



HAL
open science

Effets propagatifs d'impulsions lumineuses femtosecondes dans des tunnels optiques

Benjamin Thomas

► **To cite this version:**

Benjamin Thomas. Effets propagatifs d'impulsions lumineuses femtosecondes dans des tunnels optiques. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, 2002. Français. NNT: . tel-00003643

HAL Id: tel-00003643

<https://theses.hal.science/tel-00003643>

Submitted on 24 Oct 2003

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.

Université Louis Pasteur – Strasbourg I
U.F.R. de Sciences Physiques

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Strasbourg I

Discipline : **Optique non-linéaire**

Présentée et soutenue publiquement

par

M. Benjamin THOMAS

Le jeudi 7 mars 2002

À l'Auditorium de l'IPCMS

Effets propagatifs d'impulsions lumineuses femtosecondes dans des tunnels optiques

Le cas des opales artificielles inverses de silice

Le cas de l'évaporation quantique

Directeur de Thèse : M. Charles HIRLIMANN
Directeur de Recherche au CNRS
Laboratoire : Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Groupe d'Optique Non-Linéaire et d'Optoélectronique

JURY

M.	Claude FROEHLY	, Président du Jury
M ^{me}	Nicole PARAIRE	, Rapporteur externe
M.	Laurent SARGER	, Rapporteur externe
M.	Joël FONTAINE	, Rapporteur interne
M.	Bernd HÖNERLAGE	, Membre invité
M.	Jean-Luc REHSPRINGER	, Membre invité
M.	Charles HIRLIMANN	, Examineur

Université Louis Pasteur – Strasbourg I
U.F.R. de Sciences Physiques

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Strasbourg I
Discipline : Optique non-linéaire
Présentée et soutenue publiquement

par

M. Benjamin THOMAS

Le jeudi 7 mars 2002

À l'Auditorium de l'IPCMS

Effets propagatifs d'impulsions lumineuses
femtosecondes dans des tunnels optiques

Le cas des opales artificielles inverses de silice
Le cas de l'évaporation quantique

Directeur de Thèse : M. Charles HIRLIMANN
Directeur de Recherche au CNRS
Laboratoire : Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Groupe d'Optique Non-Linéaire et d'Optoélectronique

JURY

M.	Claude FROEHLY	, Président du Jury
M ^{me}	Nicole PARAIRE	, Rapporteur externe
M.	Laurent SARGER	, Rapporteur externe
M.	Joël FONTAINE	, Rapporteur interne
M.	Bernd HÖNERLAGE	, Membre invité
M.	Jean-Luc REHSPRINGER	, Membre invité
M.	Charles HIRLIMANN	, Examineur

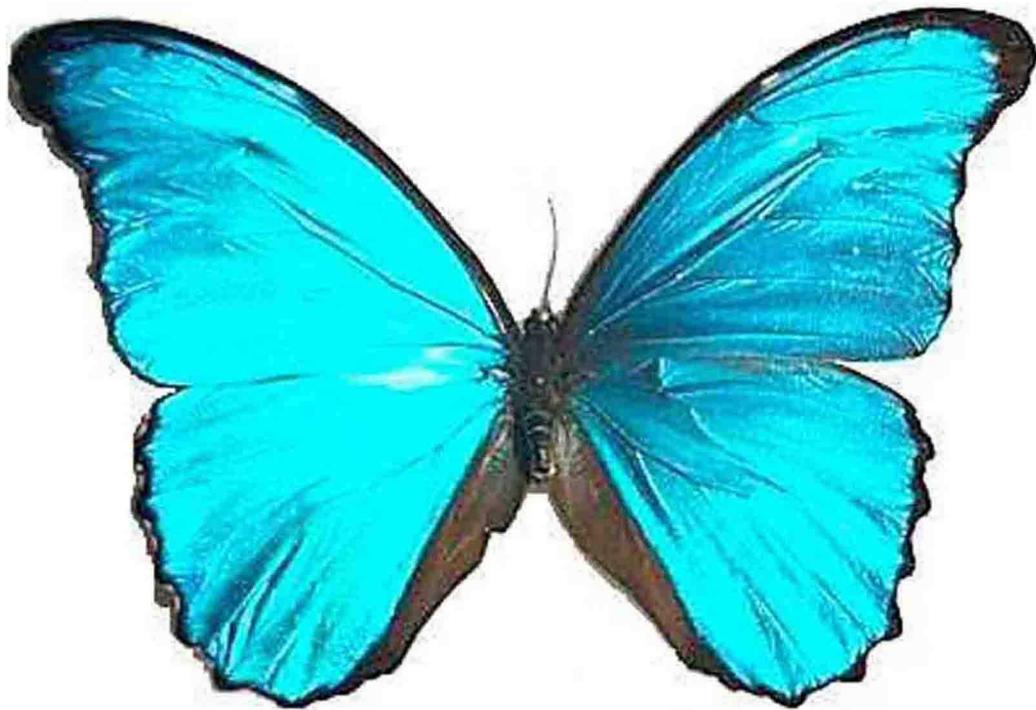


FIGURE 1 – Un exemple d'un matériau photonique dans la nature illustré par les reflets bleus des ailes du papillon *Morpho* d'Amazonie. L'anecdote retiendra que ses ailes furent utilisées par la France au XIX^e siècle pour en extraire une huile qui entraît dans la composition de l'encre des billets afin de lutter contre la contrefaçon. Malheureusement le gouvernement de l'époque employa des condamnés aux travaux forcés près de Cayenne pour capturer certains spécimens de ces lépidoptères. Parmi ces forçats, nombre d'entre eux étaient des faussaires et n'eurent pas de difficulté à déjouer ce projet de lutte contre la falsification des billets...

Remerciements

VOICI venu le temps des rires et des chants... à la gloire de ceux qui ont participé ou soutenu de (très) près ou de (pas trop) loin ce travail. Ces quelques lignes leur sont donc consacrées. Elles sont aussi destinées à tous ceux qui croient encore que la recherche est un travail d'ermite en retraite, reclus au fond de son bureau tel un ours brun dans sa caverne¹, ou face à des installations bruyantes (c'est hélas vrai pour le laser à colorant), très sophistiquées, bardées de boutons rouges et verts clignotants qui font « bip-bip ». Oui, cela est vrai mais pour une infime minorité de chercheurs qui sont tellement bien cachés que personne ne les a trouvés. Grande est donc la déception de ceux qui espéraient ne jamais être cités dans ces pages. Avant de les assaillir de remerciements immodérés, je tiens à adresser ma plus vive reconnaissance aux membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail. En préambule, je remercie donc M^{me} Nicole Paraire et MM. Joël Fontaine, Bernd Hönerlage, Jean-Luc Rehspringer et Laurent Sarger pour les critiques constructives et les conseils qu'ils m'ont suggérés lors de la lecture de mon mémoire. Je remercie également M. Claude Froehly pour avoir fait l'honneur à mon directeur de thèse et à moi-même de présider le jury.

Mon arrivée dans le laboratoire pour y effectuer un doctorat s'est faite dans des circonstances peu communes. Celles-ci ont conduit M. Charles Hirlimann à m'accorder sa confiance sans que nous ayons travaillé ensemble auparavant. Il a su se rendre disponible, attentif et soucieux des conditions de travail (souvent luxueuses) qui m'étaient offertes. Merci pour ses conseils et ses explications éclairées. Merci aussi pour m'avoir fait partager sa culture scientifique et profiter d'une ambiance de travail détendue. Ce travail a été conduit dans le cadre d'une triple collaboration entre le Groupe d'Optique Non-Linéaire et d'Opto-électronique (GONLO), le Groupe des Matériaux Inorganiques (GMI) de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) d'une part, et le Laboratoire de Physique Théorique de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (ULP) d'autre part. J'adresse ainsi ma reconnaissance à M. Roland Lévy, directeur du GONLO, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire dans les meilleures conditions. Je remercie aussi M. Jean-Yves Bigot, le successeur de M. Lévy, pour avoir assuré la continuité de ces conditions de travail. Mes « parrains » ne sont pas oubliés et en particulier M. Gérard Klein.

1. Y. THOMAS, "L'Ours Brun. *Le déclin de l'espèce en Europe et en France. Les conditions de sa survie dans les Pyrénées Françaises.*", Thèse, Faculté de Médecine de Toulouse, 1975.

Il s'est rendu disponible et patient pour m'initier à la maîtrise du laser à colorant et de sa chaîne d'amplification. Nos discussions au chevet d'un laser rendu instable par mes maladresses m'ont été fort utiles. J'ai également bénéficié du mieux que je pouvais de son esprit très critique (ce n'est qu'un euphémisme). J'adresse toute ma sympathie à mon autre « parrain », M. Jean-Luc Rehspringer avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Cette collaboration entre chimistes et physiciens dans le cadre de l'étude des opales artificielles de silice fut un moment très épanouissant de cette thèse. Dans un autre registre, la coopération avec les théoriciens que sont M. François Bardou et M. Dominique Boosé fut également passionnante. Enfin, merci à M. Pierre Gilliot pour avoir prêté son précieux temps afin d'utiliser sa chaîne-laser femtoseconde. Toute ma gratitude à M. Bernd Hönerlage pour sa disponibilité face à mes interrogations. Je n'oublie pas non plus M. Luca Guidoni qui a cohabité avec beaucoup de patience et parfois d'indulgence (notamment quant à ma décoration personnelle) dans notre bureau commun tout en se rendant disponible pour apporter son aide.

Le personnel scientifique, technique et administratif s'est énormément dévoué ces trois dernières années pour soutenir les projets et les petites tâches liés à mon sujet de thèse. En particulier, le service optique toujours très disponible malgré une sollicitation importante a été souvent d'un grand recours. Honneur aux dames. J'adresse donc en premier mes remerciements à M^{lle} Virginie Stortz qui a accepté que j'écorche son nom tout en soulageant mon travail jusqu'à plonger ses doigts dans du bromonaphtalène. Beaucoup d'admiration (voire de la jalousie) quant aux qualités scientifiques et techniques de M. Olivier Crégut lequel est toujours prompt à saisir dans son « bureau » une précieuse documentation rangée dans un surprenant et original système de classification qui, au grand désarroi du service des archives, ne s'est pas encore imposé comme standard universel de recherche d'information. Les compétences des électroniciens ont été aussi mis à rude épreuve. Merci à M^{lle} Michèle Albrecht pour ses dépannages express de carte d'acquisition récalcitrante aux heures où tout espoir semble perdu. Beaucoup de sympathie aussi à M. Jean-Pierre Vola qui m'a aidé à la résolution de problèmes qui vont parfois au-delà de la photodiode ou du *locking amplifier*. Le service d'élaboration et de caractérisation du GONLO a été particulièrement sollicité pour mon travail. J'adresse toute mon admiration à M. Gilles Versini pour la qualité des préparations de fenêtres de ZnS et des dépôts d'aluminium qu'il m'a fournis. Le dévouement et la disponibilité de M^{me} Fabienne Huber ont été précieux pour mener à bien l'étude des propriétés optiques et propagatives d'opales artificielles de silice. Un grand merci à elle. Un chapitre spécial lui sera consacré dans la version de poche de ce mémoire. Merci aussi à M^{me} Michèle Robino qui s'est « battue » avec beaucoup d'abnégation pour obtenir des clichés de MFA ou de MBE de grande qualité. Même si cela n'est pas d'usage dans ce genre d'exercice littéraire, je lui souhaite une bonne et heureuse retraite. Merci également à M. Jean-Luc Loison pour ses conseils et son humour

de pince-sans-rire. Je n'oublierai pas, non plus, les « petites souris » de l'administration du GONLO : M^{mes} Janine Joseph et Jeannine Drivon.

Malheureusement cet environnement professionnel serait parfait² si je m'arrêtais ici. Mais, il est nécessaire que les générations futures aient une image objective d'un laboratoire de recherche. Pour ceux qui, encore trop jeunes, ne voudraient pas être découragés, je les invite vivement à poursuivre leur lecture à partir de la page xv. La réalité de cet environnement idyllique est entachée par des individus abjects et méprisables. Par galanterie, je citerai en premier M^{lle} Virginie Stortz dont j'ai déjà tracé un portrait trop élogieux. Ce personnage plein de gaieté et de dévouement entrave par son attitude joyeuse la bonne marche du laboratoire. Et puis, il y a cet ignoble individu, ce félon. Cette incarnation même du dégoût. Ce monstre de méchanceté. Tapi au fin fond de l'institut, il guette sa proie puis bondit dessus. Impossible de résister à sa légèreté. Plaisanteries permanentes, rires contagieux, toujours prêt à déclencher la bonne humeur ; ce cynique personnage n'attend qu'une chose : s'attabler avec vous et vous faire lentement agonir de moqueries et de sarcasmes en tout genre. Oui, M. Pécoraro, je tairai votre prénom afin que de frêles étudiant(e)s ne vous identifient et ne succombent ainsi à votre gentillesse. Quant à vous M. Christophe Sutter, jamais vous n'auriez dû rencontrer un tel monstre plein de vilénie. Non, M. Sutter, la recherche française a besoin de quiétude et non de la joie que vous semez à tous vents. Jeunes thésards, jeunes stagiaires fuyez cet homme au contact certes facile mais c'est pour mieux vous dévorer . . . (le porte-monnaie à la machine à café). Et puis toutes mes condoléances à M^{lle} Valérie Halté, jeune maître de conférence, qui devra s'armer de courage pour lutter encore 35 ans (sauf réforme des retraites dans la fonction publique) contre ces cloportes rampants. Courage aux thésards rescapés que sont MM. Fabrice Gillot et Jean-Charles Ribierre à qui je décerne une mention toute particulière pour la coloration de ses pulls directement inspirée des films d'Almodòbar. Enfin, il y a tous les autres qui ont désormais déserté l'institut : MM. Jochen Schell (au charme irrésistible paraît-il), Zakaria Guellil (récent abonné à Télé Z) et Thierry Barisien (dont je félicite la finesse d'esprit et la poésie aux rimes riches)... À ceux là je ne préconise que les encouragements pour leur vie (ou la poursuite de leur vie) professionnelle future.

Bien sûr toute ressemblance avec des personnages réels ou ayant existé est purement fortuite. Seuls sont dignes de foi ceux qui m'ont accompagné dans les coulisses de ce modeste travail : Anne-Marie et Yves sans qui je ne serais pas ici parmi vous pour recevoir ce trophée et ma secrétaire particulière et intime : Nathalie qui peut toujours courir pour obtenir une augmentation de salaire... J'adresse tout ma sympathie à ma fidèle Peugeot qui a vaillamment échappé ces trois dernières années aux campagnes incendiaires du quartier Cronenbourg tout en assurant mes trajets quotidiens vers le laboratoire. Enfin, je ne peux

2. J.-P. JARDEL et C. LORIDON, "Les rites dans l'entreprise. Une nouvelle approche du temps.", (Les Échos Éditions, Paris 2000).

m'oublier car sans moi tout cela ne serait pas arrivé et j'aurais épargné bien des cheveux arrachés aux divers membres de l'IPCMS et de l'ensemble de la communauté scientifique. Bref, pour toutes ces raisons je m'adresse mes plus vifs remerciements.

L'École « *dissimule la fonction dont elle s'acquitte.* »

Pierre BOURDIEU
Sociologue.

« *Si vous ne comprenez rien à rien, pensez à autre chose.* »

Brigitte FONTAINE
Sociologue, à sa manière...

« *On ne devrait jamais quitter Montauban.* »

Lino VENTURA
Michel AUDIARD, « Les Tontons flingueurs. »

Sommaire

Remerciements	v
Sommaire	xiii
Introduction	xv
1 L'optique non-linéaire	1
1.1 Les équations de Maxwell linéaires dans les milieux matériels diélectriques	1
1.1.1 La relation de dispersion	4
1.1.2 La vitesse de phase v_φ et la vitesse de groupe v_g	4
1.1.3 La susceptibilité et la permittivité relative diélectriques	5
1.1.4 La relation de Kramers-Krönig	6
1.2 Les impulsions lumineuses ultra-courtes	7
1.2.1 Les impulsions limitées par la transformée de Fourier	7
1.2.2 La dérive temporelle de fréquences	8
1.2.3 Les méthodes de compensation de la dérive de fréquences	10
1.3 Caractérisation des impulsions lumineuses ultra-courtes	13
1.3.1 Caractérisation de l'amplitude temporelle	13
1.3.2 Quelques techniques de mesure de durée et de phase	21
1.4 Génération d'impulsions lumineuses ultra-courtes	24
1.4.1 Le blocage de modes	24
1.4.2 L'oscillateur à collision d'impulsions (CPM)	27
1.4.3 La chaîne d'amplification	29
2 L'élaboration d'opales artificielles inverses de silice	31
2.1 Les origines	31

2.2	La fabrication d'opales artificielles inverses de silice	34
2.2.1	L'étape I: la synthèse des colloïdes de silice	34
2.2.2	L'étape II: la sédimentation	43
2.2.3	L'étape III: le frittage des opales	46
2.2.4	L'étape IV: l'imprégnation des échantillons	47
3	La théorie des matériaux à Bande Interdite Photonique (BIP)	51
3.1	L'analogie avec la mécanique quantique	51
3.2	Les particularités de l'électrodynamique	54
3.2.1	Les symétries dans les équations de propagation électromagnétique	54
3.3	L'origine de la « BIP complète »	56
3.3.1	L'obtention d'une BIP et d'un pic d'extinction avec une structure à une dimension	56
3.3.2	Les structures périodiques à deux dimensions	58
3.4	Le pic d'extinction (ou la <i>stop-band</i>)	59
3.4.1	Les structures périodiques à trois dimensions	59
4	Caractérisation et propriétés optiques d'opales inverses de silice	61
4.1	Introduction	61
4.2	La caractérisation par imagerie	62
4.2.1	La microscopie optique	62
4.2.2	L'imagerie par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	64
4.2.3	L'imagerie par Microscopie à Force Atomique (MFA)	66
4.3	La caractérisation optique	70
4.3.1	La caractérisation par spectroscopie en transmission	70
4.3.2	La corrélation des mesures optiques avec les mesures granulométriques des solutions colloïdales	76
4.3.3	La caractérisation par spectroscopie en réflexion	81
5	Les effets propagatifs dans les opales inverses artificielles de silice	83
5.1	Quelques rappels	83
5.2	Les techniques de mesure de vitesse de groupe	84
5.2.1	Les techniques interférométriques	84

5.2.2	D'autres techniques de mesure de vitesse de groupe	86
5.2.3	Un exemple d'une technique expérimentale de mesure du temps de vol avec des opales	88
5.2.4	Une technique de mesure du temps de vol basée sur le fenêtrage temporel par absorption à deux photons	92
5.2.5	La mesure de la vitesse de groupe au voisinage spectral du pic d'extinction d'opales artificielles de silice	95
5.3	L'analyse des résultats expérimentaux	120
5.3.1	Le profil de vitesse de groupe sur le pic d'extinction de l'opale . . .	120
5.3.2	La relation de Kramers-Krönig	124
5.3.3	Le décalage spectral des profils de vitesse de groupe	126
5.3.4	L'efficacité de diffraction du pic d'extinction de l'opale et sa vitesse de groupe	128
6	L'effet d'évaporation quantique	133
6.1	Introduction	133
6.2	L'ondes évanescentes et l'effet tunnel en optique	134
6.2.1	Quelques rappels historiques	134
6.2.2	La réflexion totale frustrée	135
6.2.3	L'effet Goos-Hänchen	139
6.3	L'effet d'évaporation quantique	140
6.3.1	L'analogie avec l'optique	143
6.3.2	Le dispositif expérimental	145
6.4	Les résultats expérimentaux	147
6.4.1	Les effets limitatifs	147
6.4.2	Les résultats	149
	Conclusion	155
	Références	159

Introduction

EN 1958, l'effet tunnel électronique fut observé pour la première fois par L. Esaki à travers une jonction P-N de germanium très dopé. Cet effet fut expliqué par I. Giaever et B.D. Josephson l'année suivante. Ceci leur valu de partager en 1973 le prix Nobel de physique avec L. Esaki. L'effet tunnel peut être considéré comme un phénomène ondulatoire qui a lieu lorsqu'une particule tente de traverser un obstacle (une barrière) dont l'énergie lui est classiquement insurmontable. On peut montrer qu'il existe une probabilité non négligeable pour que cette particule soit transmise à travers le système malgré que son énergie soit inférieure à celle correspondant à la « hauteur » de la barrière. L'effet tunnel peut avoir une origine quantique mais aussi optique comme c'est le cas pour la microscopie en champ proche par exemple. De nombreux systèmes peuvent donner lieu à cet effet. Ces « systèmes-tunnels » sont aujourd'hui à l'origine de nombreuses innovations techniques en microscopie ou en électronique. L'effet tunnel joue un rôle particulièrement important pour les sources-lasers à rayons X générés dans les jets moléculaires... Il constitue aujourd'hui un effet limitatif au développement de l'intégration des microprocesseurs. Il représente donc encore de nos jours un sujet de recherche très actif [1–6].

L'analogie entre les équations de propagation de l'électromagnétisme et l'équation fondamentale de la mécanique quantique [7, 8] rend aisée son étude dans le domaine optique [9] ou des ondes micrométriques [10, 11]. La question du temps de propagation des photons à travers une barrière et de ses propriétés propagatives est la source de nombreux travaux [1, 12–15]. Les « tunnels optiques » présentent un grand intérêt pour l'étude des propriétés propagatives de la lumière. Du point de vue spectral, un « système-tunnel » est un filtre qui empêche avec une certaine probabilité la propagation d'une particule dont l'énergie est inférieure au seuil de la barrière. En optique, les dispositifs basés sur la réflexion totale tels que le bi-prisme de Newton obéissent à cette définition [16]. On peut étendre cette définition spectrale à une seconde catégorie de ces systèmes qui interdisent avec une certaine probabilité de transmission la propagation de particules comprises dans une gamme d'énergies (*i.e.* de fréquences). On parle dans ce cas de bande interdite. En optique, les systèmes multi-couches ou les cristaux photoniques qui s'appuient sur l'évanescence de l'onde lumineuse valident cette définition. Il est alors particulièrement intéressant de pouvoir comprendre et décrire les propriétés propagatives de la lumière à l'intérieur de ces bandes interdites.

Dans ce travail, nous nous sommes consacrés à l'étude des propriétés propagatives de deux de ces familles de « systèmes-tunnels » optiques. Ces propriétés sont étudiées en transmission à l'aide d'une source-laser femtoseconde qui permet d'accéder aux caractéristiques de propagation. Le premier système étudié appartient à la famille des matériaux photoniques dont les propriétés transposées dans le domaine optique s'apparentent à celles des semiconducteurs. Par analogie, ces matériaux présentent une bande interdite photonique (BIP) qui arrête par réflexion la propagation des ondes lumineuses pour une certaine gamme fréquentielle quelle que soit la direction de propagation. Nous avons exploré un exemple de ces matériaux photoniques : les opales. Dans la nature, d'autres variantes de ces matériaux existent en abondance. Outre les opales, le monde vivant présente aussi des exemples de ces matériaux tels que les ailes d'une espèce de papillon : le Morpho d'Amazonie (cf. photographie 1 p. iii) ou les poils d'un ver marin appelé souris de mer... Il s'agit de structures périodiques qui présentent une BIP incomplète car la gamme de fréquences interdites dépend de l'angle de propagation : on parle de *stop-band* ou de pic d'extinction. Le matériau se comporte alors à la manière d'un miroir de Bragg. Un procédé expérimental de mesure de retard de propagation par temps de vol a été mis au point afin de déterminer la dispersion de vitesse de groupe au voisinage du pic d'extinction d'opales artificielles de silice.

Le second « système-tunnel » étudié est constitué de deux prismes à angle droit (un bi-prisme de Newton) séparés par une fine lame d'air à l'intérieur de laquelle réside une onde évanescente. Dans les conditions de réflexion totale frustrée une partie de l'onde évanescente se couple au second prisme. Une partie du faisceau incident se propage donc à travers le système avec une certaine probabilité comme avec l'effet tunnel électronique mais transposé à deux dimensions. Dans une telle situation, il a été récemment démontré de façon théorique par F. Bardou et D. Boosé que sous certaines conditions cette probabilité de transmission peut être drastiquement augmentée par rapport au cas quantique. Cet effet appelé par ses auteurs évaporation quantique est un nouvel effet tunnel induit. Nous avons développé un dispositif expérimental inspiré d'un procédé pompe-sonde dans une configuration originale afin de simuler les conditions de cet effet nouveau. Ce mémoire se décompose donc en deux parties consacrées chacune à l'étude des propriétés propagatives de ces deux « systèmes-tunnels ».

Le premier chapitre est destiné à faire quelques rappels sur les notions d'électromagnétisme et les principaux effets optiques non-linéaires que nous rencontrerons, et à décrire la source-laser femtoseconde (un laser à colorant à collision d'impulsions (CPM)). Nous décrirons ensuite le procédé de fabrication des opales artificielles dans le chapitre 2. Les opales sont constituées d'empilements réguliers obtenus par sédimentation de sphères de silice de quelques centaines nanomètres de diamètre. Imprégnés de milieux diélectriques liquides ou solides, ces matériaux présentent des reflets colorés « opalescents ». Le proces-

sus d'élaboration des échantillons se déroule en quatre étapes. Tout d'abord, on réalise la synthèse des colloïdes de billes de silice à partir d'un procédé d'hydrolyse d'un précurseur de la silice. Cette réaction, appelée procédé Stöber, nécessite l'utilisation d'un catalyseur : l'ammoniaque. Nous verrons que différents paramètres tels que la concentration des réactifs, la température de réaction ou le choix des solvants utilisés permettent de contrôler la taille et la dispersion de taille des colloïdes. Ces derniers sont à leur tour caractérisés par des techniques granulométriques à corrélation de photons. La deuxième phase consiste à affiner les solutions colloïdales afin de disposer de distributions les plus étroites possibles pour garantir un niveau de défauts d'empilement réduit dans les opales. Pour cela une alternative se présente : une technique de centrifugation fractionnée ou un ajustement des paramètres (par le choix du solvant en particulier) lors de la synthèse des sphérules. Ensuite, nous procédons à la sédimentation des colloïdes sur un support le plus plat possible à l'abris des vibrations. Cependant cette décantation de la solution colloïdale peut prendre plusieurs semaines. Afin d'accélérer la sédimentation, un procédé de type électrophorétique a été développé. Il s'appuie sur le potentiel de charge de surface des colloïdes qui permet l'accélération de leur chute par l'application d'un champ électrique. Enfin, la dernière étape consiste à sécher et recuire les sédiments après leur retrait pour assurer leur cohésion interne par soudure des sphérules. Les échantillons sont ensuite imprégnés d'une résine époxy à fort indice et faible retrait lors de la polymérisation choisie pour être lente afin de faciliter sa pénétration dans les pores. On dispose alors d'opales inverses car l'indice de réfraction du milieu qui remplit les pores est supérieur à celui des sphérules de silice.

Nous consacrons ensuite un court chapitre à la théorie des bandes photoniques pour expliquer en relation entre les paramètres structurels et les propriétés optiques des matériaux photoniques. En effet, nous verrons que la structure cristalline et la nature des matériaux choisis, en particulier leur indice de réfraction, ont un rôle important à jouer pour déterminer les propriétés des BIP. Nous évoquerons également les bases théoriques et calculatoires qui permettent d'accéder à la structure de bande photonique de ces matériaux puis enfin à leur spectre de transmission.

Les opales inverses sont caractérisées par différentes méthodes dont les résultats sont reportés dans le chapitre 4. La première méthode s'appuie sur l'imagerie. Différentes techniques s'offrent à nous : imagerie par microscopie à balayage électronique ou microscopie à force atomique. Pour chaque cas nous présentons les informations que nous pouvons extraire des images obtenues. En particulier, les transformées numériques de Fourier rapides à deux dimensions permettent de réaliser une sorte de cliché de Laue numérique. À partir des traces de diffraction ainsi obtenues, il est possible de déterminer la « structure cristalline » de l'arrangement colloïdal ainsi que ses paramètres. Ces derniers sont mis en relation avec les mesures granulométriques (tailles, distribution, etc.) afin de ca-

racteriser l'étape de sédimentation et la synthèse Stöber. Il est également possible d'avoir des informations sur la cohérence dans le plan du « réseau cristallin ». Les techniques de caractérisation optiques par spectroscopie sont également utilisées. Plusieurs éléments sont mis en évidence. Tout d'abord, il apparaît clairement que nos opales présentent un comportement de type miroir de Bragg ce qui suggère qu'il s'agit bien d'un matériau avec un pic d'extinction. Nous verrons également qu'ainsi que la théorie l'indique, l'indice de réfraction du milieu remplissant les pores est déterminant pour l'efficacité de diffraction du pic d'extinction. Nous tenterons de corrélérer les informations spectrales et granulométriques à l'aide d'un modèle simple à une dimension utilisé pour le calcul du spectre de transmission de systèmes optiques de multi-couches diélectriques. Ainsi, nous confirmerons que l'affinage des distributions colloïdales améliore notablement les propriétés spectrales de nos opales. Enfin, nous montrerons que des techniques de spectroscopie en réflexion sont capables de définir la qualité de la sédimentation.

Le cinquième chapitre a pour sujet l'étude des propriétés propagatives d'ondes lumineuses au voisinage du pic d'extinction d'opales artificielles inverses de silice. Pour effectuer cette étude, une technique de mesure de vitesse de groupe par temps de vol a été développée à l'aide d'un laser CPM amplifié. La mesure de vitesse de groupe exploite un procédé de fenêtrage temporel par corrélation croisée de deux impulsions : l'une sert de référence – la « pompe » (70 fs de durée à mi-hauteur centrée en 620 nm et 1 kHz de cadence) – et l'autre sert de mesure – la « sonde ». La corrélation est obtenue par absorption à deux photons induite de la sonde par la pompe dans un cristal de ZnS à grande bande interdite électronique (3,68 eV pour la structure zinc blende). La sonde est un continuum spectral engendré par une portion du faisceau issue de la source femtoseconde amplifiée à 3 μ J et focalisée dans une lame de corindon. Le faisceau-sonde traverse l'opale puis il est focalisé sur le cristal de ZnS et superposé sur le faisceau-pompe. La sélection spectrale est effectuée dans le spectre du continuum de la sonde transmise par le ZnS à l'aide d'un monochromateur. À partir des traces d'absorption induite, il est possible à l'aide d'un algorithme de calcul de la coïncidence temporelle des deux impulsions de déterminer le retard de groupe (glissendo) du continuum transmis par l'opale. Une mesure de référence est préalablement effectuée dans les mêmes conditions en absence de l'opale. On dispose alors de deux mesures du glissendo du continuum avec et sans opale. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon, on peut remonter à la vitesse de groupe. Cependant cette technique nécessite de réaliser des corrections à cause des décalages spectraux introduits dans les tranches spectrales par les filtres que sont le ZnS et surtout l'opale. De plus, le profil spectral du pic d'extinction de l'opale met en évidence des déformations dans les signaux d'absorption dues aux effets de modulation de phase croisée du spectre de la sonde. Après avoir tenu compte de ces effets spectraux et de leurs corrections, il est nécessaire de faire des corrections temporelles du glissendo de référence afin de le rendre compatible avec les données expérimentales du glissendo mesuré avec l'opale. On obtient alors un pro-

fil de vitesse de groupe au voisinage du pic d'extinction qui ressemble fortement à celui rencontré au voisinage d'une transition électronique. Or une *stop-band* ne traduit en aucun cas une résonance électronique. Elle est néanmoins capable de « mimer » un système à deux niveaux en conférant au profil de vitesse de groupe un comportement que l'on peut modéliser à partir du profil spectral du pic d'extinction par application d'une simple relation de causalité de Kramers-Krönig. De plus, le profil de vitesse de groupe possède une dépendance angulaire comparable à celle de la relation de Bragg qui caractérise le spectre de nos opales. Ce profil est également sensible à l'indice de réfraction des pores comme l'est l'efficacité de diffraction du pic d'extinction. Nos résultats contrastent avec les mesures et les interprétations données par Yu.A. Vlasov [17] et A. Imhof [18] dans leurs travaux. Leurs conclusions établissent la dominance d'un processus de localisation d'Anderson qui ne semble pas prévaloir dans nos échantillons. La raison essentielle de ce résultat tient au fait que la qualité spectrale de nos opales laisse les impulsions-sonde avec une résolution temporelle peu dégradée par rapport aux impulsions-pompe limitées par la transformée de Fourier.

