.19, pp. 2618–2620 (1996).
- [208] A. Natansohn et P. Rochon, "Photoinduced motions in azobenzene-based polymers", *Photoreactive organic thin films*, Z. Sekkat et W. Knoll (eds.), Academic Press, San Diego, CA, chapitre XIII, pp. 399–427 (2002).
- [209] K. Sumaru, T. Yamanaka, T. Fukuda, H. Matsuda, "Photoinduced surface relief gratings on azopolymer films: analysis by a fluid mechanics model", *Appl. Phys. Lett.* 75, No. 13, pp. 1878–1880 (1999).
- [210] K. Sumaru, T. Fukuda, T. Kimura, H. Matsuda, T. Yamanaka, "Photoinduced surface relief formation on azopolmyer films: a driving force and formed relief profile", *J. Appl. Phys.* 91, No. 5, pp. 3421–3430 (2002).
- [211] T. Fukuda, K. Sumaru, T. Yamanaka et H. Matsuda, "Photo-induced formation of the surface relief grating on azobenzene polymers: analysis based on the fluid mechanics", *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 345, pp. 263–268 (2000).
- [212] J. Kumar, L. Li, X. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee et S. K. Tripathy, "Gradient force: the mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers", *Appl. Phys. Lett.* 72, No. 17, pp. 2096–2098 (1998).
- [213] O. N. Oliveira, Jr., L. Li, J. Kumar et S. K. Tripathy, "Surface relief gratings on azobenzene containing films", *Photoreactive organic thin films*, Z. Sekkat et W. Knoll (eds.), Academic Press, San Diego, CA, chapitre XIV, pp. 429–486 (2002).
- [214] N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar et S. K. Tripathy, "Surface-initiated mechanism for the formation of relief-gratings on azo-polymer films", *J. Phys. Chem. B* 102, pp. 6064–6070 (1998).
- [215] J. Liu, R. M. A. Azzam, "Infrared quarterwave reflection retarders designed with high spatial frequency dielectric surface relief gratings on a gold substrate at oblique incidence", *Appl. Opt.* 35, No. 28, pp. 5557–5562 (1996).
- [216] R. D. Boyd, J. A. Britten, D. E. Decker, B. W. Shore, B. C. Stuart, M. D. Perry, L. Li, "High efficiency metallic diffraction gratings for laser applications", *Appl. Opt.* 34, No. 10, pp. 1697–1706 (1995).
- [217] P. Kipfer, M. Collischon, H. Haidner, J. Schwinder, "Subwavelength structures and their use in diffractive optics", *Opt. Eng.* 35, No. 3, pp. 726–731 (1996).
- [218] P. S. Ramanujam, M. Pedersen et S. Hvilsted, "Instant holography", *Appl. Phys. Lett.* 74, No. 21, pp. 3227–3229 (1999).
- [219] N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. P. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar et S. K. Tripathy, "Surface relief structures on azo polymer films", *J. Materials Chem.* 9, No. 9, pp. 1941–1955 (1999).
- [220] X. T. Li, A. Natansohn et P. Rochon, "Photoinduced liquid crystal alignment based on a surface relief grating in an assembled cell", *Appl. Phys. Lett.* 74, No. 25, pp. 3791–3793 (1999).
- [221] X. T. Li, A. Natansohn, S. Kobayashi et P. Rochon, "An optically controlled liquid crystal device using azopolymer films", *IEEE J. Quantum Elec.* 36, No. 7, pp. 824–827 (2000).