Enfin, le dernier chapitre reporte les résultats d'une validation expérimentale d'un effet nouveau. Cet effet appelé évaporation quantique a été prédit par F. Bardou et D. Boosé [19] dans le cadre de la transmission d'un paquet d'onde électronique par effet tunnel à travers une barrière de potentiel. Ils ont montré que lorsqu'une petite quantité de mouvement Δp est transférée à un paquet d'onde au moment de la réflexion sur une barrière, (l'énergie totale ϵ_t du paquet d'onde reste inférieure à la hauteur U_0 de la barrière) la probabilité de transmission est bien plus importante que ne le prédit l'effet tunnel. Cet effet est insensible au sens du transfert de la quantité de mouvement ($\pm \Delta p$). Les auteurs démontrent également qu'une translation cinétique de la barrière est équivalente à un transfert de quantité de mouvement ($\pm \Delta p$). L'effet résulte du fait que le transfert brise la stationnarité des états propres du système. Les solutions de l'équation de Schrödinger sont constituées alors d'une base complète obtenue par combinaison d'états stationnaires et d'états liés au transfert ($\pm \Delta p$). La dépendance des états transmis peut être décrite par une décroissance algébrique lente alors que lorsque le transfert ($\pm \Delta p$) s'effectue loin de la réflexion, cette décroissance est exponentielle comme dans le cas de l'effet tunnel. Nous avons mis au point un dispositif expérimental pour observer cet effet dans une transposition optique. Le tunnel est réalisé par une lame d'air coincée entre les hypoténuses de deux prismes à angle droit. Cette lame qui constitue en fait une sorte de « puits d'indice » est traversée par un faisceau d'impulsions lumineuses ultra-courtes (la sonde) en réflexion totale légèrement frustrée. La variation de transmission de la sonde est induite par un autre faisceau d'impulsions (la pompe) qui simule le transfert de moment en faisant varier localement (c'est-à-dire à la réflexion) l'indice du prisme par de faibles effets Kerr optiques. Ainsi au voisinage du « tunnel optique » la pompe induit l'équivalent d'un déplacement cinétique de la barrière par le biais de la variation non-linéaire du chemin optique. La va-

riation de la transmission de la sonde est explorée en fonction de l'intensité de la pompe dans des conditions proches de la théorie (faible transfert c'est-à-dire faible intensité) et en fonction du retard entre la pompe et la sonde. Nous essayons ainsi de reproduire les conditions d'obtention d'un effet d'évaporation quantique. De nombreux effets non-linéaires de variation négative des signaux (absorption multi-photonique, focalisation induite par effet Kerr...) contribuent à masquer les effets d'augmentation de transmission de l'évaporation quantique. Il s'agit de trouver les conditions expérimentales qui minimisent les effets de diminution de la transmission. Ces conditions apparaissent à la limite des possibilités de détection (sensibilité de 10^{-4}) dans des situations où les fluctuations du laser favorisent l'alternance entre les effets de variation positive et négative en compétition. Un traitement des données basé sur un critère de sélection des variations positives des signaux au voisinage de la coïncidence temporelle entre les deux impulsions permet d'extraire un signal utile. Les résultats que nous obtenons constituent une présomption de la première observation de l'effet d'évaporation quantique en optique.

Chapitre 1

L'optique non-linéaire

DANS ce chapitre, nous allons brièvement rappeler des résultats d'optique linéaire. Seront également abordées les notions d'optique non-linéaire dont nous nous servirons dans la suite de ce mémoire. La question de relation de causalité en optique linéaire sera aussi traitée. Nous verrons comment sont modifiées les équations de propagation électromagnétique en régime impulsionnel. Nous évoquerons les différentes méthodes de caractérisation d'impulsions lumineuses ultra-courtes. Nous nous arrêterons sur la description de quelques processus non-linéaires fréquemment rencontrés tels que le doublage de fréquences, l'absorption à deux photons, l'effet Kerr optique et la modulation de phase. Nous décrirons également le fonctionnement d'un laser impulsionnel femtoseconde à colorant à collision d'impulsions de type CPM (*Colliding Pulses Modelocking*) ainsi que la chaîne d'amplification qui lui est associée.

1.1 Les équations de Maxwell linéaires dans les milieux matériels diélectriques

L'optique est dite linéaire lorsqu'on peut appliquer le principe de superposition aux ondes électromagnétiques ou lorsque les propriétés de la matière ne dépendent pas de l'intensité de la lumière. On définit un certain nombre de paramètres intrinsèques à la matière, comme l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption ou de réflexion. Supposons un milieu diélectrique de permittivité relative complexe $\bar{\epsilon}(\omega)$, isotrope (les propriétés du matériau ne dépendent pas de la position \vec{r}), stationnaire, sans charge ($\sigma = 0$) ni source de courant ($\vec{J}(t, \vec{r}) = \vec{0}$). Ce milieu n'est pas magnétique : sa perméabilité magnétique absolue vaut donc l'unité ($\mu = \mu_0 \mu_r = 1$). Pour simplifier l'étude, on supposera que ses caractéristiques varient peu ou pas dans le temps. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, l'interaction électron-photon se décrit par l'interaction entre un champ électrique $\vec{E}(t, \vec{r})$ et un champ magnétique $\vec{B}(t, \vec{r})$.

Dans ces conditions, les principales relations entre le champ électrique et le champ magnétique s'expriment sous leur forme vectorielle comme suit [16, 20] :

- La relation de Gauss :

$$\text{Div} \left[\bar{\varepsilon}(\omega) \vec{E}(t, \vec{r}) \right] = 0 = \sigma \quad (1.1)$$

- La relation de Faraday :

$$\vec{Rot} \left[\vec{E}(t, \vec{r}) \right] + \frac{\partial \vec{B}(t, \vec{r})}{\partial t} = \vec{0} \quad (1.2)$$

- La relation d'Ampère :

$$\vec{Rot} \left[\frac{\vec{B}(t, \vec{r})}{\mu_0} \right] - \frac{\partial \left[\bar{\varepsilon}(\omega) \vec{E}(t, \vec{r}) \right]}{\partial t} = \vec{0} = \vec{J}(t, \vec{r}) \quad (1.3)$$

- La relation de conservation du flux magnétique :

$$\text{Div} \left[\vec{B}(t, \vec{r}) \right] = 0 \quad (1.4)$$

où \vec{r} est le vecteur position.

Sous leur forme scalaire, ces relations sont utiles pour déterminer les conditions au passage d'un milieu diélectrique à un autre. Elles permettent notamment de calculer des coefficients de transmission et de réflexion de systèmes optiques inhomogènes particuliers comme nous aurons l'occasion de le voir dans les chapitres 3, 4 et 6. Ces relations démontrées par J.C. Maxwell à partir des observations de M. Faraday [20] conduisent, lorsqu'on les couple, à deux équations différentielles aux dérivées partielles du deuxième ordre qui régissent l'évolution spatiale et temporelle des champs électriques et magnétiques. Ces équations sont appelées équations de propagation de Maxwell. Elles possèdent les formes suivantes :

- Équation de propagation du champ électrique :

$$\vec{\nabla} \times \left[\vec{\nabla} \times \left(\vec{E}(t, \vec{r}) \right) \right] - \frac{\bar{\varepsilon}(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(t, \vec{r})}{\partial t^2} = \vec{0} \quad (1.5)$$

- Équation de propagation du champ magnétique :

$$\vec{\nabla} \times \left[\vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\bar{\varepsilon}(\omega)} \vec{B}(t, \vec{r}) \right) \right] - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}(t, \vec{r})}{\partial t^2} = \vec{0} \quad (1.6)$$

avec c la célérité de la lumière dans le vide.

En pratique dans le domaine des fréquences optiques, les détecteurs quadratiques sont surtout sensibles aux effets des champs électriques. L'équation (1.5) de la page précédente suffit alors pour décrire la propagation du champ électromagnétique. Cette équation possède deux dépendances qui sont caractéristiques des ondes propagatives :

- une dépendance temporelle et
- une dépendance spatiale liée au vecteur d'onde complexe $\vec{k}(t, \vec{r})$ défini par l'expression (1.9) au bas de cette page.

L'équation (1.5) de la page précédente admet deux sortes de solutions aux variations spatio-temporelles dont nous rappelons les principales caractéristiques. En faisant l'hypothèse de l'onde monochromatique, l'expression des champs est de la forme suivante :

- pour les ondes propagatives sphériques :

$$\vec{E}(t, \vec{r}) = A(\omega, \|\vec{r}\|^{-1}) \exp \left[-i \left(\omega t - \|\vec{k}(\omega)\| \|\vec{r}\| \right) \right] \vec{r} \quad (1.7)$$

- pour les ondes propagatives planes :

$$\vec{E}(t, \vec{r}) = A(\omega) \exp \left[-i \left(\omega t - \vec{k}(\omega) \cdot \vec{r} \right) \right] \vec{r} \quad (1.8)$$

$A(\omega)$ représente l'amplitude spectrale. Nous aurons l'occasion de voir qu'elle revêt une importance majeure pour des impulsions ultra-courtes. Quant à l'argument de l'exponentielle, il contient le terme de phase $\Phi(\omega)$ rassemblant les propriétés propagatives de l'onde. Les ondes planes propagatives monochromatiques (OPPM) sont des solutions de l'équation (1.5). Dans la majeure parties des cas, elles sont souvent suffisantes pour répondre aux problèmes de propagation. En effet, les surfaces d'onde planes (*i.e.* les lieux de phase constante) sont peu différentes des surfaces d'onde sphériques tant que la distance parcourue $\|\vec{r}\|$ est grande devant le rayon de courbure de l'onde sphérique $\|\vec{r}_0\|$. Cette condition est équivalente à $\omega \gg \frac{2\pi c}{\|\vec{r}\|}$ c'est-à-dire : $\omega \gg 2\pi \|\vec{k}(t, \vec{r})\| c$ [16]. Cela est généralement vérifié dans la pratique. Quant au vecteur d'onde sa définition est simple à établir dans le cas d'onde plane. Il correspond au vecteur de propagation de l'onde électromagnétique. Les équations de Maxwell impliquent que les vecteurs $\vec{k}(t, \vec{r})$, $\vec{E}(t, \vec{r})$ et $\vec{B}(t, \vec{r})$ constituent un trièdre direct. Ce trièdre est décrit par la relation vectorielle ci-dessous :

$$\vec{B}(t, \vec{r}) = \frac{\vec{k}(t, \vec{r})}{\omega} \times \vec{E}(t, \vec{r}) \quad (1.9)$$

1.1.1 La relation de dispersion

En introduisant la relation (1.8) de la page 3 dans l'équation (1.6) de la page 2, il est possible d'obtenir l'expression du vecteur d'onde complexe à partir des propriétés intrinsèques du matériau $\bar{\varepsilon}(\omega)$. Cela est possible grâce à la relation de dispersion qui s'écrit après projection sur \vec{r} :

$$\bar{k}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \bar{\varepsilon}_r^{-2}(\omega) \quad (1.10)$$

En posant que $\bar{\varepsilon}_r(\omega) = \bar{n}^2(\omega)$ où $\bar{n}(\omega)$ est l'indice complexe du matériau et $\bar{\varepsilon}_r(\omega)$ est la permittivité relative complexe ($\bar{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_0 \bar{\varepsilon}_r(\omega)$ avec $\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ pour la permittivité du vide), dont les valeurs réelle et imaginaire sont accessibles à la mesure, la relation ci-dessus devient :

$$\bar{k}(\omega) = \frac{\omega}{c} \bar{n}(\omega) \quad (1.11)$$

En ce qui concerne les parties réelle et imaginaire de $\bar{n}(\omega)$, elles représentent respectivement :

- l'indice de réfraction $n_\varphi(\omega)$ (ou de phase) correspondant au terme de phase de l'onde propagative donné par $n_\varphi(\omega) = \frac{c}{v_\varphi(\omega)}$ où $v_\varphi(\omega)$ est la vitesse de phase, c'est-à-dire la vitesse à laquelle l'onde lumineuse se propage à phase constante et
- l'indice d'extinction $\kappa(\omega)$ associé à l'absorbance du matériau.

1.1.2 La vitesse de phase v_φ et la vitesse de groupe v_g

En s'inspirant de l'équation (1.11), on peut effectuer un développement limité de la partie réelle du vecteur d'onde complexe au voisinage de la pulsation centrale ω_0 de l'OPPM [21]:

$$k(\omega) = k(\omega_0) + (\omega - \omega_0) \left(\frac{dk(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0} + \frac{1}{2} (\omega - \omega_0)^2 \left(\frac{d^2k(\omega)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} + \dots \quad (1.12)$$

En utilisant la définition de l'indice de réfraction $n_\varphi(\omega)$, le développement ci-dessus devient :

$$k(\omega) \approx \frac{\omega_0}{v_\varphi(\omega_0)} + \frac{(\omega - \omega_0)}{v_g(\omega_0)} + \frac{(\omega - \omega_0)^2}{D(\omega_0)} \quad (1.13)$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_\varphi(\omega_0) \text{ correspond à la vitesse de phase,} \\ v_g(\omega_0) = \left(\frac{d\omega}{dk(\omega)} \right)_{\omega_0} \text{ représente la vitesse de groupe de l'onde (i.e la vitesse de} \\ \text{l'énergie transportée par l'onde lumineuse) et} \\ D(\omega) = \frac{2}{\left(\frac{d^2k(\omega_0)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0}} \text{ constitue le terme de dispersion.} \end{array} \right.$$

Les expressions des vitesses de phase et de groupe à partir des paramètres intrinsèques du matériau sont rappelées ci-dessous et sont obtenues pour toute pulsation ω [22] à partir des relations issues de l'expression (1.13) de la page précédente :

– Pour la vitesse de phase :

$$v_\varphi(\omega) = \frac{c}{n_\varphi(\omega)} \quad (1.14)$$

– Pour la vitesse de groupe :

$$v_g(\omega) = \frac{c}{n_\varphi(\omega) + \omega \left(\frac{dn_\varphi(\omega)}{d\omega} \right)} \quad (1.15)$$

1.1.3 La susceptibilité et la permittivité relative diélectriques

Connaissant le profil de l'indice de réfraction du matériau $n_\varphi(\omega)$, on peut déterminer sa dispersion de vitesse de groupe $v_g(\omega)$ en fonction de la pulsation, c'est-à-dire ses propriétés propagatives spectrales. L'évolution de l'indice de phase selon la fréquence permet en effet de caractériser les matériaux dits dispersifs. Déterminer $n_\varphi(\omega)$, c'est en fait déterminer $\varepsilon_r'(\omega)$ et $\varepsilon_r''(\omega)$ représentant respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique relative complexe. Sachant que l'indice de réfraction complexe s'écrit de la façon suivante : $\bar{n}^2(\omega) = (n_\varphi(\omega) + i\kappa(\omega))^2 = \bar{\varepsilon}_r(\omega)$, on en déduit l'expression des indices de réfraction et d'extinction selon $\varepsilon_r'(\omega)$ et $\varepsilon_r''(\omega)$. Une fois les calculs effectués, on aboutit à :

$$n_\varphi(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_r'^2(\omega) + \varepsilon_r''^2(\omega)} + \varepsilon_r'(\omega)}{2}} = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{2\kappa(\omega)} \quad (1.16)$$

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_r'^2(\omega) + \varepsilon_r''^2(\omega)} - \varepsilon_r'(\omega)}{2}} = \frac{\varepsilon_r'(\omega)}{2n_\varphi(\omega)} \quad (1.17)$$

Il est également d'usage de prendre en compte la susceptibilité diélectrique complexe en posant : $\bar{\chi}(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$. Les relations entre la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique complexe $\bar{\chi}(\omega)$ et de la permittivité diélectrique relative $\bar{\varepsilon}_r(\omega)$ complexe sont alors :

$$\chi'(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) - 1 \quad (1.18)$$

$$\chi''(\omega) = \varepsilon_r''(\omega) \quad (1.19)$$

1.1.4 La relation de Kramers-Krönig

L'application du principe linéaire de causalité [20] permet de relier $\chi'(\omega)$ et $\chi''(\omega)$. Il s'agit d'une transformée de Hilbert dont l'expression finale a été démontrée indépendamment par H.A. Kramers et R. de L. Krönig :

$$\chi'(\omega) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.20)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (1.21)$$

où P est la partie principale de l'intégrale.

Par conséquent, l'ensemble des relations (1.16) à (1.19) de la page 5 permet également de mettre en relation $n_\varphi(\omega)$ et $\kappa(\omega)$. L'indice de réfraction et d'extinction ne sont alors que les représentations d'une seule et même entité : l'indice complexe.

Le modèle de Drude-Lorentz

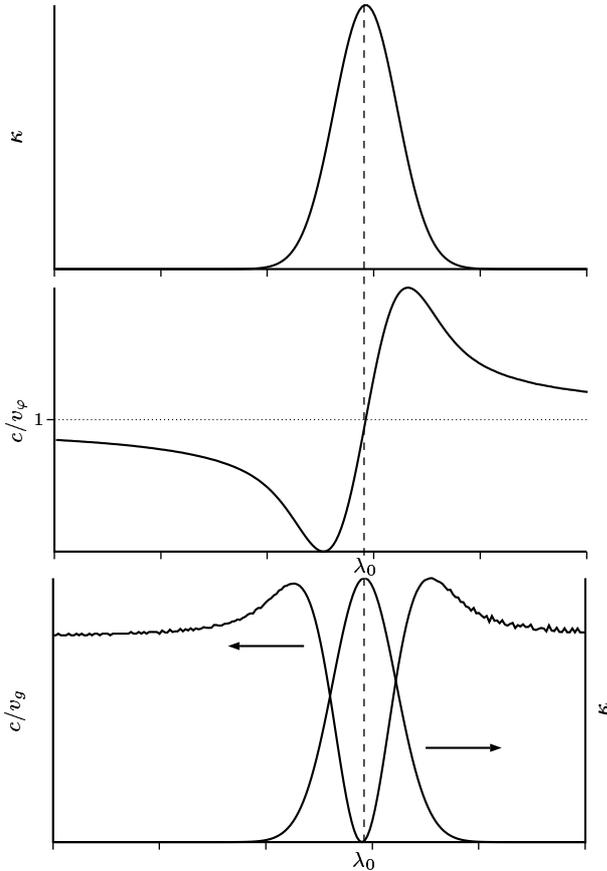


FIGURE 1.1 – Le modèle de Drude-Lorentz au voisinage d'une longueur d'onde de résonance λ_0 . À un profil de résonance κ (figure du haut), on associe un profil de l'indice de phase $n_\varphi = \frac{c}{v_\varphi}$ (figure du milieu). Par conséquent, il correspond un profil d'indice de groupe $\frac{c}{v_g}$ (figure du bas) lié à la résonance.

Une façon de bien appréhender cette unicité est d'étudier le modèle de Drude-Lorentz. Ce modèle traduit le comportement d'un oscillateur possédant une résonance de pulsation $\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ avec un temps de relaxation τ . Il s'agit une traduction dans le cadre de l'approximation dipolaire d'un système à deux niveaux décrit en mécanique quantique [23]. L'application de la relation fondamentale de la mécanique à un électron de masse m_e et de charge q_e sous l'effet d'un champ électromagnétique permet de calculer la polarisabilité $\vec{P}(t, \vec{r})$ du milieu à partir de l'expression (1.8) de la page 3 et de l'équation ci-dessous :

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{m_e}{\tau} \frac{d\vec{r}}{dt} - m_e \omega_0 \vec{r} + q_e \vec{E}(t, \vec{r}) \quad (1.22)$$

Sachant que $\vec{P}(t, \vec{r}) = Nq_e \vec{r} = \varepsilon_0 \bar{\chi} \vec{E}(t, \vec{r})$ [16] (avec N le nombre d'électrons), on en déduit $\bar{\chi}$ dont les parties réelles et imaginaires sont données par les expressions ci-dessous :

$$\chi'(\omega) = \chi(0) \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega}{\tau}\right)^2} \quad (1.23)$$

$$\chi''(\omega) = \chi(0) \frac{\left(\frac{\omega_0^2 \omega}{\tau}\right)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega}{\tau}\right)^2} \quad (1.24)$$

où $\chi(0) = \frac{Nq_e^2}{m_e \omega_0^2 \varepsilon_0}$. On vérifie que (1.23) et (1.24) valident bien la relation de Kramers-Krönig. Les graphes de la figure 1.1 de la page 2 donnent un aperçu des profils spectraux du terme de phase contenu dans $\chi'(\omega)$ et de la vitesse de groupe $v_g(\omega)$ associés à une résonance électrique contenue dans $\chi''(\omega)$.

1.2 Les impulsions lumineuses ultra-courtes

1.2.1 Les impulsions limitées par la transformée de Fourier

Dans le cas d'une impulsion lumineuse ultra-courte, le spectre qui lui est associé est large. La relation de Fourier qui traduit une relation d'incertitude, prend alors une part non négligeable. Ce principe est très général. Il indique que plus un phénomène est étroit dans l'espace temporel plus son spectre est large dans l'espace réciproque, celui des fréquences. Par conséquent une impulsion dont le spectre est de largeur à mi-hauteur $\Delta\nu$ ne peut être plus courte qu'une durée à mi-hauteur temporelle limite Δt . On traduit ceci par la relation ci-dessous qui exprime le fait que l'impulsion est limitée par la transformée de Fourier ou de durée minimale (on parle aussi « d'impulsion transformée limite » d'après la traduction littérale de l'anglais *transformed limited*) :

$$\Delta\nu \Delta t \geq K \quad (1.25)$$

On peut démontrer que K est un coefficient qui dépend du profil temporel de l'impulsion. Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs de K [22] pour des profils les plus communément rencontrés :

Profils temporels	$A(t)$	K
Gaussien	$\exp\left[-\left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2\right]$	0,441
Sécante hyperbolique	$[\cosh\left(\frac{t}{\Delta t}\right)]^{-1}$	0,315
Lorentzien	$\left[1 + \left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2\right]^{-1}$	0,142

TABLEAU 1.1 – La valeur du paramètre K pour différents profils temporels.

Ainsi une impulsion de forme sécante hyperbolique de durée à mi-hauteur égale à 80 fs centrée sur la longueur d'onde 620 nm possède un spectre d'au moins 10 nm de largeur. Mais à l'inverse une impulsion dont le spectre est large de 10 nm autour de la longueur d'onde 620 nm peut durer plus longtemps que 80 fs. En effet, si toutes les composantes spectrales de l'impulsion ne sont pas en phase, cette dernière n'est pas de durée aussi courte que ne l'indique son spectre. Dans ce cas, l'impulsion n'est pas limitée par la transformée de Fourier.

1.2.2 La dérive temporelle de fréquences

L'utilisation d'impulsions lumineuses ultra-courtes nécessite donc de prendre en compte les propriétés propagatives de paquets d'onde à spectre large. La propagation d'une telle impulsion dans un milieu matériel dispersif aura des conséquences sur sa durée mais aussi sur son profil temporel. Reprenons l'expression (1.13) de la page 4. Elle traduit les caractéristiques dispersives du matériau que l'on supposera pour simplifier non absorbant. Quelles sont les conséquences d'un matériau dispersif sur la propagation d'une impulsion de distribution spectrale gaussienne $A(\omega) = A_0 \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega} \right)^2 \right]$ centrée autour ω_0 , limitée par la transformée de Fourier et donc de durée $\Delta t = \frac{1,414}{2\pi\Delta\omega}$? Pour y répondre, on introduit tour à tour les différents éléments du développement limité issus de l'expression (1.12) de la page 4 dans l'équation de Maxwell (1.5) (cf. p. 2). Pour cela, il faut aussi tenir compte de la relation de dispersion (1.11) de la page 4. En fin de compte, il suffit de supposer que les solutions sont des ondes planes dont les termes de phase contiennent les éléments du développement du vecteur d'onde. Les effets temporels sur la propagation des paquets d'onde sont obtenus après une transformée de Fourier inverse de la distribution spectrale $A(\omega)$ soit :

$$\vec{E}(t, \vec{r}) = \{TF^{-1}[E(\omega, \vec{r})]\}(t, \vec{r}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{E}(\omega, \vec{r}) \exp[-i(\omega t)] d\omega \quad (1.26)$$

Cela suppose que les solutions de l'équation de Maxwell soient séparables. Le résultat de ces calculs est résumé ci-dessous pour chaque éléments du développement (1.12).

- Si on se limite à l'ordre 0, l'OPPM s'écrit comme suit dans l'espace fréquentiel après projection selon la direction de propagation z :

$$E(\omega, z) = \int_{-\infty}^{-\infty} A_0 \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega} \right)^2 \right] \exp \left[-i \left(\omega_0 t' - k(\omega_0) z \right) \right] dt' \quad (1.27)$$

où $k(\omega_0) = \frac{\omega_0 n_\varphi(\omega_0)}{c}$. Dans l'espace direct, la transformée de Fourier inverse donne la distribution temporelle du paquet d'onde soit :

$$E(t, z) = A'_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\Delta t} \right)^2 \right] \exp \left[-i \left(\omega_0 t - \frac{\omega_0 n_\varphi(\omega_0)}{c} z \right) \right] \quad (1.28)$$

où $A'_0 = A_0 \sqrt{\frac{\Delta t}{\pi}}$. Donc après une propagation sur une distance l à travers le matériau, l'impulsion conserve un profil temporel gaussien et sa phase à l'instant $t = 0$ prend une valeur égale à $\frac{n_\varphi(\omega_0)l}{c} = \frac{l}{v_\varphi(\omega_0)}$.

- À l'ordre 1, on ajoute le terme de vitesse de groupe $\left(\frac{dk}{d\omega}\right)_{\omega_0} = \frac{1}{v_g(\omega_0)}$ dans la décomposition du vecteur d'onde. L'expression (1.8) de la page 3 devient après projection selon la direction z :

$$E(\omega, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} A_0 \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega} \right)^2 \right] \exp \left[-i \left(\omega_0 t' - \frac{\omega_0 z}{v_\varphi(\omega_0)} - \frac{(\omega - \omega_0)}{v_g(\omega_0)} z \right) \right] dt' \quad (1.29)$$

Dans le domaine temporel, la transformée de Fourier inverse aboutit à :

$$E(t, z) = A'_0 \exp \left[- \left(\frac{t - \frac{z}{v_g(\omega_0)}}{\Delta t} \right)^2 \right] \exp \left[-i\omega_0 \left(t - \frac{z}{v_\varphi(\omega_0)} \right) \right] \quad (1.30)$$

Le terme d'ordre 1 dans le développement des propriétés dispersives du matériau a donc pour conséquence de retarder le profil temporel de l'impulsion de $\frac{z}{v_\varphi(\omega_0)}$ qui reste toujours de forme gaussienne.

- À l'ordre 2, le terme $\frac{1}{D(\omega_0)} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 k(\omega)}{\partial \omega^2} \right)_{\omega_0}$ provoque un élargissement du profil temporel gaussien de l'impulsion après la traversée d'un matériau dispersif. Dans l'espace fréquentiel, on a alors :

$$E(\omega, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} A_0 \exp \left[- \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Delta\omega} \right)^2 \right] \exp \left[-i \left(\omega_0 t' - \frac{\omega_0 z}{v_\varphi(\omega_0)} - \frac{(\omega - \omega_0)}{v_g(\omega_0)} z - \frac{(\omega - \omega_0)}{D(\omega_0)} z \right) \right] dt' \quad (1.31)$$

et dans l'espace temporel :

$$E(t, z) = \sqrt{\frac{\Delta t(z)}{\pi}} A_0 \exp \left[-\Delta t(z) \left(t - \frac{z}{v_g(\omega_0)} \right)^2 \right] \exp \left[-i\omega_0 \left(t - \frac{z}{v_\varphi(\omega_0)} \right) \right] \quad (1.32)$$

avec $\frac{1}{\Delta t(z)} = \frac{1}{\Delta t} + 4iD(\omega_0)z$. On constate que l'impulsion initiale est élargie temporellement tout en restant gaussienne. Sa durée à mi-hauteur [21] est donnée par :

$$\Delta t' = 2\sqrt{\ln 2} \Delta t \sqrt{1 + \left(\frac{4\ln 2 D(\omega_0) z}{\Delta t} \right)^2}$$

- Si on poursuit le développement du vecteur d'onde au delà de l'ordre 2, divers effets apparaissent après propagation [24]. Citons par exemple l'apparition d'impulsions secondaires qui accompagnent une dissymétrie importante de l'impulsion à l'ordre 3 du développement. À l'ordre 4, on peut même apercevoir un piédestal.

1.2.3 Les méthodes de compensation de la dérive de fréquences

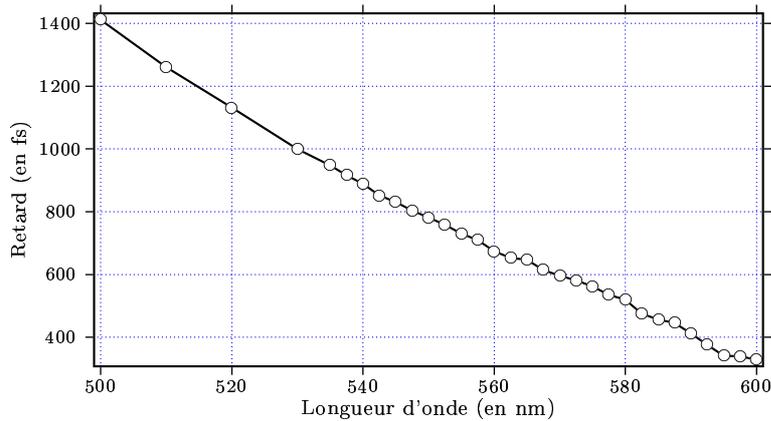


FIGURE 1.2 – Le glissement des fréquences dans un matériau dispersif constitué d'une lame de corindon de 2 mm d'épaisseur. La dérive de fréquences qui lui est associée est quasi-linéaire.

Nous venons de voir que les effets dispersifs des matériaux détériorent le profil temporel d'une impulsion à l'origine limitée par la transformée de Fourier. L'origine de ces effets est la dispersion de l'indice de certains milieux matériels. Nous avons également vu que cette dispersion a en général pour origine la présence de bandes de résonance électronique. La relation de Kramers-Krönig relie en quelque sorte les profils spectraux de ces bandes avec la dispersion de vitesse de groupe. Cette dernière se manifeste par un retard de propagation (qui est au premier abord linéaire d'après la figure 1.2) des composantes spectrales les unes par rapport aux autres. On appelle communément ces effets temporels glissement par analogie avec le gazouillis du champs des oiseaux (l'anglicisme *chirp* est aussi utilisé). Comment alors corriger ce glissement afin de conserver notamment la durée initiale de l'impulsion? Des techniques de compression ont été mises au point dans ce but. Elles utilisent la diffraction, la réfraction et la dispersion d'indice des milieux transparents. Elles peuvent aussi s'appuyer sur les différences de chemin optiques [25], introduites par des prismes et/ou des réseaux employés dans des configurations bien choisies. Dans ces systèmes, la dispersion doit généralement être **négative** c'est-à-dire que les composantes spectrales « bleues » se propagent plus vite que les « rouges » (à l'inverse de ce qu'il se produit dans le visible pour la plupart des verres).

Le compresseur à prismes

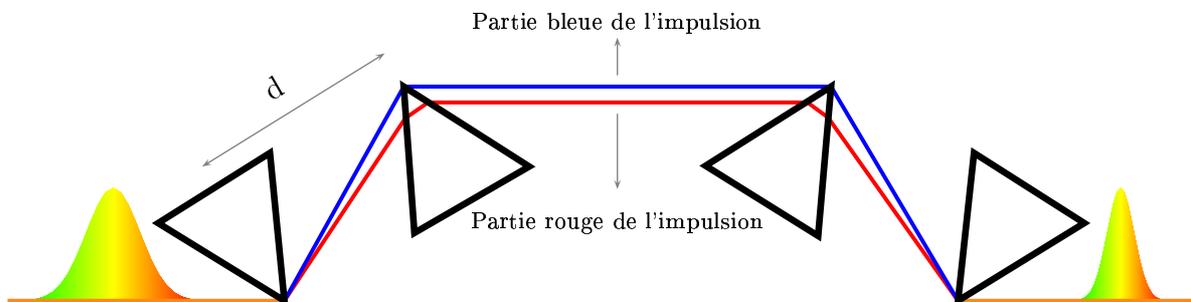


FIGURE 1.3 – Le schéma d'un compresseur à prismes. Les composantes « bleues » sont plus réfractées que les « rouges » de sorte que ces dernières (en avance dans les matériaux dispersifs positifs) parcourent plus de trajet optique dans le verre des prismes que les « bleues ».

À la lumière de la figure 1.2 de la page précédente, on constate que pour réaliser une compensation temporelle il faut de disposer d'un système présentant un glissement de pente opposée à celle de la dérive des fréquences du matériau. Deux paires de prismes identiques montés tête-bêche permettent d'obtenir une telle compensation. La distance d (v. fig. 1.3 p. 10) qui sépare l'apex des paires de prismes est la grandeur caractéristique de cette compensation. Pour la calculer, on réalise un développement de Taylor (en fait le même que (1.12) page 4) des distorsions de phase introduites par le système au voisinage de la pulsation centrale de l'impulsion soit :

$$\Phi(\omega) = \Phi(\omega_0) + (\omega - \omega_0) \left(\frac{d\Phi(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0} + \frac{1}{2}(\omega - \omega_0)^2 \left(\frac{d^2\Phi(\omega)}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} + \frac{1}{6}(\omega - \omega_0)^3 \left(\frac{d^3\Phi(\omega)}{d\omega^3} \right)_{\omega_0} + \dots \quad (1.33)$$

Afin de minimiser les pertes par réflexion, les prismes sont taillés à l'angle de Brewster et à l'angle de déviation minimale. Dans ces conditions, la phase du système s'écrit :

$$\Phi(\omega) = \frac{\omega}{c} L(\omega) \quad (1.34)$$

où $L(\omega)$ est le chemin optique introduit par le compresseur. La configuration du système impose que :

$$L(\omega) = \sin \theta \cdot dn(\omega) \quad (1.35)$$

avec $n(\omega)$ d'indice de dispersion du verre et θ l'angle d'incidence du faisceau.

Ainsi grâce aux équations (1.33), (1.34) et (1.35), on peut calculer les différents ordres de dispersion de la phase $\Phi(\omega)$. Le calcul montre qu'à l'ordre 2 de dispersion, le glissement possède une pente négative si la distance d est judicieusement réglée. L'ordre 3 est également négatif. En translatant un des deux prismes centraux selon une direction perpendiculaire à sa base (*i.e* en introduisant plus ou moins de verre dans le compresseur), la pente du glissement du système peut être ajustée de sorte que la dérive de fréquences des impulsions est corrigée. Cependant pour obtenir des impulsions très courtes, il est nécessaire de compenser les ordres supérieurs. En pratique on préfère, malgré l'ajout d'un ordre 3 de dispersion, le compresseur à prismes car les pertes par réflexion sont faibles.

Le compresseur à réseaux

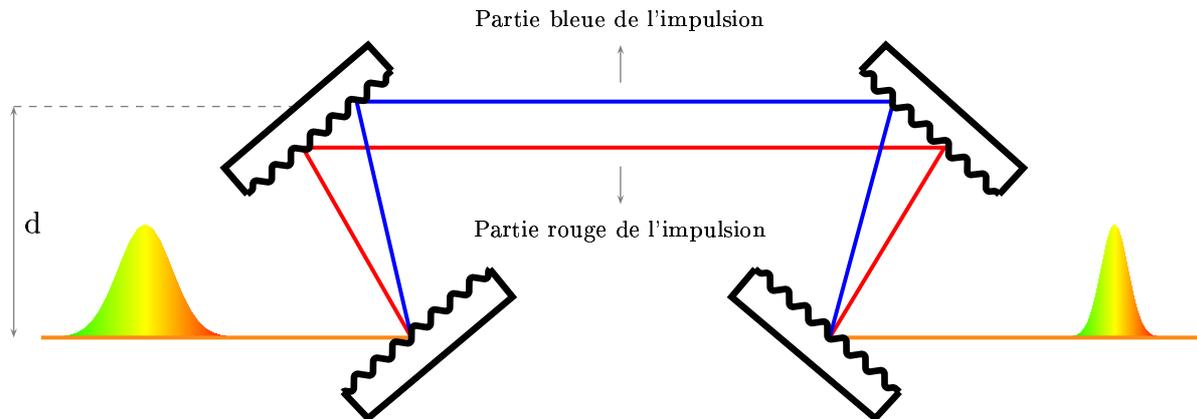


FIGURE 1.4 – Le schéma d'un compresseur à réseaux. Les composantes « bleues » sont moins diffractées par les réseaux que les « rouges » de sorte que ces dernières (en avance dans les matériaux dispersifs positifs) parcourent plus de distance dans le vide que les « bleues ».

En s'appuyant sur le même principe que le compresseur à prismes, on peut calculer la dispersion de phase d'un système à réseaux tel que celui présenté dans la figure 1.4 ci-dessus. Le système est constitué de deux paires de réseaux parallèles dont les centres sont séparés d'une distance d . Le chemin optique $L(\omega)$ introduit par le compresseur est donné par la formule des réseaux à l'ordre 1 de diffraction :

$$\sin \theta + \sin \phi = \frac{\lambda}{a} \quad (1.36)$$

où a est le pas du réseau. θ et ϕ représentent respectivement les angles d'incidence et de diffraction. En s'appuyant sur la détermination de $L(\omega)$ [21, 24, 25], l'expression des différents ordres de dispersion de phase du dispositif indique que l'ordre 2 est toujours négatif alors que l'ordre 3 est positif. La compensation de la dérive de vitesse de groupe d'effectue aussi en ajustant la distance d . Il est même possible de corriger l'ordre 4 de dispersion en changeant l'angle d'incidence du premier réseau et en le tournant légèrement dans son plan d'incidence [24]. En général, ces systèmes de compression sont associés aux compresseurs à prismes afin de disposer d'impulsions extrêmement courtes. L'équipe de Ch.V. Shank a démontré que les ordres 3 de dispersion des deux types de systèmes ont des signes opposés et peuvent s'annuler.

1.3 Caractérisation des impulsions lumineuses ultra-courtes

Nous avons vu que la connaissance de la distribution de l'amplitude spectrale $A(\omega)$ d'une impulsion et de son terme de phase $\Phi(\omega)$ suffit pour décrire une onde électromagnétique. Déterminer $A(\omega)$ est assez aisé si l'on possède un filtre spectral tel qu'un spectromètre. La mesure de la phase est plus difficile car il n'existe pas de détecteur suffisamment rapide pour mesurer les variations temporelles de l'onde dans le domaine des fréquences optiques (de l'ordre de quelques centaines de térahertz). En général pour faire ces mesures, l'astuce consiste à remplacer la mesure de phase par une mesure de distance. Cela est possible à l'aide de techniques interférométriques. Plusieurs sortes de géométries sont possibles : Michelson, Mach-Zehnder, etc. La plupart de ces dispositifs donne accès dans le plan d'interférence à une répartition d'intensité égale à :

$$I(t) = I_1 + I_2 + \sqrt{I_1 I_2} \cos[(k_1 - k_2)L + (\phi_1 - \phi_2)] \quad (1.37)$$

où l'intensité $I_1 = E_1 E_1^*$ est associée au champ électrique $E_1 = A_1 \exp[-i(\omega t - k_1 z + \phi_1)]$ et l'intensité $I_2 = E_2 E_2^*$ du champ $E_2 = A_2 \exp[-i(\omega t - k_2(z + L) + \phi_2)]$. L est la différence de marche introduite par l'interféromètre. Avec des impulsions ultra-courtes, la caractérisation est plus compliquée puisque la mesure seule de leurs spectres est insuffisante si elles ne sont pas limitées par la transformée de Fourier. Il est donc nécessaire de se munir d'outils permettant de déterminer le profil temporel de l'onde. Nous allons passer rapidement en revue quelques techniques de caractérisation d'impulsions lumineuses ultra-brèves.

1.3.1 Caractérisation de l'amplitude temporelle

Comment mesurer l'amplitude temporelle $A(t)$? Mesurer des phénomènes aussi court que quelques femtosecondes est une difficulté technologique réelle. En l'absence de détecteurs de résolution appropriée en dessous de plusieurs centaines de femtosecondes – les meilleures résolutions sont de l'ordre de 500 fs avec les caméras à balayage fente de dernière génération – la solution consiste à transposer la mesure temporelle dans le domaine spatial.

Toutefois, il est nécessaire de s'appuyer sur des processus de conversion instantanée. Le doublage ou le mélange de fréquences et l'absorption à deux photons en font partie. Ces processus sont non-linéaires. Ils apparaissent à forte intensité crête (c'est-à-dire avec des impulsions ultra-courtes). En effet, l'intensité est définie comme l'énergie reçue par unité de temps. Dans ces conditions, la polarisation du matériau n'ayant pas une réponse instantanée, cette dernière peut s'écrire en fonction du champ électrique excitateur $\vec{E}(t, \vec{r})$ à l'aide d'un développement.

On a donc :

$$\vec{P}(t, \vec{r}) = \varepsilon_0 \chi \vec{E}(t, \vec{r}) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} + \chi^{(2)} : \delta + \chi^{(3)} : \delta\delta + \dots] \vec{E}(t, \vec{r}) \quad (1.38)$$

où $\chi^{(n)}$ représente le tenseur d'ordre n de la susceptibilité diélectrique.

Le doublage de fréquences

Dans les résultats précédents, nous avons supposé les matériaux isotropes et homogènes – c'est-à-dire avec une susceptibilité diélectrique indépendante de la position \vec{r} . Certains matériaux possèdent en effet une susceptibilité χ qui varie à la fois avec la fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ et la position \vec{r} . Cela est le cas, entre autres, des matériaux biréfringents tels que le BBO (β -Barium Borate), le KDP (KH_2PO_4), le KTD ($KTiOPO_4$) ou le LBO (LiB_3O_5)... L'approximation dipolaire permet de décrire la propagation de la lumière dans des milieux matériels en termes de superposition d'ondes électromagnétiques harmoniques émises.

Une des principales caractéristiques de ces matériaux biréfringents réside dans l'anharmonicité de leur potentiel électronique qui découle de la structure cristalline qui les compose. À partir d'une onde incidente de pulsation fondamentale ω qui traverse le matériau, cette anharmonicité donne lieu à la génération d'ondes à des pulsations multiples de ω : les harmoniques. À l'ordre 2, on parle de doublage de fréquences. Cette génération étant peu efficace à base intensité, il faut disposer de faisceaux lumineux intenses pour qu'elle se réalise. Rappelons qu'à l'ordre 2 du développement (1.38), la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$ est décrite par un tenseur d'ordre 2 qui couple les différentes directions de propagation dans le cristal avec les différentes directions de polarisation du champ électrique. Pour ces matériaux non centro-symétriques, le tenseur $\chi^{(2)}$ est non identiquement nul. Par conséquent, l'efficacité de génération de second harmonique à la pulsation 2ω est non nulle. Le signal en intensité $I(2\omega)$ qui en découle est donné [22] par :

$$I(2\omega) = \frac{2^7 \pi^3 \omega^2 \chi_{eff}^{(2)2} l^2}{n^2 c^3} I^2(\omega) \left[\frac{\sin\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k l}{2}\right)} \right]^2 \quad (1.39)$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{l} l \text{ est l'épaisseur du matériau traversé,} \\ \chi_{eff}^{(2)} \text{ est le tenseur effectif de susceptibilité diélectrique d'ordre 2,} \\ \Delta k \text{ est l'accord de phase,} \\ I(\omega) \text{ est l'intensité incidente et} \\ n \text{ est l'indice moyen du matériau.} \end{array} \right.$$

Notons que lorsque le mélange d'ondes est réalisé à deux faisceaux d'intensité respective $I_p(\omega)$ et $I_s(\omega)$, comme dans les techniques de type pompe-sonde par exemple, l'intensité du champ de second harmonique $I(2\omega)$ est obtenu en remplaçant dans l'expression ci-dessus $I^2(\omega)$ par le produit $I_p(\omega)I_s(\omega)$. L'intensité du « doublé » possède alors un comportement bi-linéaire.

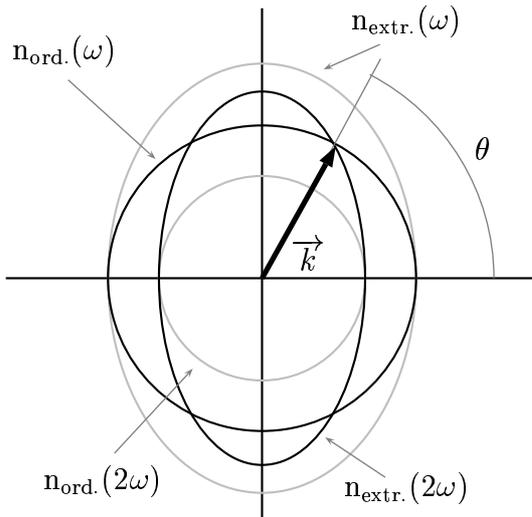


FIGURE 1.5 – Les ellipsoïdes obtenus à partir des nappes de surface des indices ordinaires et extra-ordinaires pour les harmoniques de fréquence fondamentale à ω et double à 2ω dans un matériau biréfringent. L'accord de phase de type I a lieu pour à l'angle θ lorsque l'ellipsoïde des indices extra-ordinaires à 2ω coupe la sphère des indices ordinaires à ω .

Quelles sont les conditions à remplir pour obtenir la meilleure efficacité de conversion? Comme l'indiquent les observations de E. Bartholin faites en 1669 sur une lame à faces parallèles d'un morceau clivé de spath d'Islande (de la calcite), la biréfringence du cristal est responsable de la propagation ordinaire d'une onde obéissant aux lois classiques de la réfraction (cette onde est appelée onde ordinaire) et de la propagation anormale d'une onde (elle est appelée onde extra-ordinaire). Cette biréfringence du cristal implique que l'onde ordinaire et l'onde extra-ordinaire ne se propagent pas à la même vitesse dans toutes les directions du matériau. On peut définir deux types de surfaces d'équi-vitesse de propagation (une pour l'onde à ω et une autre pour l'onde à 2ω) pour toutes les directions. Ces

surfaces sont des ellipsoïdes pour les ondes extra-ordinaires et des sphères pour les ondes ordinaires. Elles sont susceptibles de se croiser pour certaines directions de propagation privilégiées. Dans ce cas, la vitesse de l'onde ordinaire à ω est égale à celle de l'onde extra-ordinaire à 2ω de sorte qu'en tout point du matériau l'onde incidente à la pulsation fondamentale à ω génère une onde de second harmonique sans retard de phase. Il en résulte que les émetteurs à la pulsation double du fondamental interfèrent d'une manière constructive lorsque l'accord de phase ($\Delta k = 0$) est validé. Comme la vitesse de groupe des ondes dépend de leur état de polarisation, on distingue différents types d'accord de phase :

- Type I: deux ondes extra-ordinaires à ω donnent lieu à une onde ordinaire à la pulsation double. Ou bien deux ondes ordinaires génèrent une onde extra-ordinaire à la pulsation 2ω . La polarisation de l'onde à 2ω est orthogonale à celle de l'onde fondamentale.
- Type II: une onde extra-ordinaire et une onde ordinaire polarisées orthogonalement créent une onde à la pulsation double 2ω polarisée soit ordinairement, soit extra-ordinairement.

La dispersion en fréquence de la susceptibilité diélectrique constitue un effet limitatif au doublage de fréquences. Ainsi, pour une durée d'impulsion donnée, chaque matériau présente une bande spectrale de l'efficacité de conversion maximale. Cette efficacité dépend également de l'épaisseur du cristal utilisé à cause de sa dispersion de vitesse de groupe.

Les effets Kerr optiques

Reprenons l'équation (1.38) de la page 14 et voyons les effets liés au terme $\chi^{(3)}$. Contrairement au terme $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ peut être non identiquement nul pour les matériaux qui ne présentent pas de symétrie particulière. Ainsi n'importe quel matériau homogène est capable de donner lieu à des effets appelés effets Kerr optiques dont l'origine peut être décrite à l'aide d'un tenseur de susceptibilité d'ordre 3.

Les effets spatiaux : la (dé)focalisation non-linéaire

À partir des expressions (1.11), (1.20) et (1.21) données successivement aux pages 4 et 6, il est possible de définir un terme non-linéaire de l'indice de réfraction [21, 24] proportionnel à l'intensité du champ électrique d'excitation $I(t, \vec{r}) = \vec{E}(t, \vec{r}) \vec{E}^*(t, \vec{r})$. On a donc pour l'indice de réfraction :

$$n(t, \vec{r}) = n_0 + n_2 I(t, \vec{r}) \quad (1.40)$$

La distribution spatiale et transversale d'un faisceau intense peut donc affecter les propriétés réfractives d'un matériau fortement non-linéaire. La partie centrale d'un faisceau de profil gaussien est en effet plus intense que sa périphérie. Par conséquent au passage de ce faisceau, l'indice de réfraction du matériau présente également un profil non uniforme qui est différent au centre par rapport aux bords en fonction de la valeur de n_2 . Si cet indice de réfraction non-linéaire est positif, le chemin optique que traverse le faisceau est plus important au centre qu'aux bords. Le faisceau se propage donc à travers un matériau qui se comporte à la manière d'une lentille convergente : c'est l'auto-focalisation. On parle de lentille de Kerr. Au contraire si n_2 est négatif un effet de défocalisation se produit. Ces effets de lentille de Kerr ont des conséquences pratiques importantes pour la réalisation de sources-lasers ultra-courtes [22] utilisant des barreaux de saphir dopé aux ions titane comme milieu de gain. La méthode « *Z-scan* » [21, 25] – une technique à un faisceau – s'appuie elle aussi sur l'auto-(dé)focalisation et l'absorption à deux photons dont nous parlerons plus loin pour déterminer les valeurs de l'indice non-linéaire n_2 de certains matériaux.

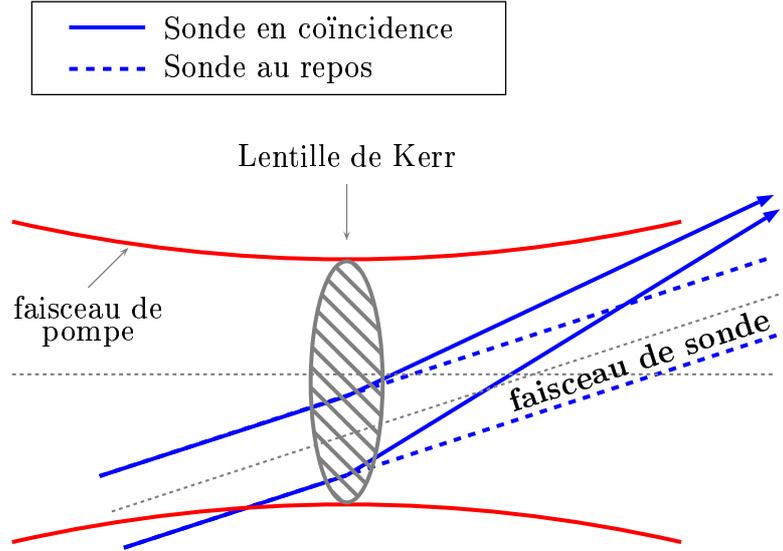


FIGURE 1.6 – Une illustration de la déflexion et de la focalisation induite d'un faisceau dans une lame de silice fondue. La pompe crée d'une lentille de Kerr transitoire. Lorsque les impulsions « sonde » et « pompe » sont en coïncidence temporelle : le faisceau-sonde est dévié par la lentille transitoire.

Des effets temporels de (dé)focalisation ou de déflexion accompagnent parfois les expériences de type pompe-sonde (cf. chap. 6 p. 147). La variation temporelle de l'intensité d'une impulsion intense ultra-courte (appelée communément la pompe) est capable d'induire des effets d'indice similaires à la lentille de Kerr sur le passage d'un faisceau lumineux peu intense (appelé en général la sonde). Ceci est illustré par la figure 1.6 pour une telle expérience réalisée dans de la silice fondue. Ces effets sont également rencontrés dans les techniques à deux faisceaux de mesures de variation photo-induite de l'indice de réfraction [21].

Les effets temporels: la modulation de phase

La dépendance temporelle que nous venons d'évoquer dans le cadre de l'effet Kerr optique a d'autres conséquences qui se produisent cette fois-ci dans le domaine spectral. En effet, à l'aide de la relation (1.11) de la page 4 et sachant que la phase de l'onde s'écrit $\Phi(t, \vec{r}) = \|\vec{k}(t, \vec{r})\|z$, la variation instantanée de phase – c'est-à-dire la pulsation – devient en tenant compte de l'indice de réfraction non-linéaire :

$$\delta\omega(t) = \omega(t) - \omega = -\frac{\partial\Phi(t, \vec{r})}{\partial t}z = -n_2 \frac{\omega}{c} \frac{\partial I(t, \vec{r})}{\partial t}z \quad (1.41)$$

avec z la distance parcourue dans le matériau non-linéaire.

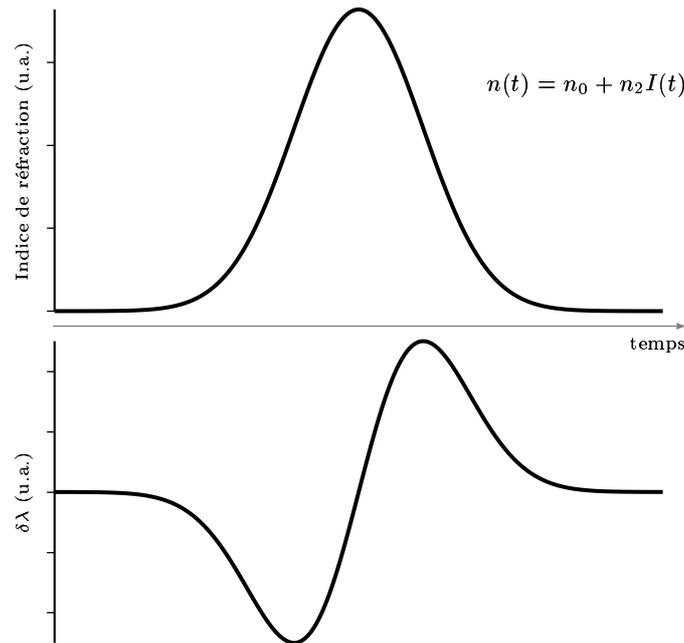


FIGURE 1.7 – Une illustration de l'auto-modulation de phase pour un matériau d'indice de réfraction non-linéaire positif. Figure du haut : variation temporelle de l'indice de réfraction. Figure du bas : décalage spectral de l'impulsion par modulation de phase.

Ainsi une impulsion lumineuse intense de profil temporel gaussien module sa phase de sorte que de nouvelles fréquences sont créées au cours de sa propagation. Si n_2 est positif, le front avant de l'impulsion contribue à l'apparition de basses fréquences. Quant au front arrière, il est associé à de nouvelles hautes fréquences. Par conséquent, l'impulsion s'enrichit de fréquences nouvelles : son spectre s'élargit. Cet élargissement est contenu dans l'enveloppe temporelle. Les nouvelles oscillations peuvent interférer constructivement ou soustractivement selon leur relation de phase [21, 24, 25]. Le spectre de l'impulsion se trouve altéré par des cannelures dont le nombre dépend de la valeur de n_2 [25]. Cet effet d'élargissement spectral par modulation de phase est utilisé pour obtenir des impulsions ultra-courtes après compression à la limite de Fourier (cf. § 1.2.1 p. 7). L'élargissement peut se produire en focalisant un faisceau intense dans une fibre optique monomode, une lame de corindon ou de silice, ou dans beaucoup d'autres milieux diélectriques...

L'absorption à deux photons

Dans les paragraphes précédents, nous n'avons tenu uniquement compte que de la partie réelle non-linéaire de l'indice complexe. Lorsqu'on applique la relation de Kramers-Krönig aux termes non-linéaires de $\bar{n}(\omega)$ [26–28], on peut définir à partir de la partie imaginaire de l'indice complexe $\bar{n}(\omega)$ un coefficient d'absorption non-linéaire :

$$\kappa(t, \vec{r}) = \kappa_0 + \beta \frac{c}{\omega} I(t, \vec{r}) \quad (1.42)$$

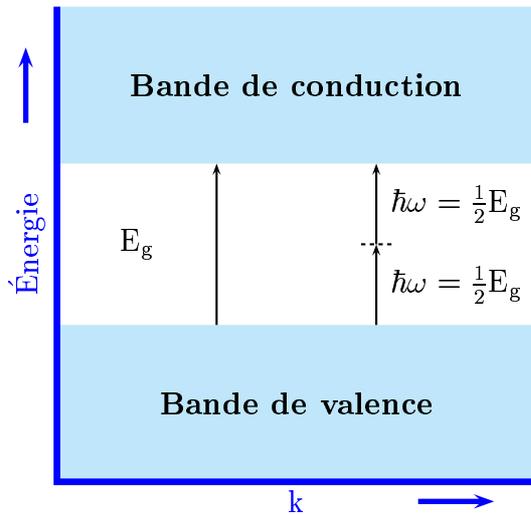


FIGURE 1.8 – Une illustration de l'absorption à deux photons. Il s'agit de l'absorption simultanée de deux photons d'énergie moitié $\frac{1}{2}\hbar\omega$ de celle de la bande interdite E_g électronique d'un semiconducteur.

$h\nu$ (cf. fig. 1.8) au-dessus de l'état initial. L'absorption à deux photons a également lieu dans les expériences de type pompe-sonde. Dans ce cas, à épaisseur constante du matériau traversé, l'efficacité d'absorption à deux photons varie de façon bi-linéaire avec l'intensité de chacun des deux faisceaux [25].

La détermination de la durée

Nous venons de passer en revue les principaux effets non-linéaires. Nous avons évoqué quelques unes de leurs applications. Notre propos est de décrire comment ces processus instantanés permettent de caractériser la durée d'impulsions lumineuses ultra-courtes.

En théorie, la meilleure façon de caractériser un phénomène ondulatoire est de le corrélérer avec un signal de référence plus court et bien connu. Cependant dans le domaine femtoseconde, il n'existe jusqu'à présent pas d'impulsions lumineuses sub-femtosecondes susceptibles d'effectuer une telle corrélation¹. On se « contente » donc de l'impulsion elle-même pour réaliser sa caractérisation. Cela s'effectue par une opération d'auto-corrélation que les processus précédemment cités autorisent de faire. Les signaux issus de l'auto-corrélation ont la forme suivante :

$$S_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t - \tau)dt \quad (1.43)$$

1. Cependant des résultats publiés par l'équipe de N.A. Papadogiannis dans la revue *Physical Review Letters* en novembre 1999 ont expérimentalement montré pour la première fois la possibilité de générer des impulsions lumineuses de quelques centaines d'attosecondes ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ fs}$) dans des jets de gaz moléculaire. Une équipe du Commissariat à l'Énergie Atomique dirigée par P.M. Paul a publié en juin 2001 des résultats similaires dans la revue *Science*.

β est appelé coefficient d'absorption à deux photons. En pratique, ce coefficient traduit la possibilité qu'un matériau possède d'absorber simultanément à forte intensité deux photons d'énergie moitié de celle E_g associée à la résonance. Cette probabilité de transition à deux photons a été calculée pour la première fois par M. Göppert-Mayer [29]. Deux photons ayant une relation de phase cohérente peuvent coopérer en excitant un électron au double de l'énergie d'un seul photon. Une radiation cohérente ayant une énergie $\frac{1}{2}h\nu = E_g$, pour laquelle un matériau est transparent, peut être absorbée grâce à ce processus coopératif. Ce dernier peut être vu comme une transition via un état virtuel à une énergie

L'inconvénient majeur de cette opération tient à sa parité. On perd en effet toute information sur le profil temporel initial de $I(t)$. Cependant à l'aide de quelques hypothèses sur la forme de l'enveloppe temporelle, il est possible d'obtenir sa durée à mi-hauteur Δt . Le tableau ci-dessous répertorie pour plusieurs profils la relation entre Δt et la largeur à mi-hauteur de la trace d'auto-corrélation $\Delta\tau$. Dans la suite de ce mémoire, nous appellerons par abus de langage trace d'auto-corrélation (ou de corrélation) le signal issu de cette opération mathématique (cf. relation (1.43) p. 19) et obtenu par des processus non-linéaires résolus temporellement.

Profils temporels	$A(t)$	$\frac{\Delta\tau}{\Delta t}$
Rectangle		1
Gaussien	$\exp\left[-\left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2\right]$	1,414
Sécante-hyperbolique	$[\cosh\left(\frac{t}{\Delta t}\right)]^{-1}$	1,543

TABLEAU 1.2 – La relation entre de la largeur Δt de différents profils temporels et la largeur $\Delta\tau$ de leurs auto-corrélations.

Plusieurs géométries sont à notre disposition pour obtenir un signal d'auto-corrélation optique. Il suffit de réaliser deux répliques identiques de l'impulsion (dans un montage interférométrique par exemple) et de disposer d'une ligne à retard variable micrométrique. Les processus d'auto-modulation de phase, de doublage de fréquences ou d'absorption à deux photons sont exploités pour l'opération d'auto-corrélation. Ils permettent à l'aide d'un interféromètre de type Michelson d'avoir des informations sur la pente de la dérive de fréquences de l'impulsion [22]. Pour cela, on exploite la mesure de l'inter-frange du signal modulé par l'auto-corrélation. Un montage non-colinéaire donne accès à ce signal sans fond continu [24]. Des variantes dites mono-coup ou utilisant la fluorescence à deux photons existent également. L'une des plus originales d'entre-elles, le « femtomètre » [24], extrait la durée seule de l'impulsion par comparaison du courant induit par absorption à deux photons dans une photodiode [30, 31] transparente à la longueur d'onde λ (donc non absorbante à λ) avec le carré du courant électrique photo-induit à un photon dans une photodiode absorbant la lumière à λ . Comme le processus à deux photons est quadratique selon l'intensité crête et que le processus d'absorption à un photon est linéaire. Cela revient à comparer le signal quadratique $S(2\omega) \propto \frac{\epsilon^2}{\Delta t}$ avec le signal linéaire au carré $S^2(\omega) \propto \left(\frac{\epsilon}{\Delta t}\right)^2$ où ϵ est l'énergie comprise dans l'enveloppe temporelle de l'impulsion. Par conséquent ce dispositif donne directement une valeur proportionnelle à Δt en faisant le rapport suivant des deux grandeurs $\frac{S(2\omega)}{S^2(\omega)}$.

1.3.2 Quelques techniques de mesure de durée et de phase

Bien que la connaissance de la durée constitue une donnée essentielle de la caractérisation des impulsions lumineuses, la détermination de l'amplitude et de la phase spectrales $A(\omega)$ et $\Phi(\omega)$ est bien souvent nécessaire en complément de Δt . Il existe néanmoins plusieurs systèmes de caractérisation qui utilisent des processus instantanés pour le fenêtrage temporel et des techniques interférométriques pour le fenêtrage spectral [32–35]. Deux familles de ces dispositifs ont été développées :

- ceux qui appliquent un filtre d'amplitude stationnaire (filtre spectral) suivi d'un filtre d'amplitude non-stationnaire (fenêtrage temporel) tels que la technique FDPM (*Frequency-Domain Phase Measurement*) et
- ceux qui appliquent d'abord un filtre d'amplitude non-stationnaire puis un filtre d'amplitude stationnaire comme dans la méthode FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*).

Commençons par la description de cette dernière technique.

La technique FROG (*Frequency-Resolved Optical Gating*)

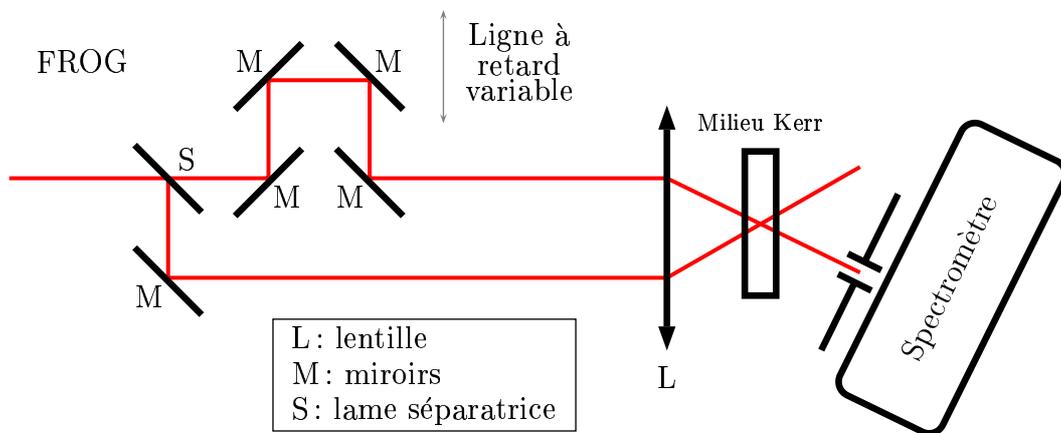


FIGURE 1.9 – Le schéma de principe d'un système de caractérisation FROG par effet Kerr.

C'est la technique la plus simple à mettre en œuvre puisqu'il s'agit d'une sorte d'expérience pompe-sonde résolue spectralement [36]. Une opération de corrélation temporelle est effectuée pour le fenêtrage temporel à l'aide de différents processus dits instantanés [37] tels que les effets Kerr optiques [38] comme dans le système du schéma 1.9 ou par doublage de fréquences dans un cristal biréfringent [39–43]. On parle alors dans ce dernier cas de SHG-FROG (*Second Harmonic Generation FROG*). Le faisceau du doublé est ensuite analysé par un spectromètre. On obtient ainsi une carte de signal SHG-FROG comparable à un spectrogramme de corrélation temporelle (cf. fig. 5.27 p. 114) dont la forme permet d'avoir des informations sur la loi de dérive de fréquences. Outre la simplicité de mise en place, la technique FROG présente l'avantage de pouvoir diagnostiquer visuellement les

propriétés de l'impulsion. La reconstruction de l'amplitude et de la phase spectrales fait appel à un algorithme itératif à base de transformées de Fourier [44–46], ou à base d'une technique de projection généralisée [47]. On utilise aussi des méthodes algorithmiques s'inspirant des réseaux neuronaux [48] ou des programmes appelés algorithmes génétiques [49]. Les solutions sont rarement triviales et la convergence du problème, malgré les progrès réalisés [50], est difficile à atteindre en particulier dans le cas du SHG-FROG à cause de la parité du processus de conversion. Au contraire, les techniques exploitant les effets basés sur $\chi^{(3)}$ peuvent lever cette ambiguïté mais nécessitent de travailler à forte intensité. La technique FROG semble donc bien adaptée à la caractérisation complète d'impulsions de forte intensité telles que celles provenant d'une chaîne d'amplification [38]

La technique FDPM (*Frequency-Domain Phase Measurement*)

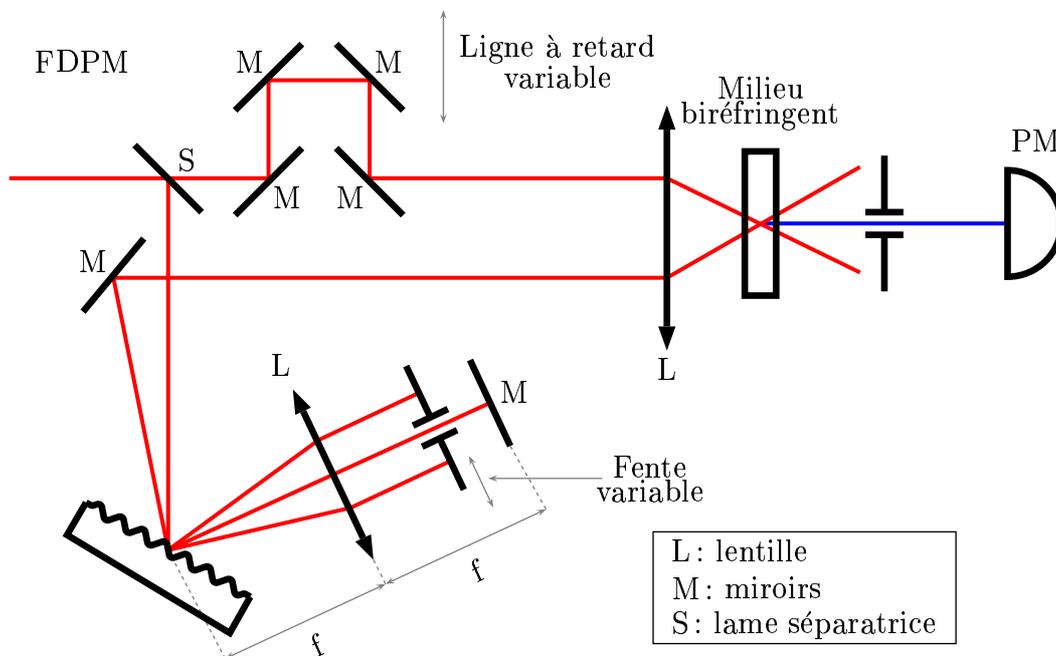


FIGURE 1.10 – Le schéma de principe d'un système de caractérisation FDPM.