## REFERENCES

---

- [222] A. Apostoluk, J.-M. Nunzi et C. Fiorini-Debuisschert, “Photo-induction of surface relief gratings during all-optical poling of polymer films”, accepté pour publication dans *Opt. Lett.*
- [223] D. Y. Kim, T. S. Lee, X. Wang, X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, “Photofabrication of surface relief gratings on azobenzene polymer films” dans *Photosensitive Optical Materials and Devices*, M. P. Andrews (ed.), Proc. SPIE, vol. 2998, pp. 195–204 (1997).
- [224] K. Munakata, K. Harada, N. Yoshikawa, M. Itoh, S. Umegaki, et T. Yatagai, “Direct fabrication methods of surface relief electro-optic gratings in azo-polymer films”, *Optical Review* 6, pp. 518–521 (1999).
- [225] Y. Che, O. Sugihara, C. Egami, H. Fujimura, Y. Kawata, N. Okamoto, M. Tsuchimori et O. Watanabe, “Fabrication of surface relief grating with second-order nonlinearity using urethane-urea copolymer film”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, No. 1–11, pp. 6316–6320 (1999).
- [226] C. Egami, Y. Kawata, Y. Aoshima, S. Alasfar, O. Sugihara, H. Fujimura et N. Okamoto, “Two-stage optical data storage in azo polymers”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, No. 1–3B, pp. 1558–1561 (2000).
- [227] Y. Che, O. Sugihara, H. Fujimura, N. Okamoto, C. Egami, Y. Kawata, M. Tsuchimori, O. Watanabe, “Stable surface relief grating with second-order nonlinearity on urethane-urea copolymer film”, *Opt. Mat.* 21, pp. 79–82 (2002).
- [228] K. Petritsch, “Organic solar cell architectures”, thèse, Cambridge et Gratz Université de Cambridge, Royaume Uni et Technische Universität de Gratz, Austria (2000).
- [229] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), “Second assessment Report – Climate Change 1995” (1995), site web: [www.metogov.uk](http://www.metogov.uk).
- [230] Electricité de France, “Bilan 2002 de nos Indicateurs Environnementaux”, juin 2003.
- [231] S. E. Shaheen, R. Radspinner, N. Peyghambarian, N. et G. E. Jabbour, “Fabrication of bulk heterojunction plastic solar cells by screen printing”, *Appl. Phys. Lett.* 79, No. 18, pp. 2996–2998 (2001).
- [232] S. E. Shaheen C. J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, “2,5% efficient organic plastic solar cells”, *Appl. Phys. Lett.* 78, No. 6, pp. 841–843 (2001).
- [233] J.-M. Nunzi, L. Sicot, C. Sentein et C. Fiorini, “Orientation-induced molecular rectification in polymer films: improving the efficiency of polymer photovoltaic cells”, Proc. SPIE, *Organic photonic materials and devices, Polymer Photonic Devices*, vol. 3281, B. Kippelen et D. D. Bradley (eds.), pp. 138–146 (1998).
- [234] C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, J.-M. Nunzi, P. Raimond, L. Sicot, “Poling induced improvement of organic polymer device efficiency”, *Synth. Met.* 102, No. 1–3, pp. 989–990 (1999).
- [235] S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon et F. Garnier, “Electrochemically grown polythiophene and poly(3-methylthiophene) organic photovoltaic cells”, *Thin Solid Films* 111, No. 2, pp. 93–103 (1984).
- [236] J.-M. Nunzi, “Organic photovoltaic materials and devices”, *C. R. Acad. Sci. Paris* 3, No. 4, pp. 523–542 (2002).
- [237] C. Sentein, C. Fiorini, A. Lorin, P. Raimond, L. Sicot, J.-M. Nunzi, “Orientation-induced molecular rectification in polymer films: improving organic-semiconductor device efficiency”, *Organic Photonic Materials and Devices*, B. Kippelen (ed.), Proc. SPIE vol. 3623, pp. 80–89 (1999).
- [238] G. Chartier, “Manuel d’optique”, Editions Hermes, Paris, pp. 435 et 450 (1997).

## *REFERENCES*

---

# **Annexes**



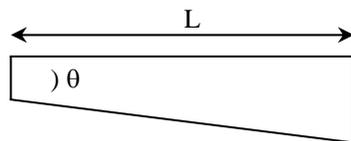
## Annexe I

## Détails des calculs théoriques

## I. Expérience de polarisation tout-optique: calcul du déphasage introduit par le prisme wedge de BK7, relation entre translation du prisme et l'accord de phase

L'accord de phase entre les deux faisceaux d'écriture colinéaires se fait par l'intermédiaire du prisme wedge en BK7. La dispersion de la lame entraîne une différence d'indice  $\Delta n = n_{\omega} - n_{2\omega}$ . Les vitesses des deux ondes parcourant cette lame ne sont donc pas les mêmes ainsi en jouant sur la distance parcourue on ajuste la phase réciproque.