L'autre technique de caractérisation de phase et d'amplitude que nous avons citée, appelée FDPM, fonctionne en inversant l'ordre des filtres stationnaires et non-stationnaires [22] par rapport à la technique FROG. Une impulsion est séparée en deux parties (cf. fig. 1.10) de sorte que l'une d'entre elles sert de référence. Quant à l'autre partie de l'impulsion, un dispositif de filtrage permet d'en extraire une fine tranche spectrale. L'impulsion qui sort du système de filtrage est alors temporellement allongée en vertu de la relation de Fourier. Une ligne à retard variable permet d'opérer une corrélation temporelle croisée entre les deux parties de l'impulsion dans un cristal biréfringent par génération de second harmonique [51]. Le signal est alors enregistré par un détecteur quadratique lent. On renouvelle l'opération pour différentes tranches prélevées dans le spectre de l'impulsion. Au final, on dispose d'une série de signaux de corrélation par génération de second harmonique

résolus spectralement comparable à la carte de signaux obtenus par la technique FROG. L'algorithme de reconstruction [52] possède l'avantage d'être simple à écrire. Cependant l'utilisation d'un dispositif de fenêtrage spectral n'est pas toujours aisé, de plus il très « consommateur » en photons car pour que l'algorithme soit efficace la sélection spectrale doit être la plus fine possible tout respectant la résolution du fenêtrage temporel [24]. En conséquence, seules les méthodes de conversion de fréquences sont envisageables pour la corrélation temporelle ce qui pose une fois de plus le problème de convergence de l'algorithme de reconstruction à cause de la parité de ces processus liés à $\chi^{(2)}$. De plus l'élargissement temporel produit par le fenêtrage spectral est défavorable à l'obtention d'une bonne résolution temporelle.

Le SPIDER (*Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction*)

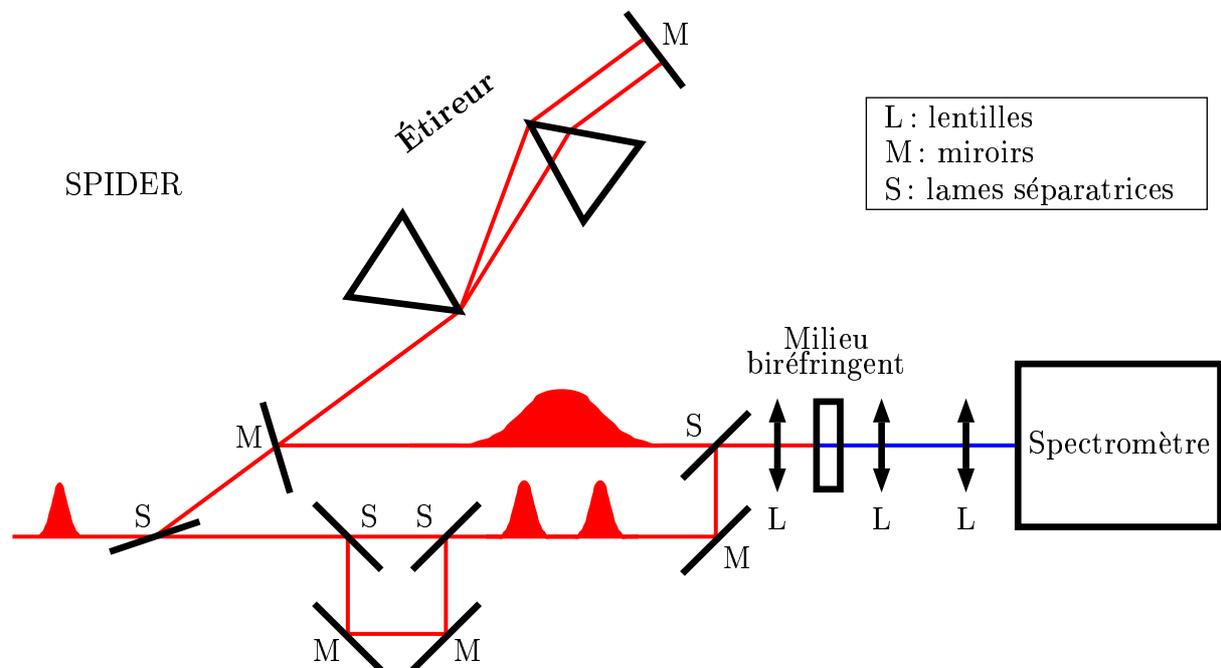


FIGURE 1.11 – Le schéma de principe d'un système de caractérisation SPIDER.

L'inconvénient principal des techniques précédentes tient aux problèmes de convergence des algorithmes de reconstruction et cela malgré les avancées faites dans ce domaine. Un autre défaut inhérent à ces méthodes de caractérisation est que le résultat n'est pas instantané car elles font appel à des algorithmes itératifs. Cela pose des problèmes pour caractériser des trains d'impulsions ultra-courtes très intenses et à basse cadence. C. Iaconis et I.A. Walmsley ont proposé en 1998 un système original appelé SPIDER d'après l'acronyme anglais (*Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction*) [53, 54]. Celui-ci possède l'avantage d'être une technique de mesure directe c'est-à-dire sans algorithme itératif de reconstruction. Une partie de l'impulsion à diagnostiquer est introduite (v. fig. 1.11 page précédente) dans une ligne à dispersion dont la loi de

phase est connue et linéaire. Ainsi les différentes fréquences de l'impulsion sont distribuées linéairement dans le temps. L'impulsion est étirée temporellement sans que ses propriétés spectrales soient modifiées. L'autre partie de l'impulsion initiale est à son tour partagée en deux répliques identiques. Elles sont retardées l'une par rapport à l'autre et servent de référence. Les deux répliques et l'impulsion étirée sont mélangées par un processus de doublage de fréquences dans un cristal biréfringent en configuration colinéaire. Les deux répliques retardées testent donc deux fines régions spectrales distinctes de l'impulsion étirée. Le signal obtenu par ce mélange d'ondes est ensuite injecté dans un spectromètre qui permet d'en observer les franges d'interférence. On en déduit la distribution de phase spectrale connaissant la durée qui sépare les deux répliques. Un algorithme numérique de reconstruction utilisant successivement [55] une transformée de Fourier, un filtre spectral, une transformée de Fourier et un opérateur de concaténation est nécessaire. Plusieurs innovations technologiques ont été apportées à ce système par C. Dorrer [32] en exploitant notamment l'ordre 2 de diffraction du spectromètre. Malgré la robustesse et l'efficacité du SPIDER, il reste néanmoins lourd à mettre œuvre du point de vue expérimental. Pour les situations qui ne demandent pas autant de précision ou des résultats instantanées, on préférera le système FROG.

1.4 Génération d'impulsions lumineuses ultra-courtes

Désormais, nous connaissons les principales propriétés des impulsions lumineuses ultra-brèves ainsi que les effets non-linéaires les plus courants qu'elles sont susceptibles de produire. Nous avons vu quelques méthodes plus ou moins complètes de caractérisation. Voyons à présent comment fonctionnent les sources-lasers à impulsion ultra-courte. Nous allons décrire un exemple de ces sources que nous avons utilisé dans nos expériences : le laser à colorant à collision d'impulsions.

1.4.1 Le blocage de modes

La relation de Fourier indique que la condition nécessaire pour disposer d'un phénomène ondulatoire court est de rendre son spectre large. Mais cette condition n'est pas suffisante si les relations de phases ne sont pas fixées. Prenons le cas de deux sources oscillant respectivement à deux pulsations très proches à ω_1 et ω_2 . La superposition de ces deux signaux donne lieu à des battements. Une composante rapide à la somme moyenne $\frac{\omega_1 + \omega_2}{2}$ des pulsations est modulée par une composante lente à la différence moyenne $\frac{\omega_1 - \omega_2}{2}$ des pulsations (cf. figures 1.12 (A) et (D) p. 25). Si on applique ce raisonnement à N ondes de pulsations toutes voisines avec des relations **de phase fixées et constantes**, on obtient toujours une composante rapide oscillant sous une enveloppe lente de plus en plus étroite dans le temps au fur et à mesure que N augmente (cf. figures 1.12 (E) et (F) ci-dessous). Rendre les phases de chaque composante spectrale fixes et constantes est ce

qu'on appelle communément le blocage de modes [22, 56] (*modelocking* en anglais). Par contre dans les mêmes conditions mais avec des phases aléatoires, les champs ont la même probabilité d'interférer constructivement que d'interférer soustractivement. Cela donne lieu à un « bruit » comme l'illustrent les encarts (B) et (C) de la figure 1.12.

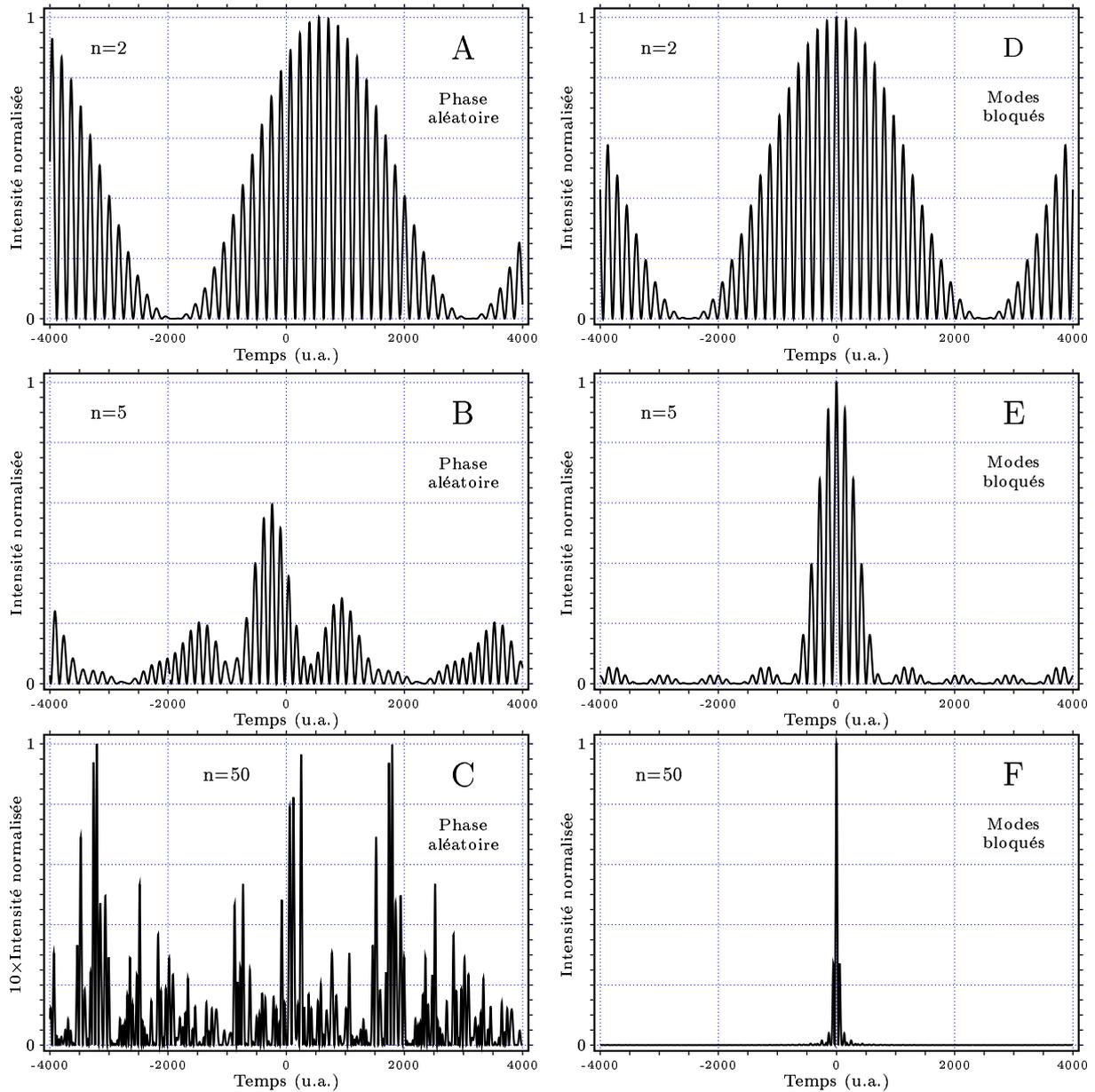


FIGURE 1.12 – Le principe du blocage de modes pour la génération d'impulsions lumineuses ultra-courtes. Intensité des battements de 2 oscillations aux fréquences proches : (A) avec les phases aléatoires et (D) avec les phases constantes. Intensité des battements de 5 oscillations aux fréquences proches : (B) avec les phases aléatoires et (E) avec les phases constantes. Intensité des battements de 50 oscillations aux fréquences proches : (C) avec les phases aléatoires et (F) avec les phases constantes.

Rappelons qu'un laser est un oscillateur qui fonctionne le plus souvent dans une cavité de type Fabry-Pérot. Dans une telle cavité seuls oscillent les modes de fréquences multiples de $\frac{c}{2L}$ où L est la longueur de la cavité. Cependant, seuls quelques uns de ces modes donnent effectivement lieu à une émission de type laser : ceux dont les pertes sont inférieures au gain du milieu amplificateur. En général, dans une cavité de 1,80 m de long, on dispose tout de même de plusieurs dizaines de milliers de modes longitudinaux, ce qui est largement suffisant pour obtenir, après blocage de modes et en utilisant un milieu de gain de largeur de bande spectrale suffisante, des impulsions ultra-courtes de quelques dizaines de femtosecondes dans le domaine visible. Il faut donc trouver une méthode qui couple entre eux le maximum de modes possibles en maintenant leur relation de phase constante.

On distingue deux types de blocage de modes :

- le blocage de modes actif pour lequel un élément extérieur à la cavité va synchroniser les différents modes et
- le blocage de modes passif où les propriétés optiques des matériaux eux-mêmes de la cavité facilitent cette synchronisation.

En ce qui concerne les méthodes actives, citons la modulation de transmittance de la cavité du laser par un modulateur acousto-optique inséré dans cette même cavité [25]. Dans cette technique une onde acoustique (appelé « *Q-switch* » en anglais) générée dans un prisme par un élément piézo-électrique induit, par l'intermédiaire d'un réseau de pression, un réseau d'indice stationnaire qui crée des bandes de fréquences latérales en phase au voisinage des modes de la cavité. Ces bandes contribuent après quelques aller-retours dans la cavité au blocage de modes. Une autre technique consiste à moduler le gain de la cavité par un pompage synchrone à l'aide d'un laser impulsif [22]. Pour cela, des ajustements précis de la longueur L de la cavité sont nécessaires afin d'adapter sa fréquence libre $\frac{c}{2L}$ à la cadence du laser de « pompe ».

Les méthodes passives de blocage de modes ont eu un franc succès depuis que les propriétés « magiques » du saphir dopé aux ions titane ($Ti:Al_2O_3$ ou $Ti:Sa$) ont été comprises au début des années 1990. Les lasers qui utilisent ces matériaux comme milieu de gain bénéficient de ses propriétés non-linéaires pour la génération d'impulsions ultra-courtes. En effet, la forte non-linéarité de son indice de réfraction permet à un faisceau intense de profil gaussien de s'auto-focaliser par effet Kerr optique. Si on masque les bords du faisceau en insérant un diaphragme dans la cavité, on favorise les modes les plus intenses qui contribuent à l'amplification de la lumière par émission stimulée. Ces modes possèdent des relations de phase verrouillées. En effet comme l'illustrent les encarts (C) et (F) de la figure 1.12 de la page précédente, on peut montrer que l'intensité issue

de la superposition de plusieurs champs aux phases aléatoires est inférieure à celle issue de la superposition de plusieurs champs aux phases bloquées. On parle de blocage de modes par lentille de Kerr (ou *Kerr Lens Modelocking* (KLM) en anglais). De plus ces modes auto-focalisés qui contiennent beaucoup d'énergie donnent lieu à une importante auto-modulation de phase dans un matériau à fort $\chi^{(3)}$ comme le *Ti:Sa*. Ils contribuent ainsi à l'élargissement du spectre des impulsions. La présence d'une auto-focalisation et d'une auto-modulation de phase simultanée est responsable d'un comportement qualifié de quasi-soliton.

Avant l'avènement du laser *Ti:Sa* en tant que source femtoseconde, la principale méthode de blocage de modes passif reposait sur l'utilisation conjointe d'un absorbant et d'un milieu de gain saturables. Prenons le cas d'une impulsion se propageant à travers un absorbant saturable : son front avant est atténué par rapport au front arrière. L'impulsion est alors rétrécie temporellement par l'avant. Lorsqu'elle traverse un milieu de gain saturable, son front avant est plus amplifié que ne l'est le front arrière. L'impulsion est alors rétrécie temporellement par l'arrière. En combinant ces deux effets, on aide les modes les plus intenses (ceux dont les relations de phase sont bloquées) à osciller dans la cavité. Ce type de blocage de modes est généralement utilisé dans les lasers à colorant. Dans le paragraphe qui suit, nous allons décrire un exemple de ce type de laser que nous avons exploité : un laser à colorant à collision d'impulsions appelé CPM (d'après l'anglais *Colliding Pulses Modelocking*).

1.4.2 L'oscillateur à collision d'impulsions (CPM)

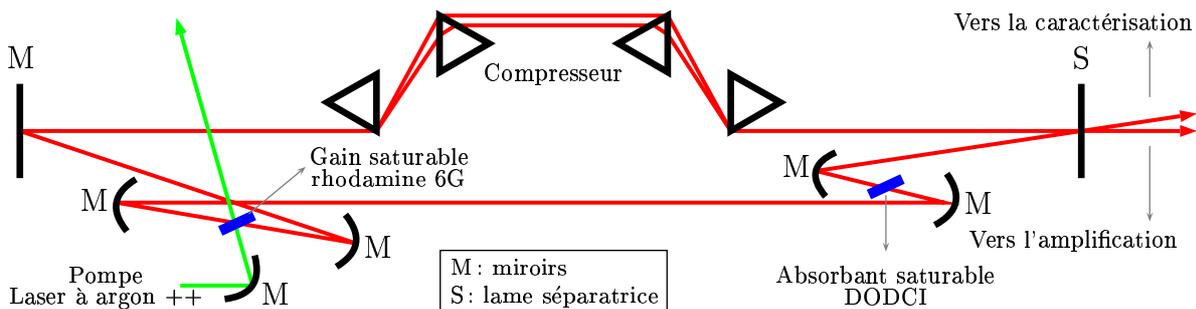


FIGURE 1.13 – Le schéma de la cavité en anneau à compensation de la dérive de fréquences intra-cavité d'un laser impulsif à colorant de type CPM.

Le laser CPM est constitué d'une cavité en anneau (cf. fig. 1.13). Le milieu de gain saturable est un jet d'éthylène-glycol dans lequel est dilué un colorant : la rhodamine 6 G. Ce milieu est pompé en continu par un laser à argon ionisé de 9 W de puissance (SPECTRAPHYSICS). La raie la mieux absorbée par la molécule de rhodamine est celle qui est émise à 514,5 nm. L'émission du colorant se fait autour de la longueur centrale à 590 nm [22]. En régime continu, le laser CPM fonctionne autour de cette longueur d'onde. En introduisant un absorbant saturable, le laser peut fonctionner en régime impulsif. L'absorbant

saturable le mieux adapté pour ce milieu de gain est le 3,3'-diéthylloxadicyanone iodure (ou DODCI) dilué dans un jet d'éthylène-glycol. En fait, la fonction d'absorbant saturable est assurée par le photo-isomère de la molécule excité par l'émission à 590 nm. Par conséquent, le maximum d'absorption de son état fondamental (situé à 580 nm) se décale vers le rouge de sorte qu'en régime impulsif le laser émet vers 620–630 nm. Signalons que les jets sont obtenus à l'aide de pompes de pression faisant circuler les liquides à travers de fines buses. Les jets ont quelques centaines de micromètres d'épaisseur afin de minimiser les effets de dispersion de vitesse de groupe. De plus, ils sont orientés à l'angle de Brewster pour réduire les pertes par réflexion.

La position des deux jets dans la cavité n'est pas quelconque. Chacun se trouve au centre d'une intra-cavité focale (un télescope de 50 mm de focale) qui permet d'y focaliser fortement le faisceau afin de travailler en régime non-linéaire. La cavité en anneau permet aux impulsions de se propager en sens contraire. On peut montrer que deux impulsions contre-propageantes qui interfèrent dans le jet d'absorbant saturable y créent un réseau d'amplitude et de phase. Ce réseau transitoire rétrodiffuse une partie de la lumière d'une impulsion sur l'autre et vice-versa. Ce processus de rétroaction est à l'origine du blocage de modes passif. Il est nécessaire que les deux impulsions retrouvent les mêmes conditions de gain après leur synchronisation dans le jet d'absorbant saturable. Dans ce but, on place le jet de milieu de gain et le jet d'absorbant saturable à un quart de la longueur de la cavité l'un de l'autre.

Cependant, l'utilisation conjointe d'un absorbant et d'un milieu de gain saturables n'est pas suffisante pour obtenir des impulsions les plus courtes possibles. Cette durée est limitée théoriquement à 30 fs par le spectre de la luminescence de la rhodamine et la bande passante du DODCI. En raison de la dispersion de vitesse de groupe contractée à la traversée des jets de colorant et des différents éléments optiques, les impulsions s'élargissent temporellement. Pour compenser cette dispersion, un compresseur à prismes est inclus dans la cavité. Les prismes sont également orientés à l'angle de Brewster pour limiter les pertes de la cavité. Au final, nous obtenons un train d'impulsions cadencé à 83 MHz, centrées en 620 nm, de 80 fs de durée à mi-hauteur et de 20 pJ environ par impulsion. Compte tenu de la faible énergie par impulsion, nous utilisons une chaîne d'amplification que nous allons rapidement décrire.

1.4.3 La chaîne d'amplification

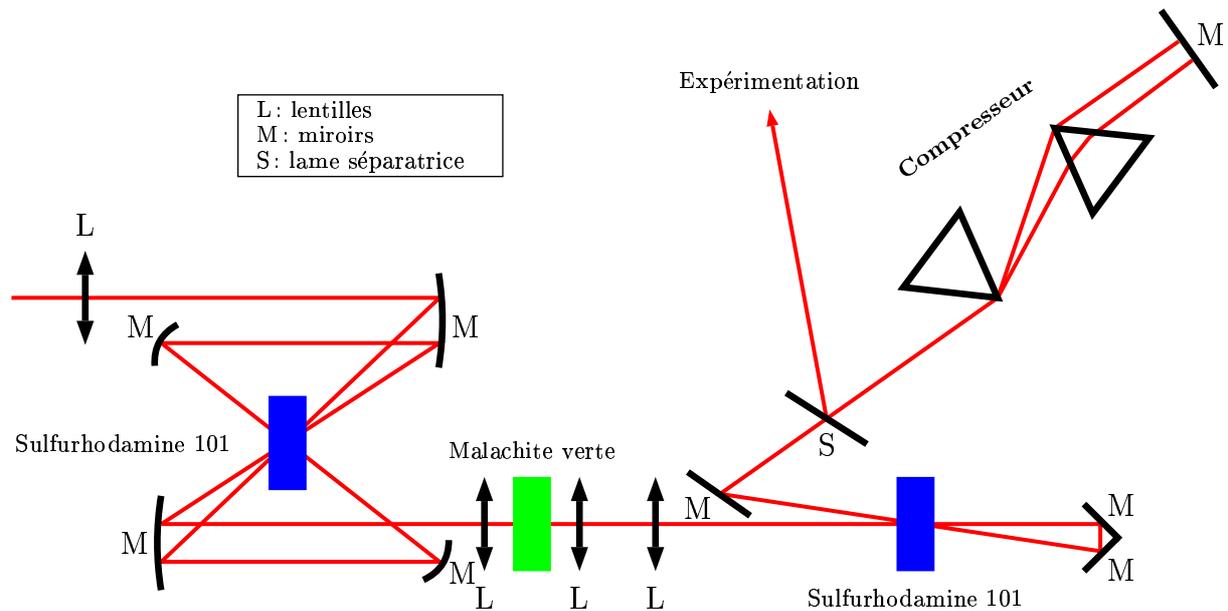


FIGURE 1.14 – Le schéma de la chaîne d'amplification à deux étages.

Pour obtenir un gain maximum, la solution retenue consiste à procéder en plusieurs étapes [57]. La chaîne que nous employons est divisée en deux étages (cf. fig. 1.14). Le premier étage est un préamplificateur multipassage composé d'une cavité qui assure trois passages des impulsions dans le milieu de gain. Ce milieu est un jet d'éthylène-glycol avec de la sulfurhodamine 101 dissoute et pompé par un laser impulsif. Ce laser de « pompe » est de type néodyme-YAG déclenché par un « *Q-switch* » (TFR de SPECTRA-PHYSICS). Il émet à 532 nm des impulsions de 6 ns cadencées à 1 kHz et doublées par un cristal biréfringent en extra-cavité avec une puissance moyenne de 200 mW. Dans ces conditions et étant donné que la durée de vie des états excités de la rhodamine est assez courtes (quelques nanosecondes), le gain du premier étage est relativement élevé et vaut environ 10 000. Quant au second étage, il s'agit d'une cuve contenant le même milieu de gain que le premier étage. Un coin de cube permet de faire deux passages dans la cuve. Le pompage est également effectué par une partie des impulsions du TFR. Cet étage augmente l'énergie des impulsions d'un facteur 10 à 15. Le déclenchement des « impulsions de pompe » est obtenu par la détection à l'aide d'une photodiode rapide. Il est synchronisé par une ligne à retard électronique avec les impulsions issues du laser CPM (appelé communément aussi oscillateur CPM). Malgré la saturation de la chaîne d'amplification, les fluctuations de l'intensité en sortie de chaîne sont importantes. Elles sont essentiellement dues aux variations des impulsions du TFR d'un tir à l'autre. En pratique, ces variations sont liées à la mise en marche de son « *Q-switch* » dont les

instabilités de déclenchement sont couplées aux accidents de détection de la photodiode de commande et aux fluctuations du laser CPM.

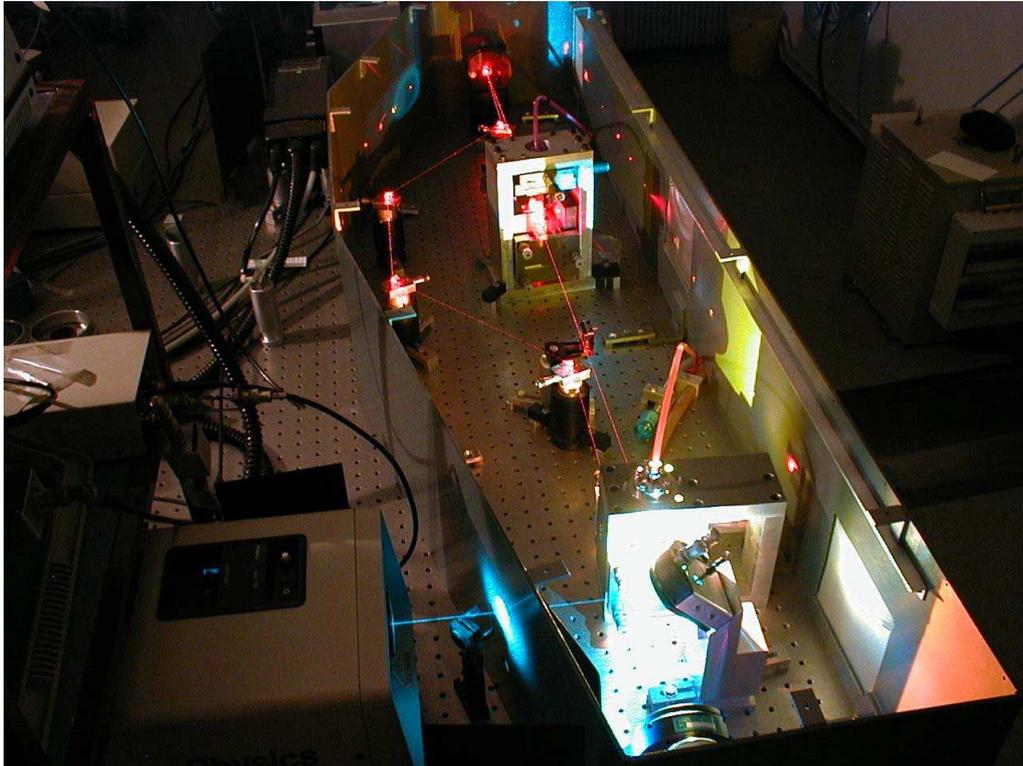


FIGURE 1.15 – Photographie de l'oscillateur CPM. On distingue clairement la cavité en anneau et le faisceau d'impulsions femtosecondes rouges traversant le compresseur. Les jets de gain (en bas au premier plan) et d'absorbant (au second plan) saturables sont situés dans les blocs de support des cavités confocales. On remarquera sur la droite entre les deux blocs des cavités confocales, en projection sur le caisson interne de l'oscillateur, la marque orange de la fluorescence de la rhodamine. En régime continu, le faisceau de ce laser possède cette couleur. En bas à gauche, le laser de pompe à argon et son faisceau bleu. Au fond, le miroir de sortie vers la chaîne d'amplification et l'expérimentation.

Au final, cette chaîne multiplie d'un facteur environ 100 000 à 150 000 l'intensité des impulsions du laser CPM (jusqu'à $3 \mu\text{J}$). Cette amplification s'accompagne d'amplification d'émission spontanée (ASE) (d'après l'anglais *Amplification of Stimulated Emission*). Elle est peu cohérente et possède le même profil que les impulsions du TFR. Afin de la réduire, un élément de découplage constitué d'un jet de malachite verte diluée dans de l'éthylène-glycol est introduit entre les deux étages d'amplification. Il joue le rôle d'absorbant saturable et filtre aussi les millions d'impulsions de l'oscillateur CPM qui n'ont pas été amplifiées. Un compresseur à prismes en sortie de la chaîne d'amplification compense l'élargissement temporel contracté à travers les différents éléments optiques dispersifs.

Chapitre 2

L'élaboration d'opales artificielles inverses de silice

2.1 Les origines

IL est possible de montrer que les caractéristiques électroniques des semiconducteurs se déduisent de l'arrangement atomique cristallin. Dans cette famille de matériaux, la périodicité de la structure cristalline confère à la fonction d'onde de l'électron des propriétés bien particulières. Ainsi il existe une gamme d'énergies (ou de fréquences) pour laquelle aucun électron ne peut se propager dans le matériau quelle que soit sa direction.

On parle alors de bande interdite électronique. Les progrès de la microélectronique et la nécessité d'une convergence vers la photonique ont conduit la communauté scientifique à imaginer des matériaux dont les propriétés pour des photons seraient similaires à celles des semiconducteurs atomiques pour des électrons. E. Yablonovitch démontra [58] la possibilité théorique de transposer ces propriétés dans le domaine optique dans le but d'inhiber l'émission spontanée. Il s'agit alors de réaliser des matériaux qui présentent une bande de fréquences (ou d'énergies) à l'intérieur de laquelle aucun photon ne peut se propager. Pour atteindre cet objectif, la démarche suivie a été de procéder par analogie avec le domaine électronique [59]. Elle s'est portée sur la conception de structures périodiques de matériaux diélectriques. On parle alors de « cristaux photoniques » ou plus généralement de « matériaux photoniques ». Le principe de leur réalisation repose sur la détermination des paramètres structuraux (structure périodique, paramètre de maille, constante diélectrique des matériaux uti-

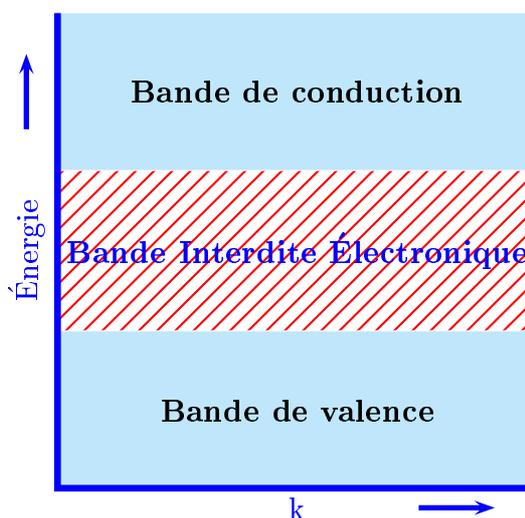


FIGURE 2.1 – La bande électronique interdite ouverte entre les bandes de valence et de conduction d'un semiconducteur.

lisés...) nécessaires à l'obtention d'une bande photonique interdite (BIP). C.M. Soukoulis fit en 1990 la démonstration théorique [60] que l'empilement de type diamant de sphères diélectriques peut présenter une « BIP complète » (*i.e.* quelle que soit la direction de propagation).

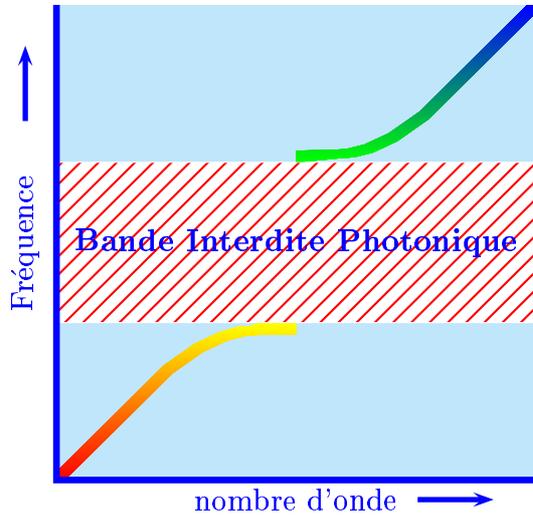


FIGURE 2.2 – *Bande interdite photonique (BIP) dans un matériau photonique. La courbe colorée symbolise la dispersion normale des fréquences. Cette courbe devient anormale dans la bande interdite photonique dans laquelle elle n'est pas définie. Le vecteur d'onde de propagation est purement imaginaire dans la BIP.*

« BIP complète ». D'autre part, il a été prouvé [62–65] que des structures périodiques constituées d'empilement régulier d'autres types d'éléments (rondins de section carrée, ovoïdes, barreaux cylindriques, etc.) peuvent également présenter une telle BIP en validant des contrastes d'indice plus sévères.

Les efforts de réalisation de ces structures se sont rapidement heurtés à un obstacle important : celui de contrôler l'arrangement périodique à trois dimensions avec une longueur de cohérence raisonnablement grande à l'échelle submicrométrique. En effet l'obtention d'une bande interdite photonique est liée à la modulation spatiale de l'indice de réfraction à l'échelle de la longueur d'onde optique (cf. chap. 4 p. 70). En raison de ces difficultés de fabrication, les efforts ont rapidement porté sur des structures périodiques à deux dimensions. L'inconvénient majeur de ces structures est que pour obtenir une « BIP complète », il est difficile d'atteindre les conditions de contraste d'indice que doivent vérifier les matériaux diélectriques utilisés. Souvent ces conditions ne sont pas remplies. On se contente alors de réaliser des structures présentant une bande de fréquences interdites aux photons qui dépend de leur direction de propagation. On parle ainsi de « pseudo-BIP » également appelée *stop-band* (en anglais) ou pic d'extinction (en français). Les progrès de la lithographie et de l'épitaxie en microélectronique ont permis l'élaboration de telles structures [66, 67]. Cependant la plupart de ces procédés nécessite une bonne maîtrise

Mais pour cela il faut respecter des contraintes de contraste des indices de réfraction $\alpha_n = 1 - \frac{\beta_s(n_s-1)+1}{n_v}$ (avec $\beta_s \approx 0,34$ pour la compacité de la structure diamant) telles que la constante diélectrique entre les sphères $n_s = \sqrt{\varepsilon_s}$ et les pores $n_v = \sqrt{\varepsilon_v}$ soit au moins égale à environ 2,1 [60, 61]. On définit la compacité β_s de la structure comme étant le rapport entre le volume V_s qu'occupent les éléments de structure (dans le cas présent des sphères) et le volume V_m d'une maille élémentaire (ici une maille de structure diamant). Il s'agit de la contrainte la moins sévère à valider parmi toutes les structures cristallines existantes. En effet, cela provient du fait que la structure de type diamant possède un zone de Brillouin qui se rapproche le plus de la sphère, forme qui donne lieu à une

technique et ne permet pas en général d'obtenir des échantillons de grandes dimensions (*i.e.* avec plusieurs milliers de mailles élémentaires). De plus, bien qu'il soit possible de réaliser des structures relativement complexes, ces méthodes se limitent à des empilements périodiques d'éléments simples (films, rondins...). Or ces structures nécessitent des conditions assez difficiles à atteindre pour disposer d'une « BIP complète ».

Les efforts d'élaboration d'arrangements périodiques submicrométriques se sont tournés vers des méthodes empruntées à la nature [68]. Les structures auto-organisées de colloïdes de sphères de dimensions inférieures au micromètre sont devenues fort prometteuses. De nombreuses études ont montré la possibilité de réaliser des matériaux photoniques par cisaillement [69–71] ou par écoulement entre deux lames [72–75] de solutions colloïdales. Ainsi l'engouement à propos de structures périodiques auto-organisées à deux dimensions de sphérules diélectriques a conduit de nombreux chercheurs tels que V.N. Bogomolov, C. López ou Yu.A. Vlasov à étudier une famille de matériaux photoniques particuliers : les opales [76–82]. Les années 1960 ont vu l'avènement de progrès considérables en imagerie par microscopie électronique. L'utilisation d'un microscope à balayage électronique [83–85] a permis de comprendre la structure interne des opales naturelles. J.V. Sanders fut un des premiers qui démontra l'origine des propriétés optiques des opales du Brésil à partir de la structure de leur empilement périodique de sphérules de silice. Les reflets colorés (en fait des pics d'extinction) peuvent alors s'expliquer par des effets de diffraction de Bragg. Les opales se comportent à la manière de miroir de Lippmann dont la distance inter-plan est donnée par la distance entre les centres des sphères. Seules les ondes lumineuses dont la demi-longueur d'onde est un nombre de fois entier cette distance vue sous leur angle de propagation sont diffractées et réfléchies par interférence constructive. Depuis, de nombreux efforts ont été consentis afin de disposer d'opales artificielles. Elles présentent l'avantage, à l'instar de leurs homologues naturelles, d'être constituées d'un empilement régulier auto-organisé de sphérules. Ce chapitre est consacré à l'élaboration d'opales artificielles inverses de silice. Le terme « inverse » désigne le fait que la constante diélectrique des sphères (ou indice de réfraction) est inférieure à celle du milieu qui remplit les pores entre les sphérules. Le principe de fabrication de ces matériaux s'inspire assez largement des étapes géologiques d'élaboration des opales naturelles. Celles-ci sont bien résumées dans l'article très complet écrit par P. Pieranski [86]. On y distingue quatre phases principales :

- l'étape I : la synthèse des colloïdes ;
- l'étape II : la sédimentation des sphérules ;
- l'étape III : la consolidation des opales par frittage et
- l'étape IV : l'imprégnation des échantillons.

Les trois paragraphes de ce chapitre qui suivent, développent ces étapes. Le chapitre 3 à suivre traitera brièvement de l'aspect théorique des matériaux photoniques. Quant aux deux chapitres 4 et 5 qui lui succèdent, ils sont respectivement consacrés aux propriétés optiques et aux propriétés propagatives lumineuses de ces opales artificielles inverses de silice.

2.2 La fabrication d'opales artificielles inverses de silice

2.2.1 L'étape I : la synthèse des colloïdes de silice

La première séquence de l'élaboration des opales artificielles de silice est certainement la plus cruciale de toutes. En effet, nous verrons que la maîtrise de la fabrication des « briques élémentaires » conditionne largement la qualité finale des échantillons. Comme les opales sont des structures périodiques auto-organisées de sphérules diélectriques aux dimensions submicrométriques, il est indispensable de disposer d'une collection de sphères de colloïdes de taille et de distribution bien connues. Il est important de bien comprendre la nature des colloïdes de silice et leur processus de croissance. L'utilisation du microscope à balayage électronique a également permis d'explorer la structure interne des opales.



FIGURE 2.3 – Une photographie d'une coupe de colloïdes par J.V. Sanders.

Les images réalisées par J.V. Sanders [83–85, 87] montrent des coupes détaillées de colloïdes de silice (cf. fig. 2.3). Elles présentent une structure en pelure d'oignon dont l'origine remonte aux différentes phases de leur croissance hydrothermale. Chaque couche de croissance de la silice se produit autour d'un noyau lorsque la pression ou la température dans la veine géologique change [88, 89]. Cette phase est interrompue par la modification des conditions physico-chimiques qui accompagnent une hausse de la pression et la redissolution de la silice. Dans le cas d'une synthèse artificielle, la croissance s'effectue en une seule étape de condensation–dissolution jusqu'à l'épuisement complet des réactifs en présence.

On constate dans les photographies (cf. fig. 2.4) de coupes des colloïdes artificiels que leur structure est uniforme et sans strate. Ce cœur homogène est intimement lié aux propriétés de la molécule de silice $((SiO_2)_n)$. La tétravalence de l'atome de silice lui permet de s'organiser en longues chaînes d'hydroxyde de silicium comme l'illustre le schéma de la figure 2.5. Cette caractéristique permet de tisser de véritables enchevêtrements de chaînes de silice avec ici ou là des ramifications piégeant une quantité importante d'ions $[OH]_-$. À noter que de récentes mesures [90] effectuées par spectroscopie Raman sur des échantillons d'opales naturelles ont révélé la présence de silice cristalline polymorphe.

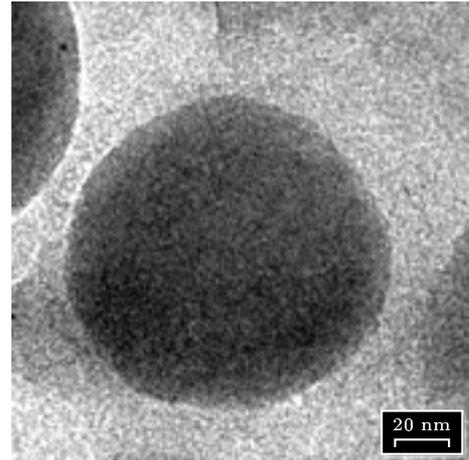


FIGURE 2.4 – Photographie de colloïdes synthétisés par le procédé Stöber.

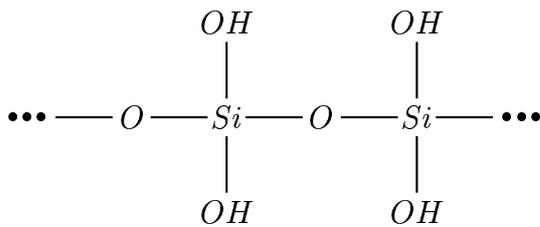


FIGURE 2.5 – Monomères de silice.

Différents procédés existent pour obtenir des colloïdes de silice, comme le procédé Wagner basé sur la combustion de tétrachlorure de silice dans une flamme d'hydrogène. Pour synthétiser ces colloïdes de silice nous avons fait le choix d'un procédé mis au point par W. Stöber et F. Fink en 1968 [91] appelé synthèse de Stöber.

Ses avantages par rapport au procédé Wagner sont l'obtention de colloïdes de forme plus régulière et la diminution du taux d'agglomération. Ce procédé est une modification de la fabrication de particules de silice observée par G. Kolbe en 1956 [92].

Une description très précise du procédé Stöber a été faite en 1988 par G.H. Bogush [93]. La base de la réaction de Stöber est une hydrolyse d'un alcoolxyde de silice effectuée en milieu alcoolique sous l'action d'un catalyseur : l'ammoniaque. Le précurseur de la silice est un alcoolxyde : le Tétra-Éthyl-OrthoSilicate appelé également TEOS sous sa forme commerciale (MERCK). Ainsi à chaque phase d'hydrolyse succède une phase de condensation.

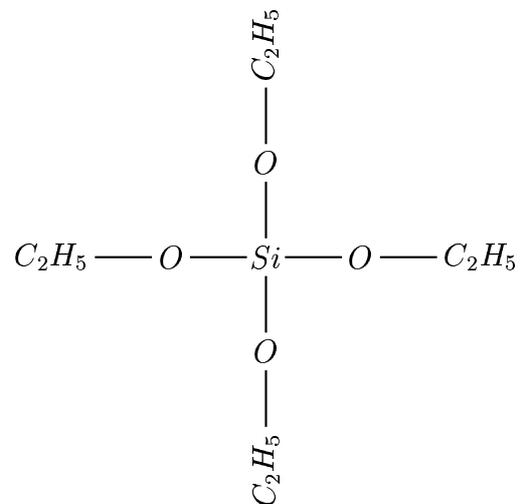
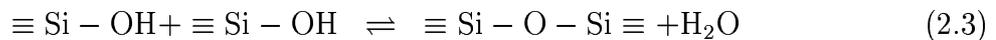
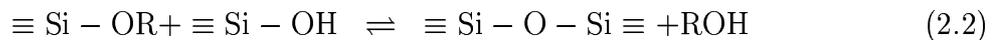


FIGURE 2.6 – La molécule de TEOS.

Les réactions qui ont lieu dans cette synthèse sont par ordre d'importance les suivantes¹ :



Ainsi, on peut dire que le procédé Stöber se déroule en deux étapes comme le décrit K. Osseo-Asare dans la référence 94.

Le protocole expérimental se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, les réactifs sont dosés et disposés dans deux récipients :

- pour l'un des récipients: eau distillée ultra-filtrée, ammoniacque ($\frac{1}{3}\text{NH}_3 - \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$) et un mélange solvant dont nous aurons l'occasion de parler ;
- le TEOS et son solvant alcoolique pour le second récipient.

Chaque récipient est ensuite élevé à la température de 45 °C au bain marie. Après deux heures, le contenu du second récipient est lentement versé dans le premier. La température est ensuite maintenue à 45 °C toujours par un bain marie. Les réactifs sont mélangés à l'aide d'un agitateur magnétique. Il est possible de rajouter des réactifs régulièrement afin de procéder à une croissance par étape de colloïdes [95]. Au bout de quelques heures (une à deux heures en général), le récipient contient une solution colloïdale à l'aspect plus ou moins opaque selon la concentration et la taille des sphérules qui la composent. G.H. Bogush a fait une analyse très complète du mécanisme de formation de ces sphères de silice [93, 96, 97] qui reste encore aujourd'hui la référence. Cette description s'appuie sur la théorie de stabilité colloïdale développée par E.J.W. Verwey. Deux caractéristiques importantes de ce mécanisme sont à souligner. La croissance des colloïdes s'effectue par agrégation à partir de petits grains. Au fur et à mesure que ces agrégats grossissent, la probabilité d'agglomération de grains de même taille diminue. Ainsi, seuls les plus petits grains restant au cours de la croissance sont agglomérés au plus gros par attraction de type van der Waals alors que la floculation de ces gros grains est empêchée par répulsion des charges de surface. Ce processus conduit par lui même à une relative homogénéité de la taille des colloïdes : la dispersion de taille des sphères diminue avec leur taille moyenne ce qui constitue la caractéristique principale du procédé Stöber. De plus, le mécanisme de croissance ne se dégrade pas de façon dramatique pendant le grossissement des grains. Cela suggère que la rugosité de surface des sphérules et leur densité sont semblables quelle que soit la taille. Quels sont alors les paramètres physico-chimiques à contrôler afin de disposer d'une collection de sphères avec une taille voulue et une distribution la plus étroite possible?

1. D'après la référence suivante : M. BARDOSOVA et R.H. TREDGOLD, "Ordered layers of monodisperse colloids", *J. mater. chem.*, **12**, pp. 2835-2842 (2002)

La maîtrise de la taille moyenne finale des sphérules de silice s'appuie essentiellement sur trois paramètres :

- la concentration des réactifs ;
- la concentration du catalyseur (l'ammoniaque) et
- la température.

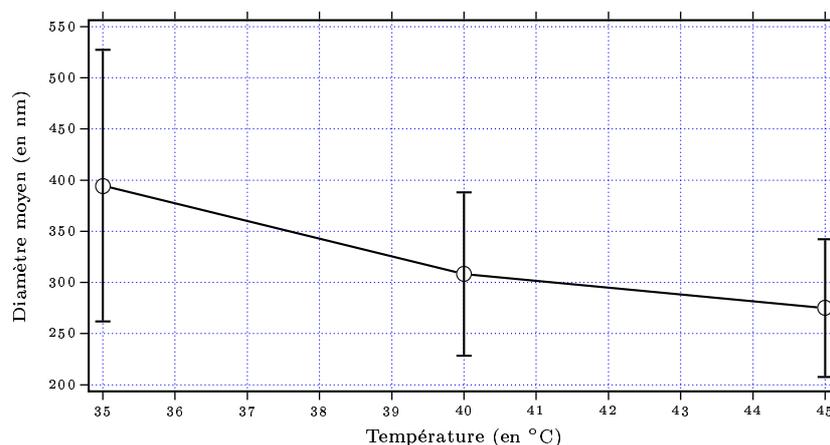


FIGURE 2.7 – La variation et la dispersion (indiquée par la barre d'erreur) de la taille des particules selon la température.

G.H. Bogush a clairement montré que le diamètre final des sphérules diminue de façon assez monotone avec la température ; ce que nous avons vérifié (cf. fig. 2.7). En fixant la concentration en ammoniaque, nous avons effectué différents essais avec des concentrations variables de réactifs. Nous avons pu alors vérifier que la taille finale obéit à une courbe croissante selon la concentration en TEOS (cf. fig. 2.8 ci-dessous).

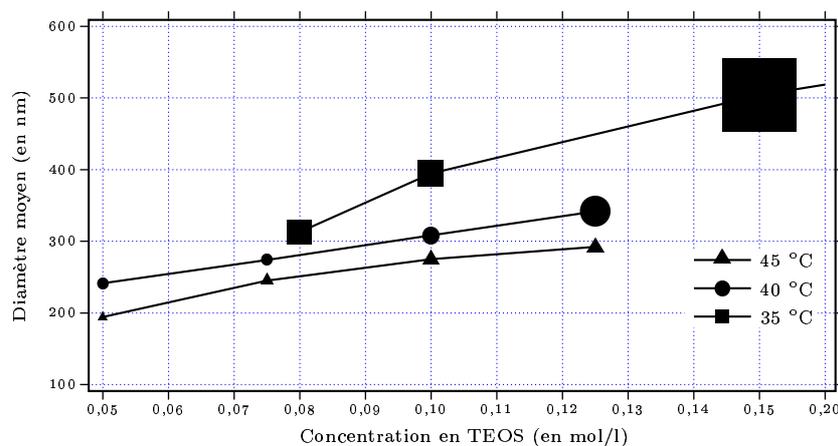


FIGURE 2.8 – La variation et la dispersion (proportionnelle à la dimension des symboles) de la taille des particules selon la concentration de TEOS. Plusieurs températures de synthèse ont été explorées.

En augmentant la concentration de TEOS, on obtient des sphérules de gros diamètre. Ainsi, à l'aide des courbes traduisant la variation du diamètre final en fonction de la température et de la concentration en TEOS, il est possible de déterminer les paramètres de synthèse d'une collection de colloïdes de taille désirée.

Nous savons que le contrôle de la taille moyenne des sphérules de silice détermine la distance inter-plan des arrangements dans les opales. La distribution en taille est également un élément essentiel de la fabrication des opales. En effet, on peut aisément imaginer que la cohérence de l'arrangement des billes qui constituent l'opale sera liée à la distribution de la solution colloïdale de départ. Il semble donc préférable de réaliser des solutions aux distributions les plus étroites possibles. Quels sont alors les paramètres à surveiller lors de la croissance des sphères? La température joue un rôle clef: elle détermine non seulement la taille des colloïdes mais aussi leur distribution. En effet, plus la température est élevée plus la distribution est étroite [93]. Rappelons que le mécanisme de réaction conduit à rendre la distribution des sphères de grande dimension plus étroite que celle des sphères de petite dimension. À cela s'ajoute le rôle que jouent les solvants alcooliques. Nous avons découvert ce point en modifiant le type de mélange solvant utilisé lors d'une série de synthèse. Comme l'indique le tableau 2.1 ci-dessous, les meilleurs résultats en termes de monodispersité ont été obtenus à l'aide du mélange éthanol–butan-2-ol (rapport 50 %/50 % en masse).

Solvants	Diamètre ϕ (en nm)	Largeur $\Delta\phi$ (en nm)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (en %)
100 % éthanol	275	67,3	24,5
50 % éthanol–50 % méthanol	65,7	50,7	77,2
50 % éthanol–50 % butan-2-ol	290,7	60,7	20,9
75 % éthanol–25 % butan-2-ol	280,2	60,5	21,6
25 % éthanol–75 % butan-2-ol	292,1	92,0	31,5
50 % éthanol–50 % isobutanol	410,0	298,9	72,9
50 % éthanol–50 % isopropanol	1814,2	3339,8	184,1
50 % éthanol–50 % dioxane 1–4	601,0	891,5	148,3

TABLEAU 2.1 – *Le rôle des solvants sur la distribution colloïdale du procédé Stöber. La largeur $\Delta\phi$ est définie à mi-hauteur des distributions colloïdales de part et d'autre de la valeur moyenne du diamètre ϕ (cf. figures 2.10 ou 2.11 p. 42).*

Nous avons observé que les solvants influencent le processus de croissance des colloïdes. Mais leur mécanisme d'action sur la distribution de taille est difficile à expliquer. On ne peut alors que se restreindre à émettre des hypothèses. L'une d'entre elles concerne l'effet

que les solvants – en particulier le mélange éthanol–butan-2-ol (50 %/50 %) – ont sur la mobilité des réactifs. Une fois le processus de croissance initié, la nature du solvant utilisé semble modifier sensiblement leur mobilité. Celle-ci joue en effet un rôle essentiel dans le mécanisme de formation issu de la théorie de stabilité colloïdale. La viscosité et la polarité des solvants sont certainement des éléments importants qui déterminent cette mobilité. De plus, il est possible que les solvants aient une action d'écrantage autour des germes de croissance ce qui contribue à uniformiser le diamètre des sphérules.

Après obtention des solutions colloïdales avec les caractéristiques désirées, il est nécessaire d'effectuer une purification afin d'éliminer les résidus de réaction. Pour cela, les solutions subissent une distillation–condensation sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Au final, la solution contient des colloïdes dans un milieu constitué essentiellement d'eau et de butan-2-ol.

La caractérisation des distributions colloïdales

Les distributions colloïdales sont systématiquement caractérisées après leur synthèse. La caractérisation est effectuée par spectroscopie à corrélation de photon [98] à l'aide d'un granulomètre de marque MALVERN (Autosizer II). Le dispositif de mesure est le suivant : une source de lumière cohérente issue d'un laser à hélium–néon de grande stabilité et de faible largeur spectrale éclaire la solution à analyser à travers une cuve. Comme la solution comporte des particules de dimension inférieure à la longueur d'onde du laser (632,8 nm), la lumière est diffractée et subit également une diffusion de Mie. Le système détermine la distribution et la taille moyenne des particules à l'aide d'un programme informatique. Celui-ci compare les mesures de diffraction en champ proche (approximation de Fraunhofer) avec les mesures de la diffusion (théorie de Mie). Le solvant des échantillons revêt une importance cruciale pour la validité des mesures. S'il est peu polaire, les particules s'entourent d'une grande sphère de solvation afin de compenser les charges de surface. Les mesures de diamètres des sphères effectuées dans ces conditions sont donc majorées. Elles sont alors réalisées sur le volume hydrodynamique des particules et non sur leur volume réel. Dans notre cas, les sphérules de silice sont plongées dans de l'eau distillée ultra-filtrée. Elles présentent une sphère d'hydratation assez réduite. L'eau est en effet une molécule très polaire. La délocalisation de ses électrons est donc favorisée. Ainsi, il faut peu de molécules d'eau pour compenser les charges de surface des particules. Au contraire, un solvant moins polaire comme l'éthanol constitue une sphère de solvation importante autour des particules. Par précaution, on améliore la polarité de la solution aqueuse en versant du chlorure de sodium ($NaCl$) avant les mesures afin de compenser les charges de surface. Les résultats sont alors assez proches du diamètre réel des sphérules.

L'affinage des distributions colloïdales

Une fois connu le profil de la distribution en taille des sphérules, il est parfois utile de le modifier afin de le rendre plus symétrique ou plus étroit. Le but étant de disposer d'une collection de sphérules de distribution de taille très étroite afin de pouvoir obtenir un arrangement de sphères le plus régulier possible. Pour cela, deux techniques d'affinage des distributions ont été explorées.

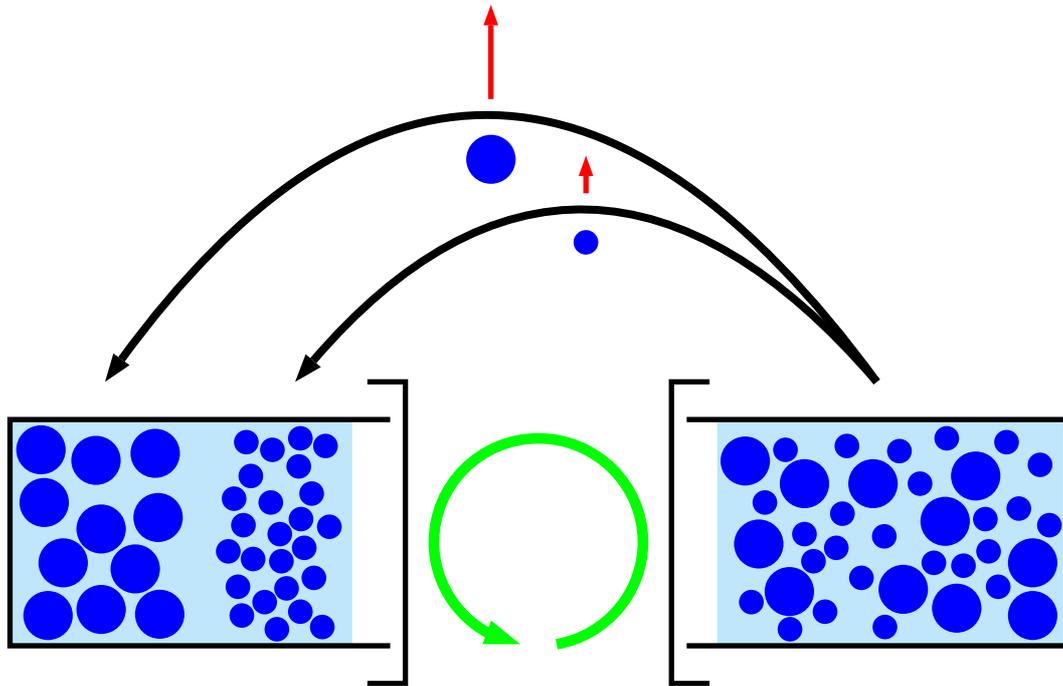


FIGURE 2.9 – *Le principe de la centrifugation. Sous l'action de l'accélération centrifuge les billes les plus grosses sont expulsées vers fond de la cuve.*

La première méthode consiste à effectuer une centrifugation fractionnée [99]. Les solutions débarrassées des solvants sont versées dans un gobelet fixé sur le bras d'une centrifugeuse. Au préalable, elles ont subi un traitement aux ultra-sons afin de briser les amas de coagulation. Sous l'effet de l'accélération, les sphérules de la solution se séparent selon leur masse (c'est-à-dire selon leur taille). Après l'arrêt de la centrifugation, les billes les plus grosses sont concentrées au fond de la cuve alors les plus petites sont situées en surface (cf. fig. 2.9). Il suffit de retirer le surnageant de la solution de modifier la statistique de distribution de la solution initiale. L'opération doit être renouvelée plusieurs fois en retirant les surnageants et en centrifugeant les solutions du culot jusqu'à l'obtention d'une solution colloïdale satisfaisante. Différents essais ont été menés à vitesse de rotation croissante. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.2 de la page suivante. La caractérisation des solutions est obtenue à l'aide du logiciel d'analyse d'images KHOROS à partir du cliché de quelques sphérules de silice. Ces clichés sont effectués par microscopie électronique à transmission (MET) sur des prélèvements du culot et de surnageant.

Vitesse de rotation (tr/min)	Diamètre ϕ (en nm)	Largeur $\Delta\phi$ (en nm)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (en %)
Solution initiale			
0	287,6	33,0	11,5
Solutions fractionnées			
3000	300,9	27,0	9,0
2800	303,8	32,0	10,5
2600	300,3	25,0	8,3
2400	307,0	25,0	8,1
2200	289,5	34,0	11,7

TABLEAU 2.2 – La centrifugation à différentes vitesses de rotation. Les mesures des distributions colloïdales sont effectuées après le retrait des surnageants.

La première constatation est que les solutions colloïdales centrifugées contiennent des billes d'un diamètre moyen légèrement supérieur à celui de départ, conformément au fait que l'on retire le surnageant de petites billes. Mais au fur et à mesure que les centrifugations se succèdent la taille moyenne des sphérules diminue. Les mesures de turbidité effectuées sur des prélèvements de solution en détectant la lumière diffusée à 90° d'une diode émettant dans le bleu le suggèrent (cf. tableau 2.3 ci-dessous). Ce phénomène apparaît très rapidement avec de grandes vitesses de rotation.

	Vitesse de rotation (tr/min)	Nombre de centrifugations								
		1 ^{er}	2 ^e	3 ^e	4 ^e	5 ^e	6 ^e	7 ^e	8 ^e	9 ^e
Turbidité (en μV)	3000	270	169	111	87	70	76	118	81	101
	2800	121	87	75	79	80				
	2600	102	87	86	83					
	2400	288	186	155	144	97	107	101	97	115
	2200	1462	1056	1005	1695	1130	1092	1292	1285	1182

TABLEAU 2.3 – L'effet de dissolution par centrifugation fractionnée à différentes vitesses de rotation.

L'hypothèse avancée est que les colloïdes ont tendance à se dissoudre dans le milieu aqueux. Le nombre de centrifugations doit donc être limité afin de préserver au mieux le diamètre moyen des sphérules. Par conséquent, l'efficacité de l'affinage est également limitée.

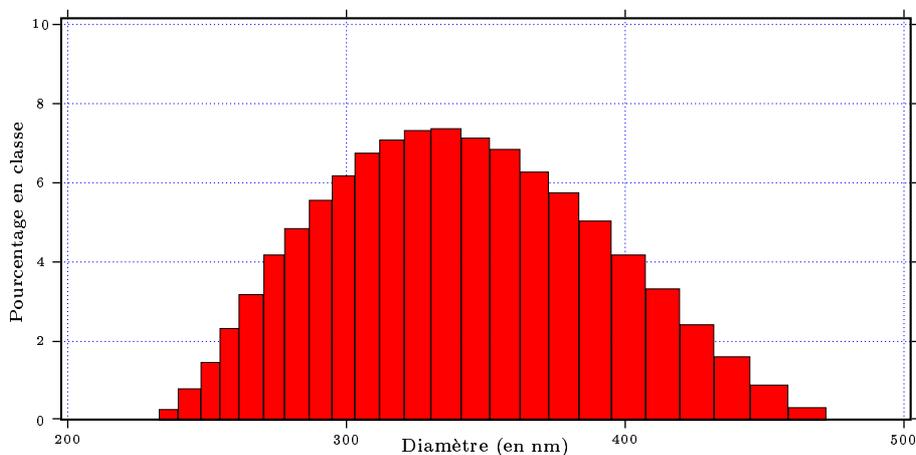


FIGURE 2.10 – *La distribution colloïdale avant centrifugation. Notons la dissymétrie de la distribution.*

Pour remédier à cet inconvénient, il faudrait à la place du milieu aqueux utiliser un milieu alcoolique dans lequel les sphères de silice ne peuvent pas se dissoudre. Mais ceci rendrait la méthode de centrifugation fractionnée encore plus fastidieuse pour un résultat assez modeste. Cependant le tableau 2.3 de la page précédente montre bien que la centrifugation fractionnée permet d'atteindre un affinage des distributions avec un résultat optimum vers 2400 tr/min.

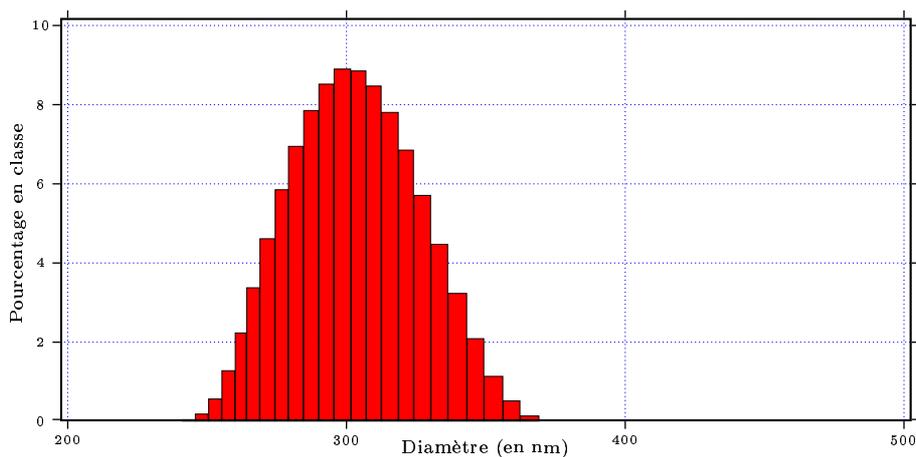


FIGURE 2.11 – *La distribution colloïdale après centrifugation. La taille moyenne a diminué à cause de la dissolution. Néanmoins la distribution est plus monodisperse et symétrique qu'au départ (cf. fig. 2.10).*

Les mesures par spectroscopie de corrélation de photons indiquent également une amélioration du profil de distribution en taille (v. fig. 2.10 et 2.11 page précédente). Mais compte tenu du nombre d'opérations à réaliser, cette technique d'affinage est trop complexe pour un résultat incertain. Ceci est d'autant plus vrai que l'effet de dissolution constitue un inconvénient majeur.