La géométrie du prisme wedge utilisé est la suivante :



$$L = 15 \text{ mm}$$

$$\theta = 2^\circ$$

$$\Delta n \approx 1,2 \times 10^{-2} \text{ (catalogue Schott)}$$

L'angle de la lame étant faible on peut faire l'approximation :  $\tan \theta \approx \theta = h / L$

Le déphasage entre les deux ondes  $\omega$  et  $2\omega$  est donnée par la relation :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi \times \Delta n \times h}{\lambda_{2\omega}}$$

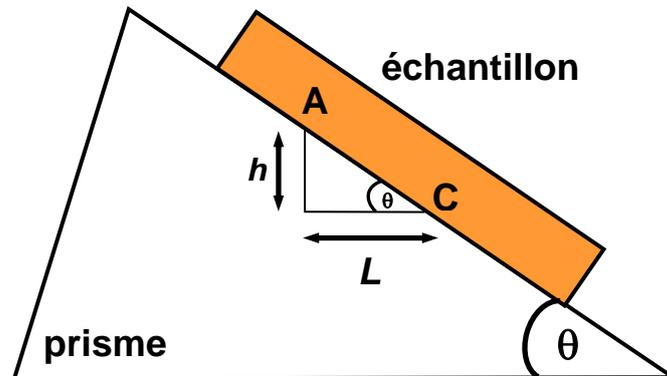
$$\frac{\Delta\varphi}{L} = \frac{2\pi \times \Delta n \times \theta}{\lambda_{2\omega}}$$

$$\boxed{\frac{\Delta\varphi}{L} = 1,31\pi / \text{mm}}$$

On trouve alors qu'une translation de  $1\mu\text{m}$  correspond à un déphasage de  $0,2358^\circ$ , alors un déplacement de la lame de BK7 de **1,526mm** correspond à un déphasage de  $2\pi$ .

Les deux ondes d'écritures  $\omega$  et  $2\omega$  sont donc en phase à chaque fois que le prisme wedge subit une translation transversale de 1,526mm.

## II. Calcul du nombre d'oscillations du champ résultant de la superposition des faisceaux d'écriture à l'interface prisme-échantillon



$$\theta = 21,6^\circ$$

L : diamètre du faisceau laser incident,  $L \approx 3\text{mm}$

$\Delta n \approx 1,2 \times 10^{-2}$  (catalogue Schott)

De même que pour le prisme wedge, l'accord de phase entre les ondes  $\omega$  et  $2\omega$  dans le prisme est donné par la relation:

$$\frac{\Delta\varphi}{L} = \frac{2\pi \times \Delta n \times L \times \tan\theta}{\lambda_{2\omega}}$$

$$\boxed{\frac{\Delta\varphi}{L} = 17,86\pi / \text{mm}}$$

On peut donc considérer qu'il y a environ 18 alternances (positives ou négatives) du champ résultant de la superposition des deux ondes d'écriture à l'interface prisme-échantillon.

## Annexe II

### Formules de Kramers-Krönig

Les indices de réfraction du polymère, dans sa bande d'absorption, sont déterminés à partir des formules de Kramers-Krönig.

Soit  $P$  la polarisation induite dans un milieu soumis à l'interaction avec un champ électrique  $E$ . Si ce champ varie dans le temps, il en est de même de la polarisation. Un champ électrique défini par  $\bar{E}e^{j\omega t}$  (champ sinusoïdal) entraîne en réponse une modulation temporelle sinusoïdale de la polarisation induite  $\bar{P}$  :

$$\bar{P}e^{j\omega t} = \chi(\omega)\bar{E}e^{j\omega t} = [\chi'(\omega) - j\chi''(\omega)]\bar{E}e^{j\omega t} \quad (\text{II.1})$$

Suite à l'excitation du matériau par un champ pouvant être décrit mathématiquement par une fonction possédant une variation temporelle quelconque, on applique les transformations de Fourier (TF) à la formule (II.1).