Il est donc préférable de disposer d'une méthode plus simple qui permette d'effectuer un affinage efficace en une seule étape. Notre démarche a consisté à contrôler, dès l'étape de synthèse, les paramètres qui déterminent les caractéristiques de la distribution colloïdale finale. Nous avons vu que le solvant joue un rôle important sur cette distribution. Les tests réalisés avec différents mélanges de solvants indiquent clairement que l'éthanol-butanol-2-ol (50 %/50 %) est le meilleur candidat (cf. tableau 2.1 p. 38). L'affinage par voie chimique à l'aide de ce mélange solvant est semblable à-il plus performant que l'affinage par centrifugation fractionnée. En outre, cette méthode présente un gain de temps et de simplicité de mise en œuvre.

2.2.2 L'étape II : la sédimentation

Une fois que l'on détient un ensemble de sphérules avec les caractéristiques désirées, la phase de sédimentation dans la fabrication d'une l'opale peut être appliquée. L'objectif est, rappelons-le, de réaliser un empilement régulier de sphères de silice. Dès leurs premières tentatives de synthèse, W. Stöber et F. Fink (mais aussi J.-P. Gauthier), avaient remarqué que lorsqu'on laisse reposer suffisamment longtemps les solutions, une opalescence apparaissait.



FIGURE 2.12 – La table de sédimentation constituée d'un système de tendeurs qui permet d'isoler la table des vibrations.

Nous avons suivi cette démarche consistant à laisser décanter les sphérules sur un support le plus lisse possible à l'abri de toutes sources de vibrations. Pour cela, un dispositif de suspension anti-vibratoire a été conçu afin d'isoler une table (cf. fig. 2.12) sur laquelle repose une cuve de décantation. Les solutions colloïdales sont versées dans des cuves dont le fond peut être constitué de différents types de support plats : galette de silicium, lame de quartz polie, réseaux optiques gravés... Sous l'effet de la gravité, les sphères se déposent lentement sur le support. La vitesse v à laquelle coulent les sphérules est donnée par les équations de Navier-Stokes et de Avrami-Erefeev [88, 89].

– Équation de Navier-Stokes :

$$v = \frac{d^2(\rho_s - \rho_e)g}{18\eta} \quad (2.4)$$

où : $\left\{ \begin{array}{l} d \text{ est le diamètre des sphères,} \\ \rho_s \text{ est la densité des sphères,} \\ \rho_e \text{ est la densité de l'eau,} \\ g \text{ est la gravité et} \\ \eta \text{ est la viscosité de l'eau.} \end{array} \right.$

– Équation de Avrami-Erefeev :

$$A = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\alpha_{\text{cryst}}R^3t^4}{3}\right) \quad (2.5)$$

où : $\left\{ \begin{array}{l} A \text{ est la fraction de volume cristallisé,} \\ \alpha_{\text{cryst}} \text{ est la probabilité de formation d'un centre de cristallisation par unité} \\ \text{de volume et unité de temps,} \\ R \text{ est le taux linéaire de croissance cristalline dépendant de la température} \\ \text{et } t \text{ est le temps.} \end{array} \right.$

En tenant compte de la taille des particules (entre 200 nm et 300 nm), les équations (2.4) et (2.5) permettent d'estimer la durée que prend la sédimentation soit environ 6 à 8 semaines [100, 101]. Cette lenteur constitue l'inconvénient majeur du procédé de sédimentation par gravité. Cependant on peut se satisfaire du fait que les billes ont le temps de bien s'arranger les unes par rapport aux autres ce qui minimise *a priori* les défauts d'empilement. Notons que les opalescences les plus remarquables ont été obtenues par une décantation sur un ménisque de mercure.

En pratique, on ne peut se contenter de cette lenteur. Nous avons donc utilisé une méthode qui permet d'accélérer la chute des sphérules. L'équipe de C. López a mis au point [102] une telle technique en s'inspirant de dispositifs destinés à l'électrophorèse. Par la suite le procédé a été amélioré [103, 104]. Il s'agit d'appliquer un champ électrique convenablement choisi afin d'accélérer la chute des sphères de silice qui sont chargées en surface. En présence d'un champ électrique l'équation de Navier-Stokes devient alors :

$$v = \frac{d^2(\rho_s - \rho_e)g}{18\eta} + \mu E \quad (2.6)$$

où E est le champ électrique et μ la mobilité des particules.

La détermination de la tension à appliquer dépend de la hauteur de solution dans le récipient et du potentiel de charge des colloïdes (nommé du potentiel Zéta). Ce dernier est étroitement lié à l'environnement c'est-à-dire au solvant. Après 48 à 72 heures, une fine couche de sédiment repose au fond de la cuve.

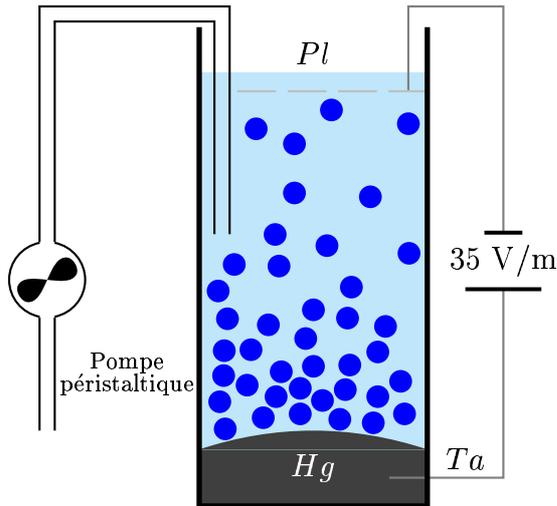


FIGURE 2.13 – Une illustration d'un dispositif d'électro-sédimentation.

La tension est appliquée par un générateur relié par l'intermédiaire d'un fil de tantale à une cathode que constitue le ménisque de mercure. Le choix du tantale est justifié par le fait que ce métal ne fait pas d'amalgame avec le mercure. Quant à l'anode, il s'agit d'une grille de platine choisie pour son inertie chimique. Le principal problème qui accompagne cette méthode est le risque d'électrolyse de l'eau. En effet, les bulles de di-hydrogène et de dioxygène qui se dégageraient auraient des conséquences dramatiques sur l'arrangement des billes. Il s'agit donc de s'assurer que la tension électrique appliquée ne dépasse pas le seuil de tension d'électrolyse tout en garantissant un accélération sensible de la sédimentation. Pour cela, on abaisse le potentiel d'électrolyse en réduisant le pH de la solution par adjonction d'acide oxalique.

En résumé, le risque d'électrolyse de l'eau représente l'inconvénient principal de l'électro-sédimentation. Nous avons aussi remarqué à l'occasion de prélèvements de surnageants réalisés après le dépôt électrophorétique que leur mesure de dispersion de taille était semblable à la distribution de départ. Ainsi, la totalité des particules ne peut être électro-sédimentée car certaines billes ne sont pas probablement chargées identiquement. Il est difficile d'avancer une explication valide. Il semble toutefois que la solution initiale présente deux, voire trois, populations de particules avec des potentiels de charge très différents. L'origine de cette poly-distribution du potentiel Zéta est encore mystérieuse. L'explication est peut-être à chercher du côté de la structure moléculaire de la surface des sphérules de silice.

La récupération des sédiments

Une fois la sédimentation terminée, les pots de décantation sont vidangés à l'aide d'une pompe péristaltique par l'intermédiaire d'un long tube capillaire. Lorsque l'essentiel de la vidange est effectué, le liquide restant disparaît par évaporation. Une fine couche (1 mm environ) de sédiment blanchâtre est délicatement retirée de la cuve. On possède alors plusieurs morceaux d'opale d'aspect granuleux avec ici ou là quelques inclusions de mercure. Ces échantillons sont extrêmement friables [105] car la cohésion interne des empilements de sphères est seulement assurée par une compétition entre les forces répulsives électrostatiques [106] et les forces attractives moléculaires [96, 97, 107].

2.2.3 L'étape III: le frittage des opales

Afin de consolider les morceaux d'opales et de supprimer la pollution par le mercure, nous effectuons un recuit dans un four ventilé. La température de cuisson est progressivement portée à une température proche de celle du frittage de la silice.

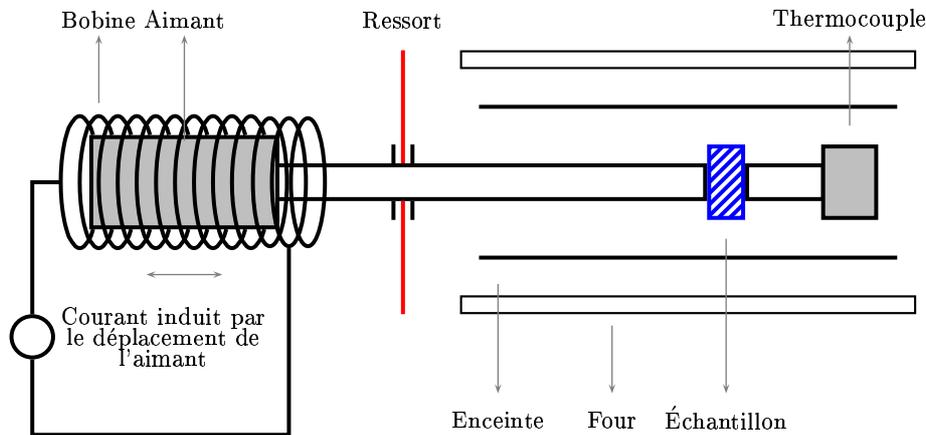


FIGURE 2.14 – Un schéma de fonctionnement d'un dilatomètre. Le retrait de l'échantillon produit un déplacement d'un aimant situé à l'intérieur d'une bobine dont le courant induit est la quantité mesurée.

Cette dernière est déterminée par dilatométrie sur des prélèvements de sédiment. Les échantillons sont installés dans un dispositif dont le schéma de principe est présenté dans la figure 2.14. Ces mesures offrent des informations précieuses sur la structure interne des opales. Sous l'effet de la température, celle-ci subit un retrait. On remarque un retrait important vers 100 °C qui correspond à l'évaporation du résidu d'eau ce qui est confirmé par les observations de l'équipe de H. Míguez [108]. Puis jusqu'à environ 800 °C, le retrait reste assez limité.

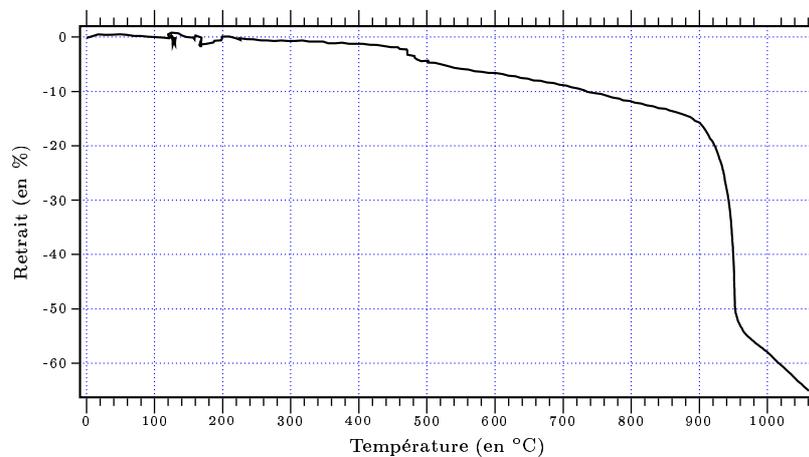


FIGURE 2.15 – Le résultat des mesures dilatométriques. Le retrait s'accroît vers 950 °C. C'est la température de frittage qui correspond à la déformation de la structure interne de l'opale de silice.

Enfin vers 900 °C un troisième palier apparaît pour lequel le retrait s'accélère suite à la déformation de la structure interne de l'opale. Vers 950 °C–955 °C, ce retrait s'accroît brutalement : c'est le point de frittage. À l'aide de ces données, il est possible de définir à quelle température doit s'effectuer la consolidation sans détruire pour autant l'arrangement interne. En général, les opales sont recuites pendant une à deux heures à une température située entre 940 °C et 945 °C.

2.2.4 L'étape IV : l'imprégnation des échantillons

Les morceaux d'opales sont désormais rigides, faciles à manipuler mais sans opalescence. Lorsqu'on les plonge dans un liquide diélectrique, les interstices se remplissent et des reflets colorés apparaissent. Nous aurons l'occasion de développer dans le chapitre 4 à la page 70 l'origine de cette coloration. Les liquides que nous avons utilisés sont des mélanges d'eau et de glycérol dont les indices de réfraction varient entre 1,333 et 1,473 (mesurés dans le vert c'est-à-dire aux alentours de 540 nm), ou des huiles siliconées (co-polymères de phénylméthylsiloxane de la marque ABCR). L'indice de réfraction des sphérules de silice – plus communément appelé indice – a été mesuré par une technique d'immersion dans un mélange liquide adapté et d'indice préalablement calibré. Il s'élève à 1,459 ce qui est proche des valeurs données dans la littérature [109]. Avec les liquides que nous utilisons pour l'imprégnation de nos opales, l'indice des pores est inférieur à celui des sphères. On parle alors d'opales directes. L'imprégnation par des mélanges liquides permet d'obtenir différents types opales aux propriétés optiques variées. De plus, ce type d'imprégnation est réversible car les mélanges eau–glycérol sont faciles à substituer après rinçage. Cela permet de réutiliser les échantillons pour d'autres études. L'inconvénient principal tient au fait que les opales doivent être maintenues dans une cuve lors des expériences avec le liquide dans lequel elles sont immergées.

Lorsque les pores sont remplis d'un milieu diélectrique d'indice supérieur à celui des sphères, on parle d'opales inverses. Elles sont plus difficiles à obtenir par imprégnation de liquide car ces milieux dépassent rarement un indice de 1,460. Avec des résines époxy (résine EPOTEK 301–2 d'EPOXY TECHNOLOGIE) à faible retrait lors de la réticulation, il est possible d'obtenir des opales inverses. En effet, une fois la lente – pour favoriser l'imprégnation des pores par les réactifs – polymérisation terminée, la résine présente un indice de réfraction de 1,564 dans le visible. L'avantage de l'utilisation d'une résine est que l'opale inverse peut-être étudiée directement. Il est aussi possible de la polir. En contrepartie, le processus d'imprégnation n'est pas réversible.

Nous imprégnons également des opales non-recuites par cette méthode. Cela permet d'obtenir des opales inverses avec des paramètres structuraux plus grands car elles n'ont subi aucun retrait par traitement thermique. La silice qui compose les billes est encore fortement hydratée. Ceci peut poser des difficultés pour l'imprégnation de l'un des deux réactifs de la résine qui est hydrophobe.

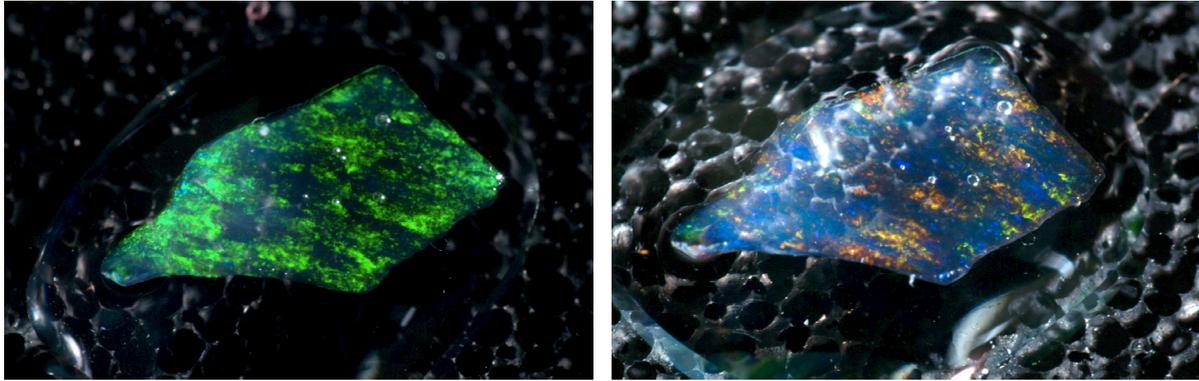


FIGURE 2.16 – Photographies d'une opale artificielle de silice imprégnée d'un mélange d'eau et de glycérol. On remarquera la différence de coloration entre les deux clichés due à deux inclinaisons distinctes de l'éclairage et de l'objectif. Avec l'aimable autorisation de M. Liess.

Il existe d'autres possibilités d'imprégnation selon la nature des éléments qui remplissent les pores des opales. Nous citerons ici quelques exemples d'imprégnations réalisées par d'autres équipes de recherche. On peut classer les différentes variantes d'imprégnation selon le type d'application. La première a pour objectif d'atteindre les conditions d'ouverture d'une « BIP complète » (cf. chap. 3). La réalisation de l'opale de silice sert alors de patron en vue de l'élaboration d'une opale inverse. Les pores sont remplis de différents types de matériaux à fort indice [110] à l'aide de méthodes chimiques qui utilisent des précurseurs du matériau choisi. Ces précurseurs doivent être faciles à inclure dans les pores et compatibles avec la silice. Après différentes opérations qui dépendent du matériau choisi et une fois sa cristallisation obtenue, le réseau des sphères de silice est retiré par attaque chimique. D'autres techniques utilisent des méthodes de déposition thermique par vapeur chimique (thermo-DVC) notamment pour le silicium Si [111–113], le TiO_2 , le $CdSe$ ou l' InP [114].

Il est aussi possible d'exploiter ces matériaux photoniques que sont les opales afin de modifier les propriétés de luminescence de certaines molécules ou de semiconducteurs. En effet, les semiconducteurs tels que le CdS [111, 115, 116] se prêtent bien à l'inclusion de boîtes quantiques. Citons également l'utilisation de formes mono- ou poly-cristallines d' InP [114], de $CdSe$ [117], de GaP , de CdS [118–120] ou de $CdTe$ [121] pour l'étude de leur luminescence dans des opales. Cependant la variété et la simplicité d'imprégnation qu'offrent les molécules organiques sont parfois préférées pour l'étude de l'inhibition ou de la modification de l'émission spontanée. Il suffit alors d'immerger les opales dans une

solution avec une concentration assez élevée de colorant tel que le kiton rouge [122], la rhodamine [121, 123–126], la coumarine [125, 127–129], l'oxazine [130], l' Alq_3 [131], le NBIA [121, 132, 133], la variante du poly-phénylène-vinylène (PPV) [125, 134–136], les dérivés du poly-diacétylène [137] ou les colorants dopés aux terres rares [121]. L'avantage de cette famille de molécules est qu'il est toujours possible de trouver un colorant dont le spectre de luminescence est adapté au pic d'extinction de l'opale utilisée.

De nombreuses équipes s'intéressent aux opales pour en modifier les propriétés spectrales. Pour cela, les pores sont remplis de matériaux liquides dont les caractéristiques thermiques [138, 139], thermo-chroïques [140] ou de biréfringence [141–143] permettent de décaler le spectre du pic d'extinction. Des applications pour des senseurs thermiques [144] sont déjà envisageables. On peut aussi déplacer le pic d'extinction d'un cristal photonique pour en faire un filtre spectral accordable sous l'action d'un champ électrique ou d'un échauffement à l'aide de liquide smectique.

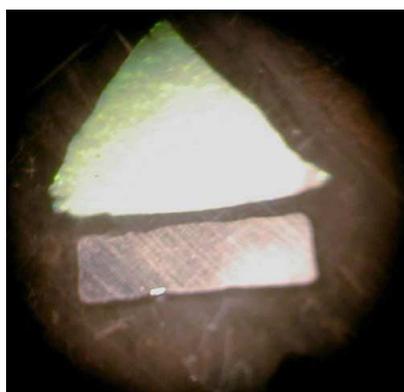


FIGURE 2.17 – Photographie de l'opale n°24b. Le rôle de la bande aluminée est expliqué dans le chapitre 5 à la page 122.

Nous connaissons désormais les processus et les paramètres de la fabrication d'opales validant certaines propriétés désirées. L'opale n°24b de la photographie ci-contre est un des exemples de nos échantillons qui a servi de support à ce travail. Dans le chapitre 4, nous étudierons les propriétés optiques des opales inverses que nous avons réalisées. Nous présenterons également une caractérisation par imagerie de ces opales. Le chapitre 5 sera consacré à l'étude des propriétés propagatives de ces matériaux. Le tableau ci-dessous récapitule les paramètres de fabrication de quelques échantillons d'opales que nous avons utilisés.

Numéro de l'opale	Granulométrie		Type d'imprégnation	Indice dans les pores
	Diamètre ϕ (en nm)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (en %)		
1	280,2	21,6	Glycérol	1,4735
24b	280,2	21,6	EPOTEK 301-2	1,564
34	378,0	78,3	EPOTEK 301-2	1,564
36	280,2	21,6	EPOTEK 301-2	1,564
37	312,9	14,3	EPOTEK 301-2	1,564
41	270,7	79,6	EPOTEK 301-2	1,564

TABLEAU 2.4 – La liste des caractéristiques d'élaboration de quelques opales utilisées.

Chapitre 3

La théorie des matériaux à Bande Interdite Photonique (BIP)

NOUS venons de voir comment sont obtenues les opales artificielles que nous allons étudier. Avant de poursuivre l'étude des propriétés optiques des opales artificielles que nous avons réalisées, nous faisons quelques rappels à propos de la théorie des bandes photoniques. Ce chapitre est destiné à permettre de comprendre comment se déduisent les propriétés optiques des matériaux photoniques à partir de leurs caractéristiques structurales.

3.1 L'analogie avec la mécanique quantique

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, la réalisation de matériaux photoniques procède par analogie avec les semiconducteurs [145]. On sait que pour cette famille de matériaux, les propriétés électroniques s'expliquent par la périodicité de la structure cristalline atomique. La fonction d'onde électronique est alors modulée spatialement de sorte que pour une certaine gamme d'énergies appelée bande interdite électronique (on utilise en général l'anglicisme : *gap*) aucun électron ne peut se propager à travers le matériau. L'équation de Schrödinger régit la propagation de l'électron dans le réseau cristallin.

– Équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2 \Psi(t, \vec{r}) - V(\vec{r}) \Psi(t, \vec{r}) + i\hbar \frac{\partial \Psi(t, \vec{r})}{\partial t} = 0 \quad (3.1)$$

En optique, l'analogie provient des équations de Maxwell [59, 146, 147] contrôlant la propagation des photons dans la matière. Rappelons les résultats¹ du chapitre 1.

– Équation de propagation transverse magnétique :

$$\vec{\nabla} \times \left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{B}(t, \vec{r}) \right] + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}(t, \vec{r})}{\partial t^2} = \vec{0} \quad (3.2)$$

– Équation de propagation transverse électrique :

$$\left[\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E}(t, \vec{r}) \right] - \frac{\varepsilon(\vec{r})}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(t, \vec{r})}{\partial t^2} = \vec{0} \quad (3.3)$$

et avec

$$\vec{B}(t, \vec{r}) = \frac{\vec{k}(t, \vec{r})}{\omega} \times \vec{E}(t, \vec{r}) \quad (3.4)$$

pour une onde plane où $\vec{k}(t, \vec{r})$ est le vecteur d'onde

Quelques différences marquent ces deux familles d'équations. L'équation de Schrödinger est scalaire alors que l'équation de propagation électromagnétique est vectorielle. Il s'agit d'équations linéaires aux dérivées partielles du deuxième ordre. Elle est limitée à l'ordre 1 en ce qui concerne la dérivée temporelle pour l'équation de Schrödinger alors qu'elle atteint l'ordre 2 pour l'équation de propagation de Maxwell. Poursuivons l'analogie entre le domaine électronique et le domaine optique. La périodicité liée à la structure cristalline atomique du potentiel $V(\vec{r})$ de l'équation de Schrödinger (3.1) de la page 51 est assurée par la périodicité de la constante diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$ dans l'équation (3.2). Cette dernière est alors due à la structure du milieu qui constitue le matériau photonique. Intéressons-nous maintenant à l'équation de propagation du champ transverse magnétique (3.2). En faisant l'hypothèse de l'onde plane, la résolution de cette équation revient à chercher les valeurs propres que vérifie le vecteur champ magnétique $\vec{B}(t, \vec{r})$ (la fonction d'onde $\Psi(t, \vec{r})$ en mécanique quantique). Dans le cas d'une onde propagative plane (cf. chap. 1 p. 3), la solution $\vec{B}(t, \vec{r})$ peut s'écrire comme suit :

$$\vec{B}(t, \vec{r}) = \vec{B}_0 \exp \left[-i \left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right] \quad (3.5)$$

Connaissant le champ $\vec{B}(t, \vec{r})$ qui vérifie l'équation (3.2), on peut déterminer à l'aide de la relation (3.4) le champ électrique $\vec{E}(t, \vec{r})$ qui est solution de l'équation de propagation transverse électrique (3.3). Mais pour cela $\vec{B}(t, \vec{r})$ doit valider certaines propriétés mathématiques. Les valeurs propres qui définissent les solutions au problème posé par l'équation de propagation sont appelées modes harmoniques. L'ensemble de ces valeurs agissent sur $\vec{B}(t, \vec{r})$ par une simple opération de multiplication pour constituer un vecteur propre.

1. Les équations (1.5) et (1.6) de la page 2 du chapitre 1 ont été modifiées dans le cadre d'un milieu diélectrique non-dispersif inhomogène et non-absorbant, donc de permittivité diélectrique purement réelle $\bar{\varepsilon}(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r})$.

Pourquoi alors rechercher les valeurs propres de $\vec{B}(t, \vec{r})$ plutôt que celles de $\vec{E}(t, \vec{r})$? En pratique, on cherche à déterminer le champ électrique au lieu du champ magnétique car ce premier est facilement mesurable. L'intérêt de résoudre l'équation de propagation transverse magnétique tient en deux points.

- Résoudre l'équation (3.3) de la page 52 est une tâche plus délicate que de résoudre l'équation (3.2) de la même page en particulier parce que la position de $\varepsilon(\vec{r})$ dans cette équation ne lui confère pas les propriétés d'hermiticité [146] dont profite l'équation (3.2). Avec l'équation (3.3), nous sommes en présence d'un problème aux valeurs propres généralisées plus difficile à résoudre qu'un problème aux valeurs propres ordinaires.
- On peut contourner le problème en redéfinissant le champ électrique solution de l'équation (3.3) afin de le rendre hermitien. Il suffit d'écrire un nouveau « vecteur champ » $\vec{F}(t, \vec{r})$ tel que : $\vec{F}(t, \vec{r}) = \sqrt{\varepsilon(\vec{r})} \vec{E}(t, \vec{r})$. Mais dans ce cas, le nouveau champ construit n'est plus transversal, ce qui rend la recherche de solutions numériques peu aisée [148].

Résoudre l'équation (3.2) de la page 52, c'est également chercher les gammes de fréquences ν (ou de pulsations $\omega = 2\pi\nu$) que le champ magnétique accepte. Ainsi pour ces fréquences les photons peuvent se propager. En faisant l'hypothèse de l'onde plane [143, 149–152], cette équation se réécrit comme suit :

$$\vec{\nabla} \times \left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \vec{B}(t, \vec{r}) \right] = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}(t, \vec{r})}{\partial t^2} \quad (3.6)$$

où $\vec{B}(t, \vec{r})$ est le nouveau vecteur propre à déterminer à partir des valeurs propres $\frac{\omega}{c}$. On peut introduire un opérateur linéaire Θ qui caractérise l'équation ci-dessus :

$$\Theta \cdot = \vec{\nabla} \times \left[\frac{1}{\varepsilon(\vec{r})} \vec{\nabla} \times \cdot \right] \quad (3.7)$$

Par conséquent toute combinaison linéaire de vecteurs propres sera aussi solution de l'équation (3.6). Un tel opérateur s'apparente à ce que l'on appelle en mécanique quantique un hamiltonien. On en déduit que les valeurs propres obtenues sont réelles et que les vecteurs qui leurs sont associés peuvent être déterminés par la méthode variationnelle. Ces vecteurs sont alors orthogonaux.

3.2 Les particularités de l'électrodynamique

Une des spécificités de l'équation (3.6) de la page précédente tient aux propriétés d'échelle. Il n'existe pas d'échelle de longueur fondamentale pour les équations de Maxwell ce qui n'est pas le cas en mécanique quantique. En effet, si l'on réduit d'un facteur d'échelle s les distances caractéristiques \vec{r} de la constante diélectrique du milieu $\varepsilon(\vec{r})$, les valeurs propres $(\frac{\omega}{c})^2$ sont réduites du même facteur d'échelle s . Cela signifie que l'on peut obtenir des matériaux photoniques avec des propriétés semblables pour n'importe quelle gamme de fréquences. Cette caractéristique d'échelle peut s'avérer utile du point de vue de la conception afin de réaliser des modèles inaccessibles à d'autres fréquences [153, 154]. Une autre caractéristique de l'équation de propagation en électrodynamique concerne l'absence de séparabilité des solutions. À cause du caractère vectoriel de l'opérateur Θ , il n'est pas possible de faire de factorisation même si la constante diélectrique $\varepsilon(\vec{r})$ est séparable. Cela tient au fait que Θ contient un opérateur rotationnel qui couple les différentes directions de l'espace. La détermination des valeurs propres par des méthodes numériques est donc indispensable.

Comment déduire les propriétés optiques des matériaux photoniques à partir de la connaissance de leur structure? Les propriétés des valeurs propres et les caractéristiques de l'opérateur Θ de l'équation de propagation ne contribuent que partiellement à la compréhension de l'origine des bandes interdites photoniques. Pour cela, il faut tenir compte de la périodicité des structures de matériaux diélectriques qui constituent les « cristaux photoniques ». Nous allons donc nous pencher sur les problèmes de symétrie.

3.2.1 Les symétries dans les équations de propagation électromagnétique

Reprenons l'analogie avec la mécanique quantique. Dans quelle mesure la périodicité d'une structure diélectrique modifie-t-elle les solutions de l'équation de propagation de Maxwell? Répondre à cette question, c'est prédire les propriétés optiques de la structure cristalline du matériau photonique. Si une propriété de symétrie existe dans la structure, cela affecte le vecteur propre $\vec{B}(t, \vec{r})$ de l'équation de propagation. Comprendre comment la périodicité du réseau cristallin modifie les solutions de (3.6) de la page 53 permet d'expliquer l'apparition d'une bande interdite photonique (ou d'un pic d'extinction).

Commençons par un exemple simple : un système de deux types de barreaux diélectriques espacés périodiquement d'un pas a le long de la direction y . On possède une structure périodique de barreaux parallèles alternativement d'indice n_1 et n_2 . Dans cette situation, le réseau de barreaux diélectriques peut se construire par une symétrie de translation T de pas a . Comment cette opération agit-elle sur la relation de dispersion (cf. chap. 1 p. 4)? Pour le savoir, vérifions si l'opérateur T commute [155] avec l'opérateur hermitien Θ .

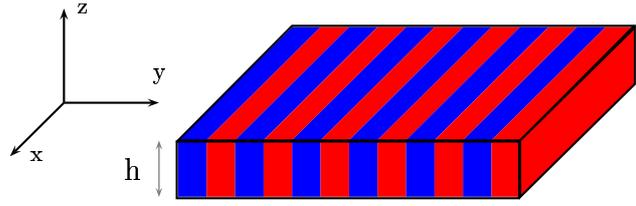


FIGURE 3.1 – Une structure diélectrique à une dimension. Il s'agit d'une alternance de barreaux d'égale épaisseur et d'indice distinct n_1 et n_2 .

Dans ce cas, on démontre [148] que les modes propres du champ $\vec{B}(t, \vec{r})$ sont aussi modes propres du champ sur lequel a été opérée la symétrie T $[\vec{B}(t, \vec{r})]$. Cela signifie que le théorème de Bloch peut s'appliquer. Ceci permet de restreindre l'étude du système entier à l'étude d'une structure élémentaire rendant les états (*i.e.* les vecteurs $\vec{B}(t, \vec{r})$) invariants par symétrie. Pour cela, il suffit d'appliquer l'opérateur T à l'onde plane magnétique $\vec{B}(t, \vec{r})$, soit :

$$T [\vec{B}(t, \vec{r})] = \vec{B}(z) \exp[-i(\omega t - k_x x + k_y(y + a))] \quad (3.8)$$

On peut alors vérifier que le champ magnétique reprend la même valeur pour tout $k_y = k_y + \frac{2m\pi}{a}$ avec m entier. Il suffira de résoudre l'équation (3.6) de la page 53 dans le domaine $-\frac{\pi}{a} < k_y \leq \frac{\pi}{a}$: c'est-à-dire en travaillant dans les limites de la structure élémentaire de l'espace réciproque appelé plus communément zone de Brillouin. La méthode à suivre pour déterminer les modes propres d'un matériau photonique à structure périodique (*i.e.* un cristal photonique) est donc la suivante :

- Déterminer les symétries du réseau réciproque de la structure périodique diélectrique.
- Vérifier quels sont les opérateurs de symétries qui commutent avec l'opérateur Θ . En général, on recherche des opérations dont on sait qu'elles commutent avec Θ telles que la translation, la rotation axiale, la réflexion ou l'inversion...
- Dans la situation pour laquelle un groupe d'opérateurs de la structure commute effectivement, le théorème de Bloch peut être utilisé. On peut donc déterminer la relation de dispersion $\omega(k)$ – c'est-à-dire la structure de bande – en se limitant à la zone de Brillouin du système [61].

Comment expliquer alors l'apparition d'une bande interdite photonique à partir de la structure de bande? C'est ce que nous allons voir à l'aide de quelques exemples simples.

3.3 L'origine de la « BIP complète »

3.3.1 L'obtention d'une BIP et d'un pic d'extinction avec une structure à une dimension

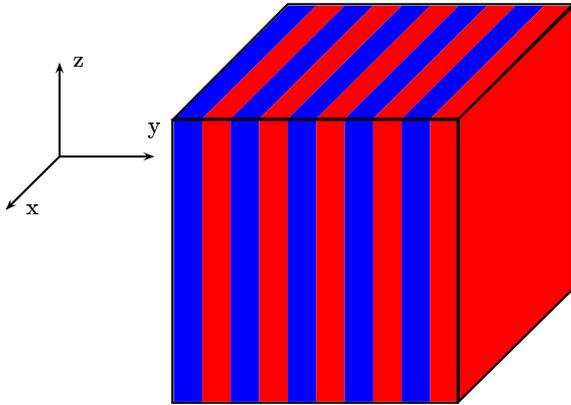


FIGURE 3.2 – Une structure à deux dimensions constituées d'une alternance de films diélectriques d'égale épaisseur et d'indice respectif n_1 et n_2 .

Les dimensions des barreaux de la figure 3.1 de la page 55 sont étendues dans la direction z de sorte que l'on dispose d'une structure périodique de films (figure 3.2). Appliquons la méthode générale que nous venons de décrire à l'aide des symétries du système. Supposons qu'une onde se propage dans la direction y parallèlement à l'axe du cristal photonique. Traçons la relation de dispersion que l'on déduit des règles de symétrie dans l'intervalle de la projection du vecteur d'onde $-\frac{\pi}{a} < k_y \leq \frac{\pi}{a}$ de la zone de Brillouin (cf. fig. 3.3 ci-dessous).

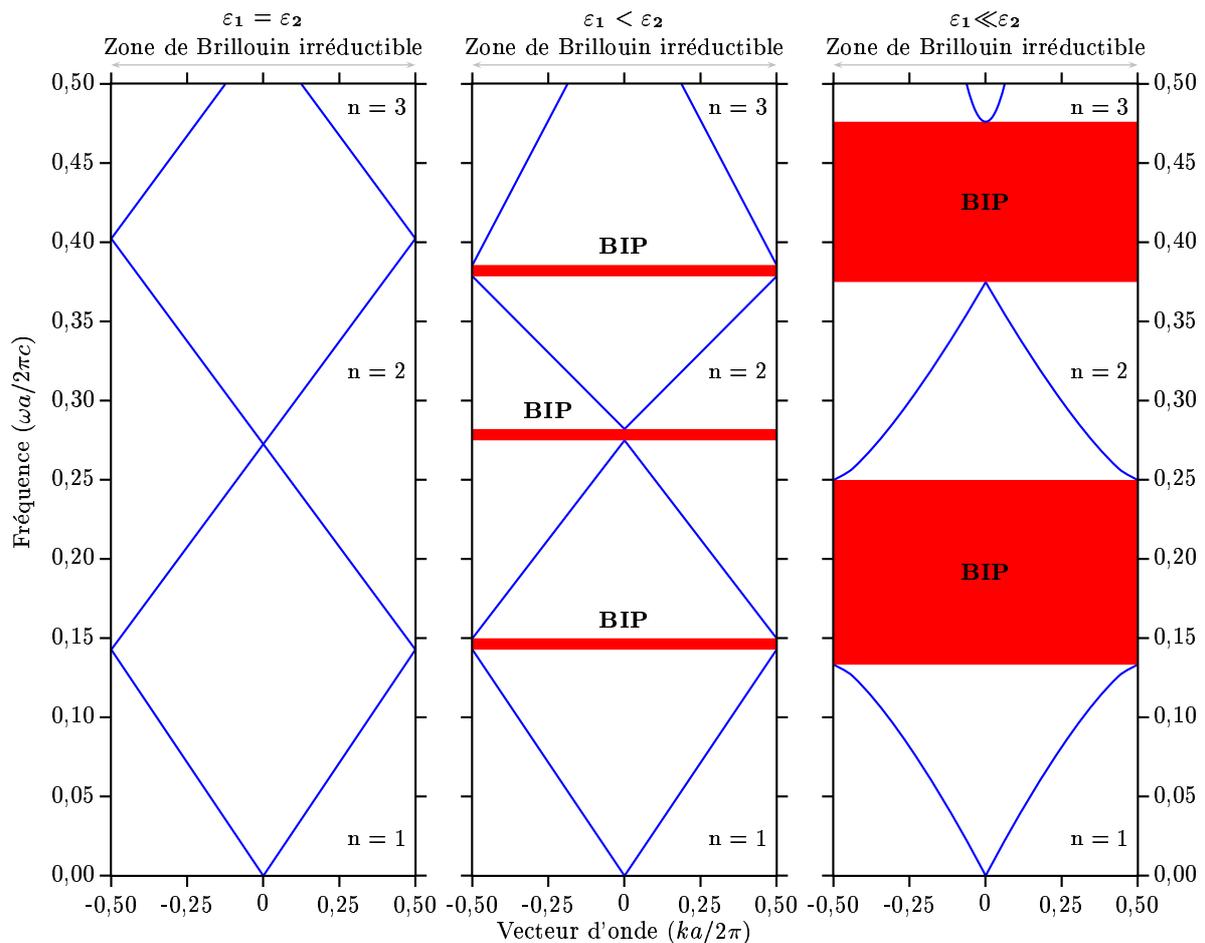


FIGURE 3.3 – Une structure de bande pour un système diélectrique de multi-couches avec différents contrastes d'indice. Plus le contraste s'accroît plus les bandes interdites photoniques s'ouvrent largement. D'après la référence 148.

Nous remarquons sur la figure 3.3 de la page précédente qu'une zone sans bande photonique permise apparaît entre les bandes indexées $n = 1$ et $n = 2$ lorsque le contraste des constantes diélectriques ε_1 et ε_2 entre les deux types de couches augmente. Cette zone est appelée bande interdite photonique (BIP) puisque quel que soit le vecteur d'onde k , il n'existe aucun état possible dans cette gamme $\Delta\omega$ de fréquences. On notera aussi que plus le contraste entre ε_1 et ε_2 s'élève, plus la bande interdite $\Delta\omega$ s'élargit.

Pour comprendre comment s'ouvre cette bande interdite photonique, il suffit de regarder comment l'énergie électromagnétique se concentre dans les bandes en cherchant les valeurs du champ magnétique qui la minimisent. Il s'agit en fait d'appliquer le théorème du variationnel. On associe aux bandes (ou branches) inférieures de la figure 3.3 de la page précédente les modes dont l'énergie est concentrée dans les couches de forte constante diélectrique. À l'inverse, pour les branches supérieures les modes sont concentrés dans les couches de faible constante diélectrique. Par analogie avec les semiconducteurs, on appelle les premières « branches diélectriques » et les secondes « branches du vide ».

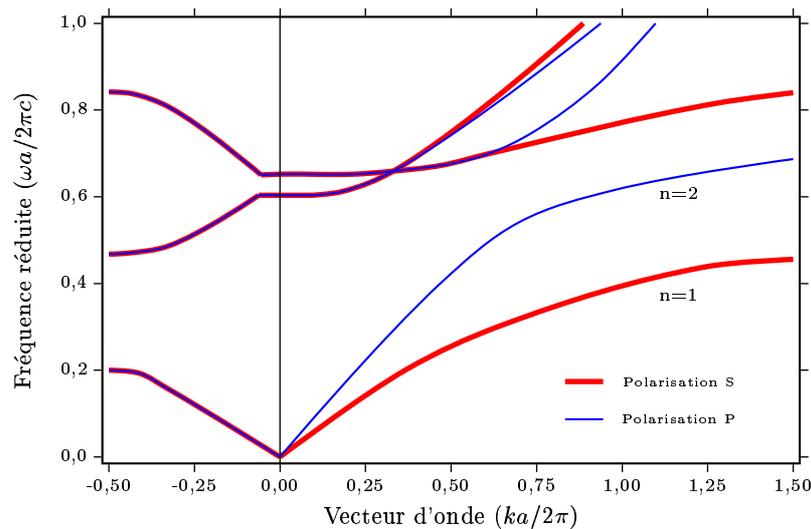


FIGURE 3.4 – Un exemple de la structure de bande hors axe pour le système présenté dans la figure 3.3 (page 56). Sont notées les structures pour deux états de polarisation S (en rouge) et P (en bleu).

Que ce passe-t-il quand la propagation se fait hors de l'axe du cristal photonique? L'onde électromagnétique qui se propage dans cette direction traverse un matériau qui ne présente plus la même périodicité qu'auparavant. Une bande interdite photonique ne peut donc pas s'ouvrir pour cette direction. De plus, la polarisation du champ qui « sonde » le matériau joue un rôle important comme on peut le constater dans le schéma de la figure 3.4. La différence du comportement des structures de bande entre la polarisation P et la polarisation S² est bien connue pour les matériaux de multi-couches [152, 156]. Cette différence est liée aux relations de passage du champ électromagnétique d'une couche à l'autre différentes pour les deux polarisations [157].

2. Les polarisations P (pour parallèle) et S (issu de l'allemand "senkrecht" qui signifie perpendiculaire) correspondent réciproquement aux polarisations TM (transverse magnétique) et TE (transverse électrique).

En conclusion, une structure de multi-couches ne présente une BIP que pour une direction privilégiée de propagation le long de l'axe principal du cristal photonique. Il s'agit en fait d'une structure possédant un pic d'extinction qui dépend de l'angle d'incidence de l'onde électromagnétique. Pour disposer d'une « BIP complète » (*i.e.* une BIP pour toutes les directions de propagation), il faut donc réaliser des cristaux photoniques qui conservent la périodicité de leur structure diélectrique pour toutes les directions. Nous allons brièvement nous intéresser dans les lignes qui suivent aux structures cristallines à deux dimensions (2D) et à trois dimensions (3D).

3.3.2 Les structures périodiques à deux dimensions

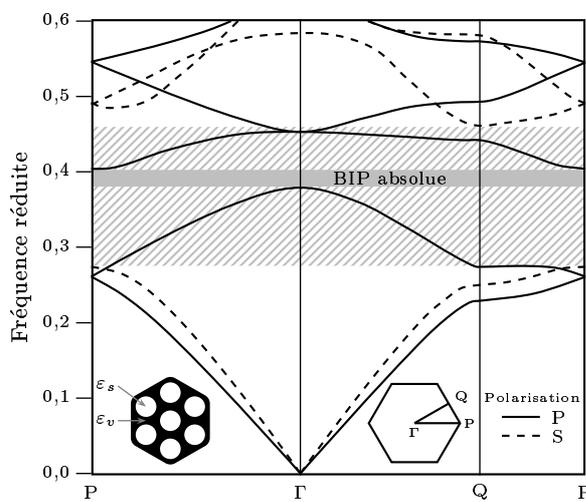


FIGURE 3.5 – Une structure de bande pour un réseau hexagonal de barreaux cylindriques de milieux diélectriques. D'après [156].

Dès les années 1980, de nombreuses études théoriques ont été menées sur les conditions d'obtention des bandes interdites photoniques avec des structures périodiques à 2D. Les progrès de la microélectronique envisageaient alors la possibilité de réaliser des arrangements d'éléments tubulaires de matériaux à forte constante diélectrique [158, 159] (réseau direct), ou bien des empilements de « barreaux d'air » dans des matrices de semiconducteurs [160] ou de verre [161] (réseau inversé). Compte tenu de leur dimension, la plupart de ces systèmes étaient prévus pour fonctionner dans le domaine des micro-ondes [153, 162]. Malheureusement, ils ne présentaient pas de « BIP complète » en dehors du respect de certains critères très stricts. Le premier d'entre eux concerne le taux de remplissage (ou compacité tubulaire notée β_t) des mailles élémentaires par des structures tubulaires [145, 163] : c'est-à-dire le rapport entre le diamètre des tubes et la taille de la maille élémentaire (cf. § 2.1 p. 31). Le second critère porte sur la valeur du contraste de la constante diélectrique des tubes avec celle des vides qui doit être suffisamment importante pour qu'une bande interdite photonique s'ouvre avec la structure périodique choisie compte tenu de sa compacité. Il existe ainsi une relation entre le taux de remplissage β_t et le contraste α_n des constantes diélectriques ε_1 et ε_2 qui doit être respectée pour qu'une BIP s'ouvre dans le cristal photonique [164–166]. Une fois ces caractéristiques fixées, il est possible de calculer la structure de bande photonique du matériau pour les points remarquables de la zone de Brillouin. Ce type de calcul est illustré par un résultat emprunté à D. Cassagne [156] (v. fig. 3.5) pour une structure hexagonale à deux dimensions de « barreaux d'air » cylindriques. Quelle est la structure périodique (en quelque sorte la valeur de la compacité) pour laquelle de telles contraintes sur le contraste des constantes diélectriques sont minimales?

3.4 Le pic d'extinction (ou la *stop-band*)

3.4.1 Les structures périodiques à trois dimensions

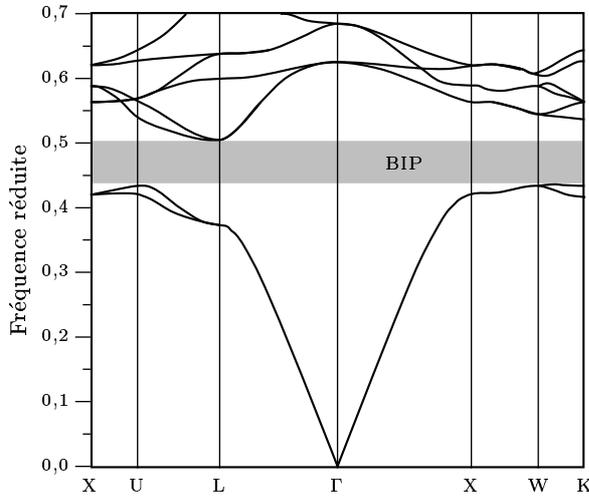


FIGURE 3.6 – Une structure de bande d'un empilement « diamant » de billes diélectriques dans l'air.

la 3^e branche avec des valeurs du contraste des constantes diélectriques qui sont les plus faibles parmi toutes les structures cristallines. Ces structures sont difficiles à concevoir à l'échelle submicrométrique. Nous avons vu dans le chapitre précédent que les structures hexagonales *hcp* et *cfc* sont plus faciles à réaliser par auto-organisation. Ce type de structure ne permet pas non plus l'obtention d'une « BIP complète » avec des réseaux directs c'est-à-dire lorsque l'indice des sphères $n_s = \sqrt{\varepsilon_s}$ est supérieur à celui des vides $n_v = \sqrt{\varepsilon_v}$ (rappelons que la relation $n = \sqrt{\varepsilon}$ reste vraie loin des résonances électroniques dans un matériau homogène [16]).

Si on s'en tient aux considérations de symétrie faites précédemment, pour obtenir une « BIP complète », il suffit que l'onde électromagnétique qui se propage dans le cristal photonique rencontre la même modulation de l'indice n pour toutes les directions de propagation. La zone de Brillouin associée à cette structure cristalline doit donc être la plus sphérique possible. C.M. Soukoulis démontra en 1990 que la structure diamant d'empilement de sphères [60, 146] permet d'obtenir une « BIP complète » entre la 2^e et

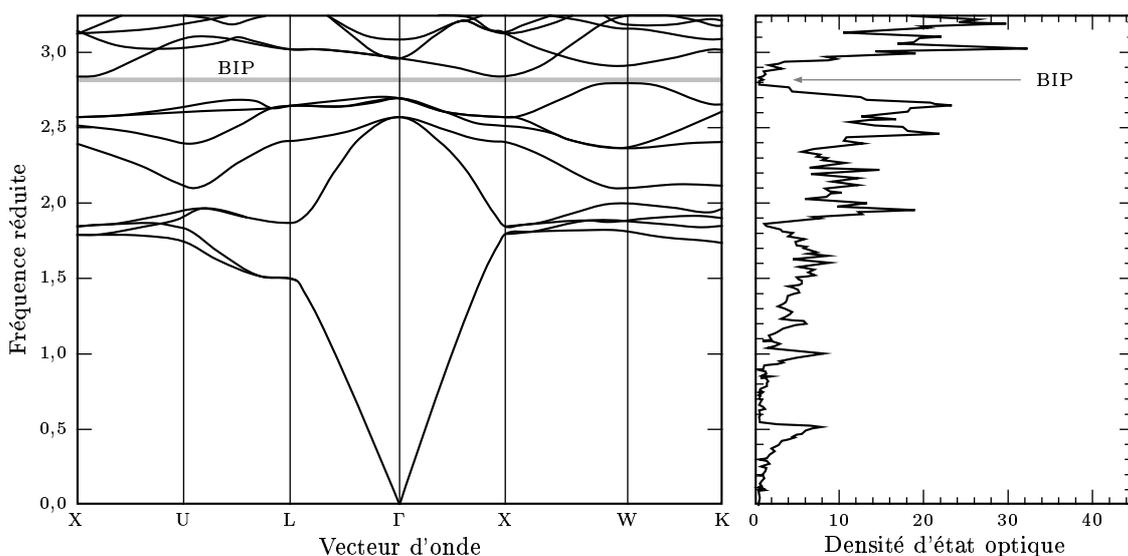


FIGURE 3.7 – Une structure de bande dans le cas d'un arrangement hexagonal de sphères diélectriques. La densité d'état optique est reportée dans la figure de droite. D'après 167.

Par contre avec un réseau inverse ($\varepsilon_v > \varepsilon_s$) et ce type de structure, une « BIP complète » peut apparaître entre la 8^e et la 9^e branche si $\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_s} > 8,13$ [167] ($\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_s} > 6,25$ avec $\beta_s = 0,74$ [101] pour une structure *fcc* ou *hcp*). Cette contrainte sur les contrastes d'indice $\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_s}$ est une manière de « compenser » les défauts de sphéricité de la zone de Brillouin des structures *hcp* ou *fcc*. En quelque sorte, l'indice effectif du cristal photonique (c'est-à-dire l'indice de réfraction équivalent s'il s'agissait d'un matériau homogène) est tel que les modes se propagent à une vitesse pour laquelle ils interfèrent toujours soustractivement pour une direction donnée bien que l'empilement périodique ne s'y prête pas pour cette direction. Ensuite, il est possible à partir de la structure de bande photonique de calculer la densité d'état optique (v. fig. 3.7 page précédente) qui lui est associée pour une direction particulière de la zone de Brillouin. Ceci permet de remonter au spectre de transmission [168, 169] du cristal photonique : seule donnée accessible à l'expérience par spectroscopie. Néanmoins, l'observation d'un « trou » de transmission dans une mesure spectrométrique n'est pas la preuve de la présence d'une bande interdite photonique. Si une BIP se manifeste par une perte de transmission dans le spectre du cristal photonique, l'inverse n'est pas vrai. En effet dans certaines conditions de symétrie, des coefficients nuls de couplage entre l'onde électromagnétique incidente et l'onde de Bloch peuvent apparaître créant ainsi une plage de la transmission spectrale faible. Le seul moyen pour confirmer la présence d'une BIP est d'introduire une source dans le cristal photonique et d'en observer la modification de l'émission³.

Cependant, il est difficile d'atteindre la condition $\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_s} > 8,13$ (*i.e.* $\frac{n_v}{n_s} > 2,85$) avec des opales de silice artificielles même si elles sont imprégnées d'une résine à fort indice de réfraction ($n_v = 1,54$ pour la résine ЕРОТЭК 301-2 d'après le fabricant). En pratique, on dispose d'opales présentant un pic d'extinction qui dépend de la direction de propagation θ . Nous verrons dans le chapitre suivant que ce type de matériaux photoniques qui s'apparente plutôt à une structure à deux dimensions peut se décrire par la diffraction de Bragg.

3. D LABILLOY, "Cristaux photoniques bidimensionnels pour le proche infrarouge : propriétés optiques et confinement.", Thèse, École Polytechnique, 1999.

Chapitre 4

Caractérisation et propriétés optiques d'opales inverses de silice

4.1 Introduction

LE chapitre précédent nous a permis de voir comment apparaissent les pics d'extinction et les « BIP complètes » dans des matériaux photoniques tels que les opales artificielles de silice. La première étape de cette étude consiste à caractériser à la fois optiquement et microscopiquement ces échantillons. Il s'agit, à l'image de l'étude des structures cristallines atomiques, de mettre en relation les propriétés optiques des opales avec leurs paramètres structurels. Pour cela, nous avons à notre disposition différents outils. L'un d'entre eux nous procure un avantage considérable par rapport aux études des semiconducteurs puisque les dimensions du « réseau direct cristallin » des opales le rendent accessible à l'observation par microscopie électronique. Il est également possible d'étudier le réseau réciproque par des méthodes de diffraction [170] dont les résultats sont analogues aux diagrammes par diffraction de rayons X de Laue [131] ou bien de Kossel [171, 172]. La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux mesures optiques. Nous montrerons qu'à l'instar de l'imagerie, ces mesures permettent d'obtenir des informations sur le processus d'élaboration des opales.

4.2 La caractérisation par imagerie

Nous avons vu que les progrès de la microscopie électronique ont permis dès les années 1960 à J.V. Sanders de percer le secret des feux colorés des opales précieuses [84]. En effet, les dimensions des structures ordonnées de sphères qui sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres de diamètre sont devenues accessibles à l'observation par des méthodes de microscopie électronique. Aujourd'hui plusieurs techniques sont disponibles pour réaliser des images du « réseau direct » de nos opales artificielles. Elles s'appuient sur les propriétés ondulatoires des électrons. L'ordre de grandeur de la résolution que l'on peut espérer atteindre est donné par la longueur d'onde de de Broglie de l'électron de sonde :

$$\lambda_e = \frac{h}{m_e v_e} \quad (4.1)$$

$$\text{où : } \begin{cases} h \approx 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \\ m_e \approx 9,10 \cdot 10^{-31} \text{ kg et} \\ v_e \text{ est la vitesse de l'électron.} \end{cases}$$

4.2.1 La microscopie optique

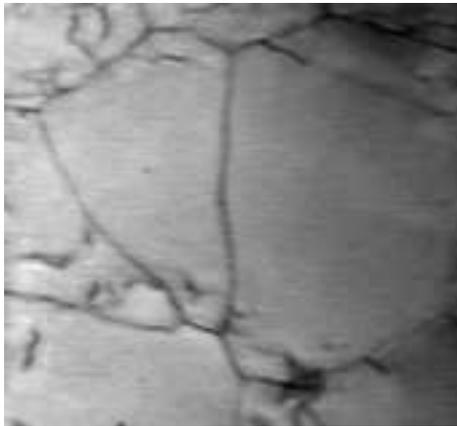


FIGURE 4.1 – Une photographie d'une opale artificielle au microscope optique.

Avant d'être étudiées par microscopie électronique, les opales sont observées à l'aide d'un microscope optique dans le but de sélectionner des zones d'intérêt. Ces observations montrent que les échantillons que nous avons obtenus sont très « polycristallins ». Nous distinguons très nettement différents domaines séparés par des craquelures. On remarque également que les reflets colorés varient d'un domaine à l'autre. Il s'agit donc de matériaux avec un degré d'uniformité plus ou moins élevé. On peut raisonnablement penser que cette structure « polycristalline » organisée autour de domaines est liée au processus de croissance des opales. Il s'effectue apparemment de façon colonnaire. En effet, chaque grain de croissance « cristalline » possède sur la surface de décantation une orientation aléatoire comme l'illustre la figure 4.2 de la page 63. Les différents domaines obtenus croissent à partir de ces grains initiaux en conservant plus ou moins l'orientation de départ (du moins sur une certaine longueur de cohérence). À la jointure des grains, les défauts d'orientation de chaque domaine par rapport aux autres donnent lieu à des maclages.

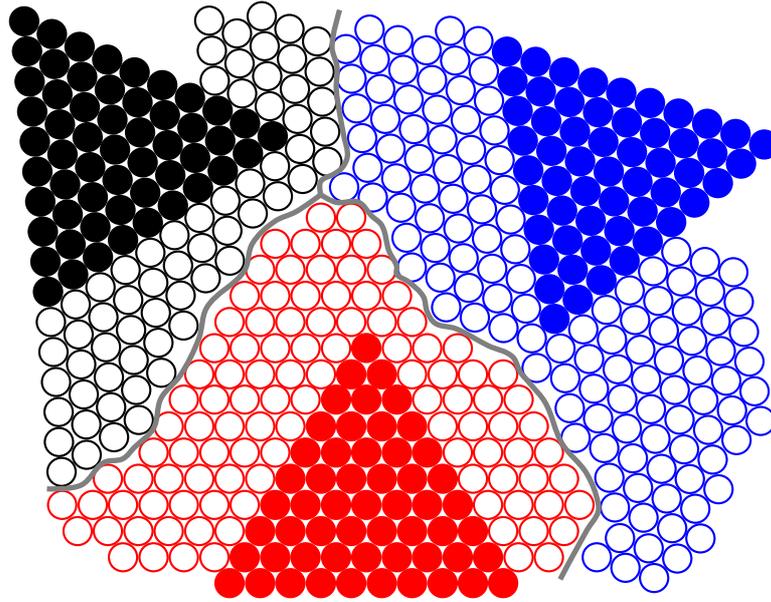


FIGURE 4.2 – Une illustration de la croissance des opales autour de grains. Trois orientations différentes de grains sont présentées. À la jointure des grains des désordres apparaissent sous forme de maclages.

De plus, l'observation sur la tranche des opales montre une stratification pour un bon nombre d'échantillons. Il s'agit sans doute d'une conséquence de la ségrégation des sphérules lors de la sédimentation. Cette hypothèse a déjà été avancée pour des opales naturelles du Brésil [173]. L'apparition des strates résulte alors du désordre plus ou moins grand qui règne dans les empilements.

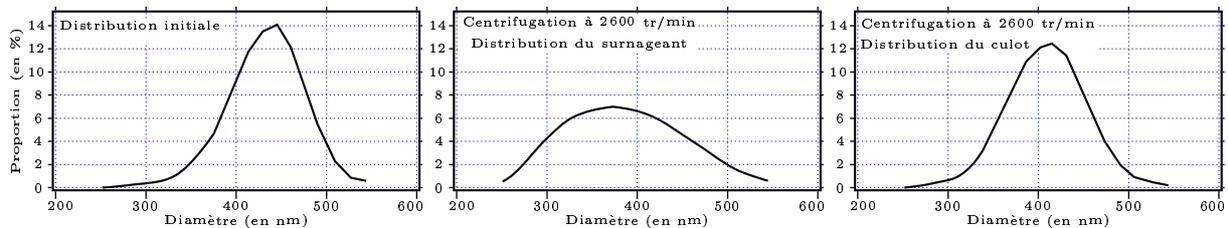


FIGURE 4.3 – Les sous-classes de distributions granulométriques observées après centrifugation. À gauche, la distribution initiale. Au centre, la distribution du surnageant après une centrifugation à 2600 tr/min. La distribution est très large et de valeur moyenne petite. À droite, la distribution du culot après une centrifugation à 2600 tr/min. La distribution est plus symétrique qu'au départ.

Ce désordre provient de l'existence de sous-classes de tailles des sphères comme l'indiquent les mesures granulométriques (cf. fig. 4.3 ci-dessus) faites sur des prélèvements à différentes profondeurs dans des cuves de solutions colloïdales centrifugées. On peut admettre que l'épaisseur des strates dépend de la proportion de chaque sous-classe dans la distribution initiale. Cet effet de ségrégation conditionne en partie la qualité finale des opales. Les photographies issues de l'imagerie électronique sont en général réalisées sur un de ces domaines sélectionné. Cette étape de sélection est effectuée avant toutes les études par microscopie électronique.

4.2.2 L'imagerie par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

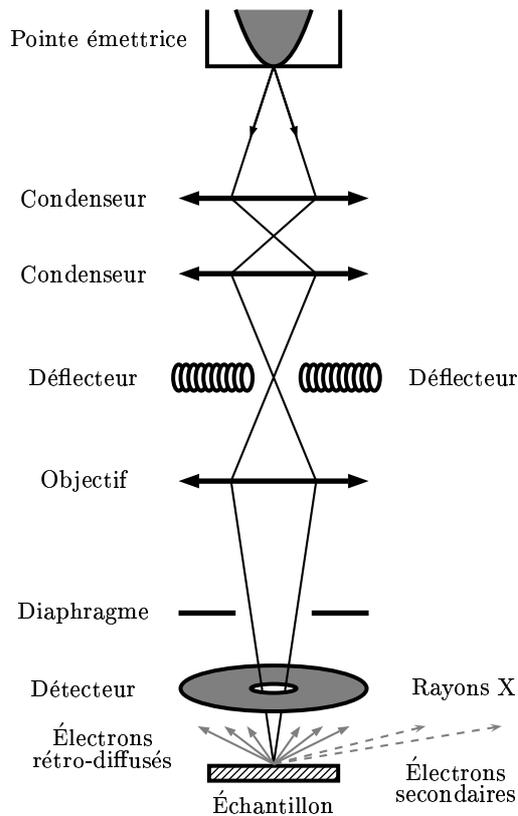


FIGURE 4.4 – Le schéma de principe d'un microscope à balayage électronique. Un faisceau d'électrons est focalisé sur un échantillon par des condenseurs magnétiques. Des déflecteurs permettent de balayer le faisceau sur l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont ensuite captés par un détecteur.

Nous nous intéressons ici au microscope électronique à balayage en mode réflexion. Dans ce type d'appareil (cf. fig. ci-contre), une source fournit un faisceau d'électrons. Ces derniers sont accélérés et focalisés par des condenseurs électromagnétiques sur un échantillon. Le faisceau est déplacé point par point sur l'échantillon par un balayage commandé par des déflecteurs électromagnétiques. Les électrons rétro-diffusés et ainsi que les électrons secondaires sont recueillis par une série de détecteurs. Leurs signaux sont analysés et mis en forme afin de reconstituer la topographie de l'échantillon. Ce dernier doit avoir subi au préalable un dépôt métallique s'il n'est pas naturellement conducteur comme c'est le cas avec les opales de silice. Une seconde contrainte importante de cette technique d'imagerie tient au fait que les mesures doivent être réalisées dans un vide de bonne qualité pour ne pas gêner la propagation des électrons.

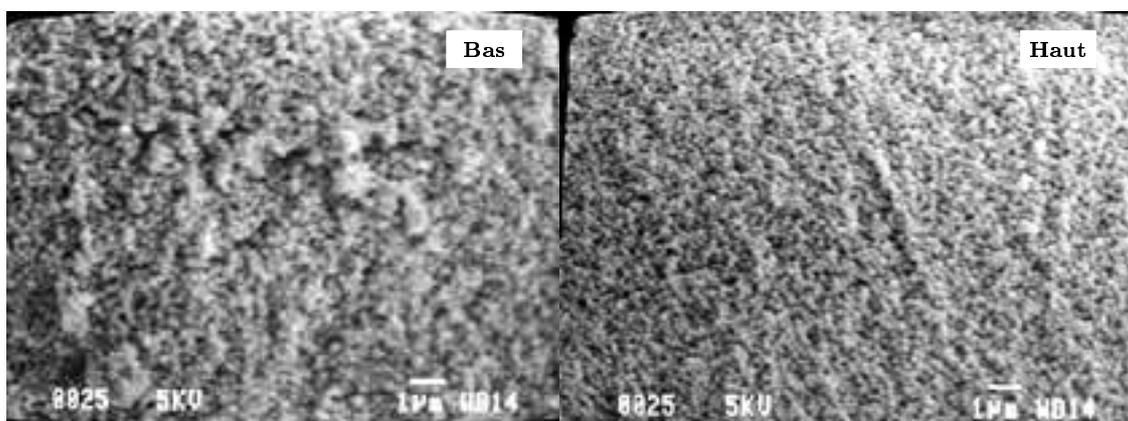


FIGURE 4.5 – Des images par MEB dans strates inférieures d'une opale (figure de gauche). Dans les strates supérieures (figure de droite), les désordres d'empilement sont importants.

La MEB a surtout été utilisée pour observer les empilements de sphères dans les différentes strates sur la tranche de nos opales. Nous apercevons sur les strates extrêmes (*i.e.* proches des faces) l'effet des processus de ségrégation décrit précédemment [58] avec un désordre important lié semble-t-il à la polydispersité des sous-classes de distribution colloïdale qui les composent. Les strates qui ont sédimenté en premier se retrouvent en bas et reposent sur le ménisque de mercure. Elles sont constituées de sous-classes de distribution de diamètre plus gros au contraire des strates du dessus.