Si l'excitation est une impulsion de Dirac, on peut alors écrire :

$$E(t) = E_0\delta(t) = \frac{E_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{j\omega t} d\omega \quad (\text{II.2})$$

$$P(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(\omega)e^{j\omega t} d\omega = \varepsilon_0 E_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\omega)e^{j\omega t} d\omega \quad (\text{II.3})$$

L'équation (II.3) indique que  $\chi(\omega)$  est la Transformée de Fourier inverse de la réponse temporelle à une impulsion de Dirac. Comme la cause se produit avant l'effet,  $P(t)$  est nulle pour tout  $t < 0$ .

Il est alors raisonnable de limiter les intégrales définissant la transformée de Fourier à l'intervalle  $[0; \infty]$ :

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} P(t)e^{-j\omega t} dt = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_0^{+\infty} P(t)e^{-j\omega t} dt \quad (\text{II.4})$$

On démontre que la relation (II.4) implique que les parties réelles et imaginaires de la fonction  $\chi(\omega)$  sont transformées de Hilbert l'une de l'autre, et qu'elles sont données par les formules de Kramers-Krönig. Les fonctions qui satisfont les relations de Kramers-Krönig possèdent les propriétés suivantes [238]:

- ses pôles se trouvent tous au-dessus de l'axe des réels,
- $\chi(\omega) \rightarrow 0$  quand  $\omega \rightarrow \infty$ ,
- $\chi'(\omega)$  est une fonction paire et  $\chi''(\omega)$  est impaire de la variable réelle  $\omega$
- $\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} PP \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \chi''(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'$  et  $\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} PP \int_0^{+\infty} \frac{\chi'(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'$  (II.5)

Alors,  $n(\omega) = 1 + \chi'(\omega)$  et  $k(\omega) = \chi''(\omega)$  où  $n(\omega)$  et  $k(\omega)$  sont respectivement les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction à la fréquence angulaire  $\omega$ .

Afin de calculer les valeurs des intégrales des formules (II.5), il est nécessaire de considérer les parties principales de Cauchy (PP). On utilise ces formules (II.5) pour déduire la variation de  $n$  par rapport à sa valeur hors absorption  $n_0$ . Cependant, il n'est pas nécessaire de connaître tout le spectre d'absorption (de 0 à l'infini) pour obtenir la variation de l'indice de réfraction dans la région des longueurs d'ondes qui nous intéresse (usuellement entre 300 nm et 1100 nm).

## Annexe III

### Simulation numérique des paramètres moléculaires $\mu$ , $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$

Les optimisations de géométrie moléculaire ont été réalisées en utilisant la paramétrisation PM3 dans le logiciel MOPAC, qui a été conçue pour calculer les énergies de création des molécules, et qui donne des résultats assez fiables quant à la géométrie de ces dernières. Les calculs des observables moléculaires tels que  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été menés sur des géométries MOPAC, les calculs sont effectués pour des molécules isolées. Ce logiciel est basé sur des méthodes self consistantes de type Hartree-Fock, et utilise des hamiltoniens paramétrés dits semi-empiriques.

Les observables qui nous intéressent sont les suivantes:

1. Le moment dipolaire de l'état fondamental  $\mu$ ,
2. La polarisabilité statique moléculaire  $\alpha$ ,
3. L'hyperpolarisabilité statique moléculaire  $\beta$ ,
4. La deuxième hyperpolarisabilité statique  $\gamma$ .

Le logiciel MOPAC utilise la méthode dite des "champs finis", qui consiste à ajouter numériquement l'effet d'un champ électrique uniforme à l'hamiltonien de la molécule, et à extraire les observables en calculant des dérivées successives de l'énergie moléculaire totale.