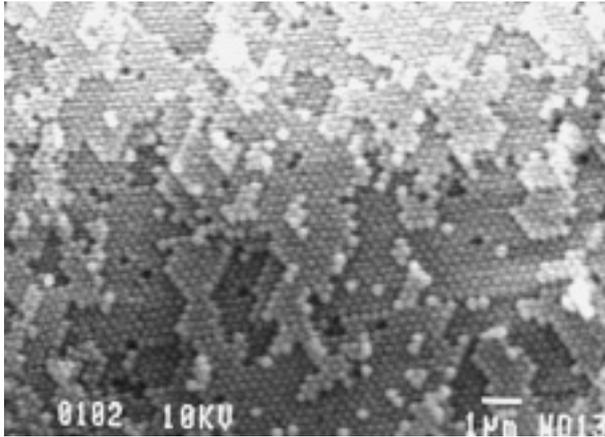


FIGURE 4.6 – Empilements régulièrement ordonnés de sphères de silice dans une opale. On y distingue la structure hexagonale de type *cfc* ou *hcp*.

Par contre, dans le cœur des opales, des arrangements bien ordonnés sont présents (cf. fig. 4.6 ci-contre). On y distingue plusieurs couches d'empilement de type hexagonal correspondant au plan [0001] d'une structure hexagonale compacte (*hcp*) ou au plan [111] d'une structure cubique face centrée (*cfc*). La présence de ces types d'arrangement n'est pas surprenante [174]. Il s'agit en effet des structures les plus stables que les sphérules rejoignent lors de la sédimentation [174, 175]. Notons que des considérations sur la minimisation de l'entropie et de l'énergie libre lors de la « cristallisation » permettent de rendre compte de la stabilité de la structure *cfc* par rapport à la structure *hcp* [176, 177]. Mais déjà en 1611, T. Harriot avait souligné la stabilité de cette structure et également sa grande compacité ($\beta_s = \frac{4}{\pi\sqrt{3}} \approx 0,74$). Pour cela, il s'était appuyé sur l'observation d'étalages de fruits [178].

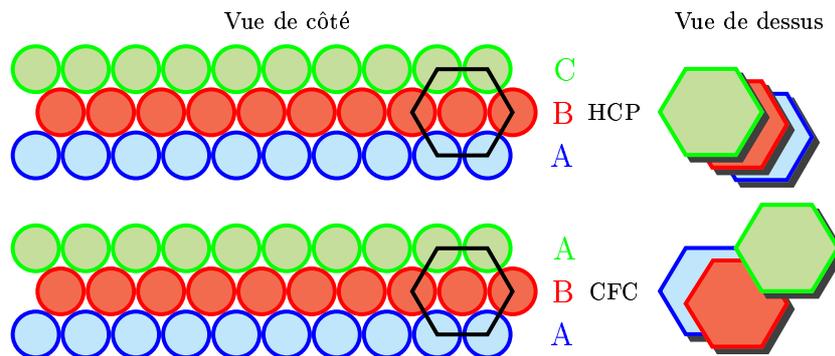


FIGURE 4.7 – Une illustration des structures *hcp* et *cfc* pour trois couches d'empilements successifs de billes.

Revenons aux empilements dans les opales. Sur les images MEB, nous remarquons que les arrangements sont maclés. Ce maclage résulte de la façon dont s'amoncellent les couches les unes sur les autres. Pour les couches qui se succèdent, plusieurs manières de s'arranger existent (cf. fig. 4.7 page précédente). En général, il est plus simple pour les sphérules qui se déposent sur une couche de se caler entre deux sphérules voisines de la couche inférieure. Mais les billes qui remplissent la troisième couche supérieure ont deux possibilités :

- soit se trouver à l'aplomb des billes de la première couche ce qui correspond à une structure *hcp*;
- soit être décalées entre deux billes de la couche inférieure par rapport à une autre direction (structure *cfc*).

Ainsi les empilements sont constitués de séquences *ABAB...* pour la structure *hcp* ou *ABCABC...* pour la structure *cfc* [76, 79, 101, 179–182] comme l'illustre la figure 4.7 de la page précédente. Alternativement, les deux structures peuvent cohabiter dans le matériau. Lorsqu'il y a une rupture d'une séquence (par exemple : *ABABABCABCABC...*) un défaut d'empilement peut se produire. Signalons également que ces défauts sont en général liés à la polydispersité de la distribution des sphérules mais aussi à des défauts d'orientation des grains de croissance.

4.2.3 L'imagerie par Microscopie à Force Atomique (MFA)

D'autres techniques permettent de s'affranchir des contraintes préparatoires inhérentes à la MEB. L'imagerie par MFA que nous décrivons brièvement dans ce paragraphe s'apparente à de la profilométrie submicrométrique et nanométrique. Cette technique ne nécessite pas de travailler dans le vide. Il suffit de disposer d'échantillons avec une surface propre.

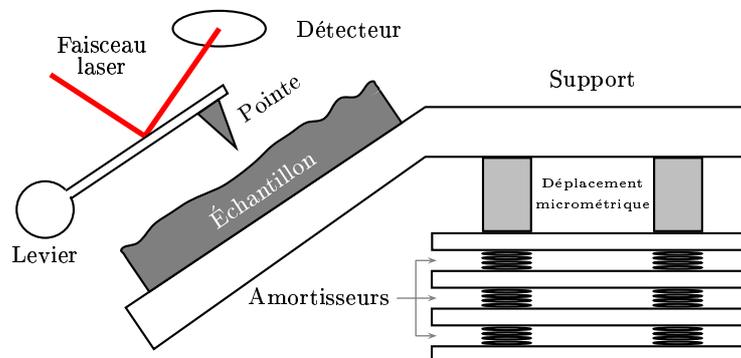


FIGURE 4.8 – Le principe d'un microscope à force atomique. Le courant transmis par effet tunnel par une aide d'une pointe ultra-fine qui sonde la surface d'un échantillon est maintenu constant. Par conséquent, le bras supportant la pointe est défléchi lorsque la platine micrométrique déplace l'échantillon. Les déflexions du bras amplifient les déplacements d'un faisceau d'un laser détectés par une photodiode.

La MFA est une variante de la microscopie à effet tunnel. Elle fait partie de la famille des microscopies en champ proche et s'appuie sur le principe de sonde locale. Une pointe ultra-fine (en général constituée de SiN) sonde par interaction atomique la surface de l'échantillon. La pointe suit le profil de cette surface lorsque l'échantillon est déplacée par des translations piézoélectriques (cf. fig. 4.8 page précédente). Cette pointe est montée sur un bras qui amplifie ses déplacements verticaux. Les déflexions du faisceau d'un laser réfléchi par le mouvement du bras permettent de rendre compte du profil de la surface.

Compte tenu de la limitation de la MFA à l'analyse de surface, cette technique d'imagerie ne donne que des informations partielles sur les opales. En particulier, il n'est pas possible d'avoir des indications sur les arrangements dans le volume. Néanmoins les images obtenues permettent d'extraire certains paramètres caractéristiques de nos opales.

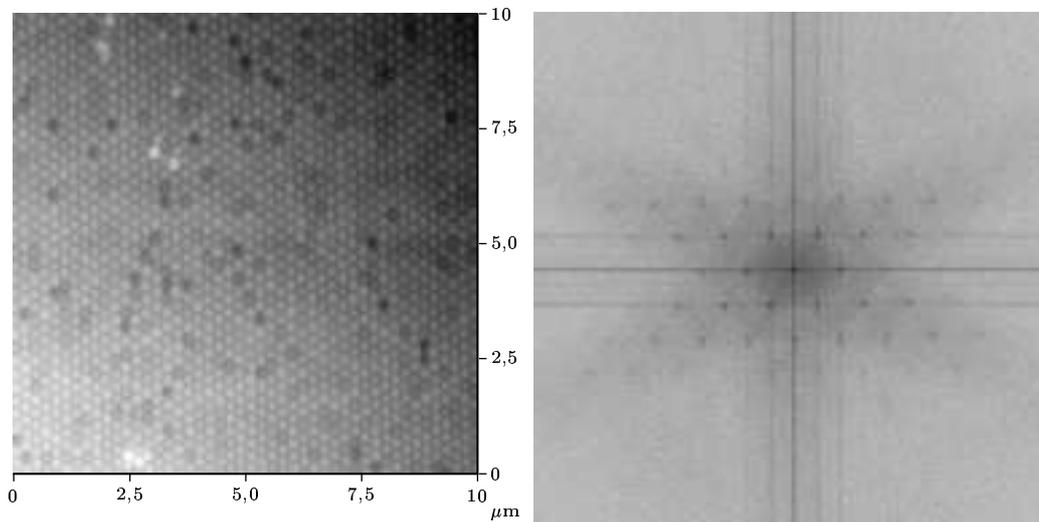


FIGURE 4.9 – Une image par MFA (à gauche) et sa transformée de Fourier 2D numérique (à droite).

À partir d'images de l'empilement de sphérules des opales du type du cliché gauche de l'illustration 4.9, nous réalisons une transformée de Fourier bidimensionnelle (2D) numérique [183]. Le résultat équivaut à faire de la diffraction de Laue à l'échelle sub-micrométrique. On obtient alors des sortes de taches de diffraction qui rendent compte de la « structure cristalline » à la surface des opales. Sur la partie droite de la figure 4.9, nous pouvons observer les artefacts de l'opération de transformée de Fourier caractérisés par des traces fines et linéaires. Elles sont liées au cadre de l'image par MFA qui tronque la périodicité du réseau. Elles peuvent être masquées en appliquant par exemple un cadre d'apodisation numérique circulaire sur l'image par MFA avant la transformée de Fourier. La transformée de Fourier projette cette image dans l'espace réciproque. Par conséquent, plus les taches de diffraction sont éloignées d'une distance D du centre de l'espace réciproque (*i.e.* la fréquence nulle due au fond continu du cliché), plus la période d associée au réseau dans la direction de la dite tache est petite. Connaissant les dimensions du cadre de l'image de départ, on peut relier les grandeurs dans l'espace réel avec

les grandeurs dans l'espace réciproque grâce à la relation ci-dessous :

$$d = \frac{2H}{ND} \quad (4.2)$$

où : $\left\{ \begin{array}{l} H \text{ est la dimension du champ de l'image dans l'espace réel,} \\ N \text{ est la dimension du champ de l'image en « pixel »,} \\ D \text{ est la distance entre les taches de diffraction et} \\ d \text{ est la distance inter-plan du « réseau cristallin ».} \end{array} \right.$

La largeur des taches de diffraction ΔD est significative des écarts $\frac{\Delta d}{d}$ à la périodicité du réseau dans une direction donnée. Elle permet d'évaluer le désordre et la longueur de cohérence $L = \frac{2H}{N\Delta D}$ du « réseau cristallin » dans le plan (*i.e.* en surface). La répartition de ces taches permet surtout de connaître le type de « structure cristalline » qui est majoritaire. Appliquons ce procédé d'analyse numérique aux images obtenues par MFA de différents échantillons d'opale artificielle. Le premier élément important à souligner concerne la distribution des taches de diffraction qui est cohérente avec un arrangement hexagonal dominant de type *hcp* ou *cfc* déjà clairement visible sur les photographies dans l'espace réel. Ceci confirme nos observations précédentes obtenues par MEB. La détermination des paramètres structuraux permet d'avoir des informations sur la qualité des opales. Lorsque nous confrontons ces mesures avec les mesures granulométriques des solutions colloïdales initiales, nous sommes capables d'extraire des informations sur le processus de croissance des opales. L'idée consiste à déterminer les liens existant entre les données de dispersion de taille des sphères de silice et les paramètres structuraux des opales (le paramètre de maille d et l'écart L à ce paramètre). Une série d'analyses des mesures a été effectuée sur différents types d'échantillon dont les solutions colloïdales d'origine avaient été caractérisées au préalable par granulométrie. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.1 ci-dessous.

Numéro de l'opale	Granulométrie		Microscopie et transformée de Fourier		
	Diamètre ϕ (en nm)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (en %)	Distance inter-plan d (en nm)	$\frac{\Delta d}{d}$ (en %)	L (en μm)
24b	280,2	21,6	210,0	1,30	3,67
34	378,0	78,3	318,0	8,70	1,08
36	280,2	21,6	220,0	1,77	2,57
41	270,7	79,6	225,0	6,00	2,22

TABLEAU 4.1 – Une comparaison des mesures granulométriques et des mesures par imagerie.

Faisons une première constatation : la distance inter-plan d est parfaitement cohérente avec la mesure de diamètre hydrodynamique ϕ des sphérules. Après avoir noté que la structure cristalline est hexagonale, d et ϕ sont liés par l'équation ci-dessous :

$$d = \frac{\sqrt{3}}{2}\phi \quad (4.3)$$

Cette relation est parfois mal respectée (cf. opales n°24b et n°36 du tableau 4.1 de la page précédente) car les mesures granulométriques reposent sur les diamètres hydrodynamiques surestimés par rapport aux diamètres réels (surtout si la polarité de la solution colloïdale n'est pas suffisamment abaissée). Il est donc préférable de s'en tenir aux dispersions relatives $\frac{\Delta\phi}{\phi}$ des diamètres des sphérules de la solution de départ et aux écarts relatifs $\frac{\Delta d}{d}$ de la distance inter-plan du « réseau cristallin ». La comparaison de ces deux grandeurs est assez significative. Nous remarquons que $\frac{\Delta\phi}{\phi}$ et $\frac{\Delta d}{d}$ ont en général des valeurs qui suivent la même tendance mais avec un écart assez important. Cet écart est dû au fait que la mesure granulométrique est globale alors que la mesure des paramètres structuraux par MFA est locale. Il est important d'insister sur ce point. L'analyse faite par imagerie donne accès à des informations partielles sur une zone sélectionnée de manière subjective sur les opales. En raison de la polycristallinité des échantillons, les mesures peuvent varier sensiblement d'une zone d'intérêt à une autre. Ainsi les valeurs de la longueur de cohérence L du « réseau cristallin » sont purement indicatives. Elles reflètent la cohérence de l'empilement dans le plan et non dans le volume de l'opale. Elles ne rendent donc pas compte de la qualité de « l'ordre cristallin » dans le volume. Ceci peut expliquer que les valeurs de L soient assez faibles dans l'absolu. De plus, les images sont effectuées sur des plans extrêmes de sédimentation (le premier ou le dernier) et non sur des échantillons clivés. Néanmoins, nous constatons qu'il est possible de corrélérer les valeurs de L à celles de $\Delta\phi$. Il est fort probable que les opales possèdent des longueurs de cohérence dans le volume plus importantes que L en surface. Nous avons ici la confirmation que plus les distributions colloïdales initiales sont étroites, mieux est organisé « l'arrangement cristallin » des opales.

Le prochain point que nous développerons dans les paragraphes suivants tentera de faire le lien entre les propriétés structurales que nous venons de mettre en évidence par microscopie et les propriétés optiques que nous allons rencontrer avec les opales artificielles.

4.3 La caractérisation optique

4.3.1 La caractérisation par spectroscopie en transmission

Nous allons voir dans cette partie comment à l'aide d'une simple technique de spectroscopie [159] on peut tirer de nombreuses informations sur les propriétés des opales. Nous essaierons, à chaque fois que cela est possible, de corrélérer les informations spectrales avec les mesures par imagerie. Cela permettra de mettre en relation les propriétés structurales des opales déterminées lors des phases d'élaboration (cf. chap. 2 p. 31) avec les propriétés optiques désirées. Nous avons pu évoquer que les pics d'extinction qui caractérisent les matériaux photoniques à structure hexagonale peuvent s'expliquer par des diffractions de Bragg (cf. fin du chapitre 3).

La loi de Bragg optique

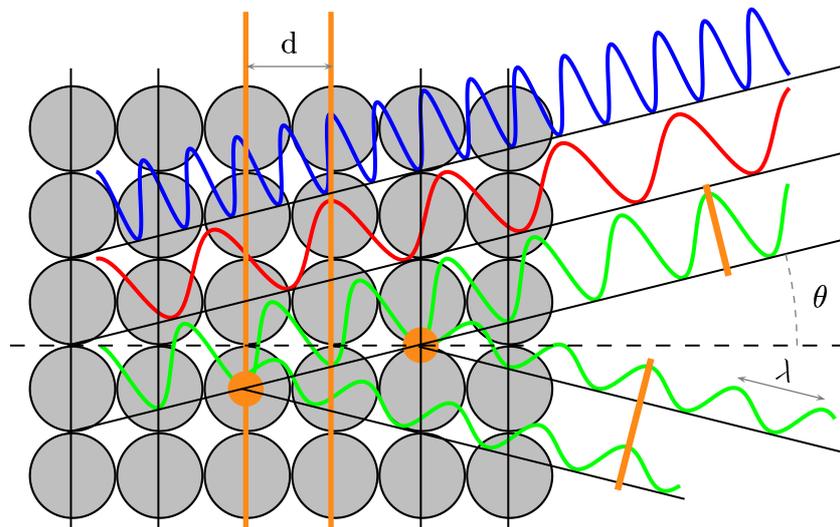


FIGURE 4.10 – Une illustration de la diffraction de Bragg optique. Seules sont diffractées par interférence constructive les ondes (en vert ou en rouge) dont la demi-longueur d'onde est un nombre entier de fois la distance inter-plan d de la structure vue sous leur angle d'incidence θ (pris par rapport à la normale au plan).

Lorsqu'une onde lumineuse rencontre un milieu inhomogène dont l'indice de réfraction est modulé périodiquement, cette onde est diffractée. Cette diffraction est particulièrement importante si la période de modulation de l'indice du matériau est de l'ordre de la longueur d'onde optique. Dans ce cas, deux situations se présentent :

- Si le pas de la modulation vue sous l'angle d'incidence de l'onde lumineuse est un nombre entier de fois sa demi-longueur d'onde, alors cette onde stationnaire est diffractée de sorte qu'elle interfère constructivement dans une direction privilégiée. À l'ordre 1 et dans le cas le plus simple qui est celui du miroir de Lippmann, cette direction de diffraction est alors celle de la réflexion.

- Si ces conditions ne sont pas remplies, l'onde diffractée n'interfère pas constructivement et est totalement transmise.

La diffraction de Bragg [71, 184] obéit à une dépendance angulaire qui se traduit par la loi suivante :

Loi de Bragg optique :

$$p\lambda_{\max} = 2n_{\text{eff}}d \cos \theta \quad (4.4)$$

où : $\left\{ \begin{array}{l} d \text{ est la distance inter-plan et } p \text{ est l'ordre de diffraction,} \\ \lambda_{\max} \text{ est la longueur d'onde diffractée et } n_{\text{eff}} \text{ est l'indice effectif du matériau,} \\ \text{enfin } \theta \text{ est l'angle d'incidence.} \end{array} \right.$

La loi de Bragg (4.4) se caractérise essentiellement par la distance optique inter-plan $n_{\text{eff}}d$. Quelle définition donner à l'indice effectif n_{eff} d'un matériau inhomogène? On sait que dans la plupart des matériaux diélectriques, l'indice de réfraction dépend de la longueur d'onde. C'est effectivement le cas lorsqu'une bande d'absorption électronique existe. Cependant dans le cas des matériaux transparents on peut négliger cette dépendance. C'est ce nous faisons quand nous appliquons la loi de Bragg optique. C.M. Soukoulis et K.M. Ho firent une étude très précise du calcul de l'indice effectif dans des structures inhomogènes périodiques. Ces calculs prennent en compte la part des différentes composantes diélectriques dans le matériau. Pour calculer n_{eff} , ils s'appuient sur l'approximation de Maxwell-Garnett qui utilise une méthode de développement de l'onde plane [168, 185, 186]. n_{eff} est alors obtenu en résolvant les équations de Maxwell par application de la limite aux grandes longueurs d'onde (*i.e.* $|k| \rightarrow 0$ pour le vecteur d'onde). Une expression complète de l'indice effectif donne :

$$n_{\text{eff}} \approx n_v \sqrt{\frac{2n_v^2 + n_s^2 + 2\beta_s(n_s^2 - n_v^2)}{2n_v^2 + n_s^2 - \beta_s(n_s^2 - n_v^2)}} \quad (4.5)$$

où : $\left\{ \begin{array}{l} n_v \text{ est l'indice des pores,} \\ n_s \text{ est l'indice des éléments structurants et} \\ \beta_s \text{ est la compacité de la structure d'empilement des sphères.} \end{array} \right.$

En pratique, on préfère se limiter simplement aux ondes planes [165]. Cette définition n'est pas rigoureuse mais pour des structures couramment rencontrées (*hcp, cfc...*), il s'agit d'une bonne approximation. Désormais dans la formule de Bragg, nous emploierons la relation suivante pour l'indice effectif :

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{\beta_s n_s^2 + (1 - \beta_s) n_v^2} \quad (4.6)$$

Quelles sont alors les conséquences spectrales de cette loi de Bragg optique? C'est ce que nous allons voir avec nos opales artificielles dans les paragraphes suivants. Nous verrons que l'amplitude de la modulation de l'indice – c'est-à-dire le contraste d'indice $\frac{n_v}{n_s}$ entre les vides et les éléments structuraux – joue un rôle primordial quant à l'efficacité de diffraction.

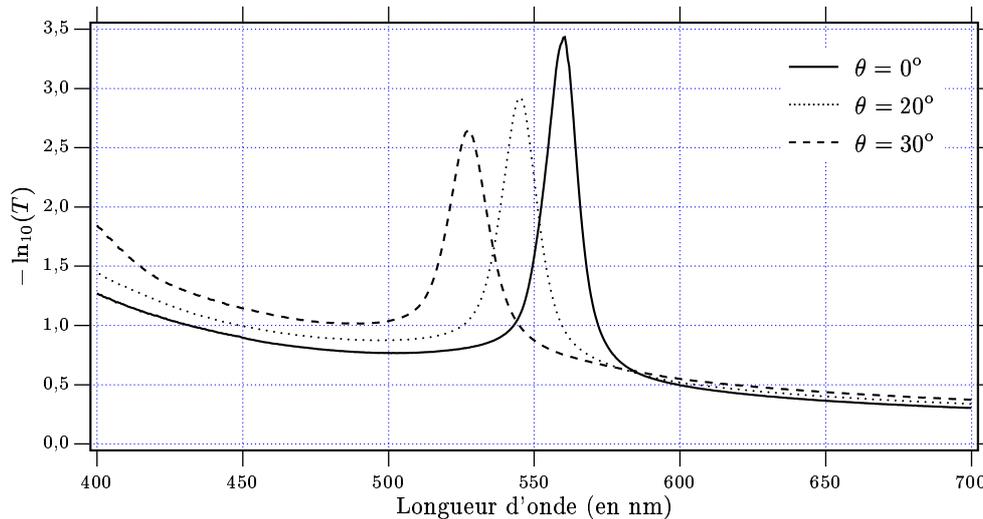


FIGURE 4.11 – Les spectres de transmission de l'opale n°24b (exprimés en densité optique : $-\ln_{10}(T)$) résolus angulairement.

La figure 4.11 montre le spectre de transmission de l'opale n°24b obtenu à l'aide d'un spectromètre de type MALVERN U 3000 sous différents angles d'incidence. La zone sondée par le faisceau lumineux couvre au niveau de l'échantillon une surface d'environ 3 mm par 5 mm. Le faisceau est légèrement divergent (environ 0,35 rd). Cela ne semble pas trop modifier les résultats une fois comparés avec des mesures effectuées à l'aide d'un montage spectrométrique dont on a bien vérifié la collimation des faisceaux. Les mesures en transmission indiquent la présence d'un pic d'extinction qui se traduit en réflexion par un pic de réflectivité (cf. fig. 4.12 p. 73). Ce pic se déplace dans le spectre vers les courtes longueurs d'onde lorsque l'angle d'incidence θ augmente. Nos opales présentent donc un pic d'extinction à dépendance angulairement ce qui est en accord avec le type de structure périodique rencontrée (structure non-diamant) et le contraste d'indice présent $\alpha_n = \frac{n_v}{n_s} \approx 1,07$ (avec $n_v = 1,54$ pour les pores de résine époxy EPOTEK 301-2 et $n_s = 1,459$ pour les sphères de silice mesuré par immersion).

Les processus de diffusion

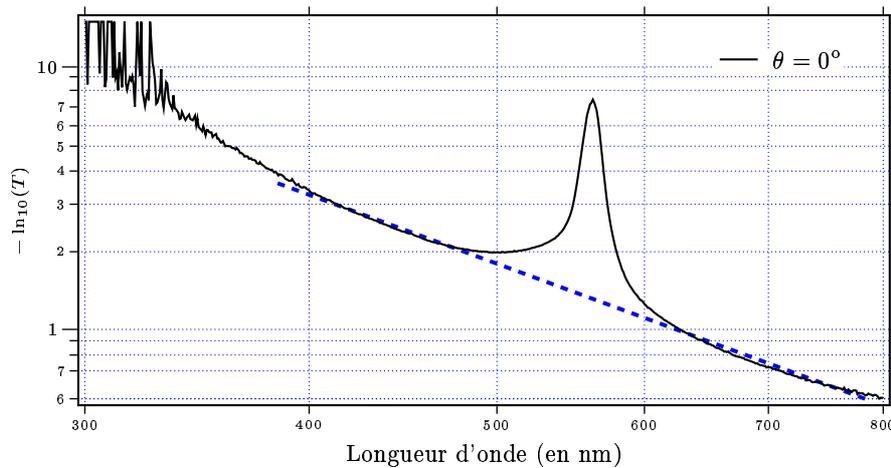


FIGURE 4.12 – La mise en évidence pour l’opale n°24 b d’un fond de diffusion Rayleigh obéissant à une loi en λ^{-4} . Les échelles de la figure sont logarithmiques. La courbe du fond continu en pointillés bleus possède une pente égale à -4 .

Les mesures spectroscopiques résolues angulairement permettent de connaître la dépendance selon θ de la longueur d’onde diffractée (celle des pics). Mais pour déterminer avec précision cette dépendance, il est nécessaire de corriger les mesures brutes de la figure 4.11 de la page 72 de leur fond continu. Le but est d’éviter notamment les effets de projection d’échelle sur l’axe des longueurs d’onde. Pour cela, intéressons-nous à la nature de ce fond. Il augmente avec la diminution de la longueur d’onde. Une interpolation numérique permet d’effectuer cette opération de correction en utilisant des polynômes de puissance de la longueur d’onde λ . Si on prend soin de tracer les spectres de transmission en échelle logarithmique (cf. fig. 4.12), on constate que le fond continu est quasi-linéaire. Sa pente est proche de -4 ce qui suggère qu’il s’agit d’un processus de diffusion de type Rayleigh qui évolue comme λ^{-4} [78, 187]. Ce type de diffusion est dû aux éléments de taille largement inférieure à la longueur d’onde. On peut raisonnablement l’imputer à la rugosité de surface des sphères de silice ou bien à la rugosité même de la matrice de résine (due au polissage) qui enveloppe l’opale. Cependant les écarts rencontrés quant à l’amplitude de l’intensité diffusée d’une opale à une autre semblent indiquer que la rugosité de la surface des sphérules diffère selon les échantillons. En effet, la qualité de synthèse des colloïdes de silice peut beaucoup varier selon les conditions de fabrication. Il semble donc que la rugosité de surface des sphères contribue largement au fond continu spectral de diffusion. Une autre cause de diffusion peut également avoir pour origine les défauts d’empilement de la « structure cristalline ». Ce sont des défauts à l’échelle cristalline c’est-à-dire au moins de l’ordre de la longueur d’onde. Ce type de processus de diffusion est appelé diffusion de Mie. Il contribue pour partie seulement à l’ensemble de l’intensité diffusée par l’opale. Sa part est difficile à évaluer tant le processus de diffusion Rayleigh est important.

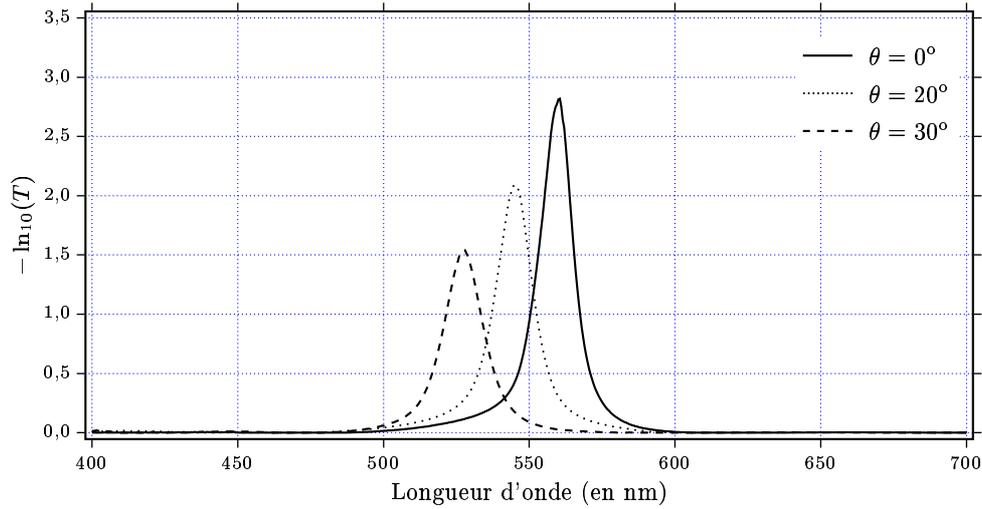


FIGURE 4.13 – Les spectres de transmission (exprimés en densité optique : $-\ln_{10}(T)$) résolus angulairement et corrigés du fond de diffusion.

Une fois la correction du fond continu effectuée, il est plus facile d'extraire les données caractéristiques de spectrométrie. On peut notamment vérifier à quelle loi angulaire obéit la position spectrale des pics de diffraction des opales. Pour cela, intéressons-nous aux spectres mesurés par résolution angulaire. Nous nous limiterons à l'ordre 1 de diffraction le plus remarquable. L'évolution de la longueur d'onde diffractée à l'ordre 1 (λ_{\max}) semble bien suivre la loi de Bragg [179, 188] comme l'indique la figure 4.13 pour l'opale n°24 b. La valeur de λ_{\max} à l'incidence normale permet d'avoir accès à la distance optique inter-plan du réseau $n_{\text{eff}}d$. À l'aide de cette valeur, il est possible d'interpoler les données expérimentales $\lambda(\theta)$ à partir de l'expression analytique de la loi de Bragg. Grâce à la loi de réfraction de Snell-Descartes, la loi de Bragg optique [73–75, 80, 81, 126, 129, 189] peut se réécrire ainsi :

$$p\lambda_{\max} = 2d\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2\theta} \quad (4.7)$$

ou bien

$$p\lambda_{\max} = 2dn_{\text{eff}} \cos \left[\arccos \left(\frac{\sin\theta}{n_{\text{eff}}} \right) \right] \quad (4.8)$$

avec p l'ordre de diffraction.

Le paramètre obtenu par cette interpolation est l'indice effectif du matériau. Nous avons finalement accès à partir des spectres résolus angulairement à deux paramètres caractéristiques :

- $n_{\text{eff}}d$ la distance optique inter-plan et
- n_{eff} l'indice effectif du cristal photonique.

Il est alors aisé d'évaluer le paramètre de maille d des opales (ou plutôt la distance inter-plan entre le centre des billes). On constate que cette valeur est en accord avec les distances inter-plan moyennes mesurées par MFA (cf. tableau 4.2 page suivante). D'après la définition donnée par la relation (4.6) à la page 71, nous pouvons remonter à la compacité β_s de la « structure cristalline » soit :

$$\beta_s = \frac{n_{eff}^2 - n_v^2}{n_s^2 - n_v^2} \quad (4.9)$$

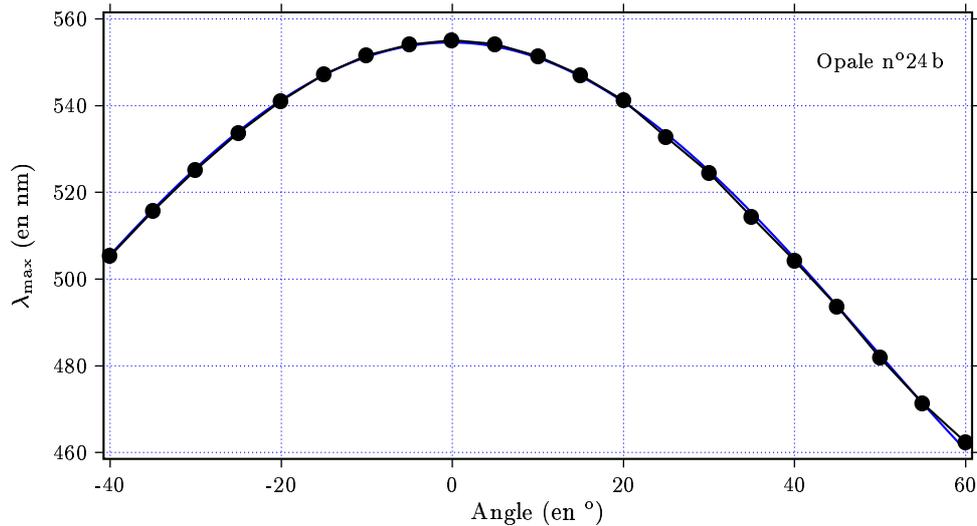


FIGURE 4.14 – Une mise en évidence de la loi de Bragg optique pour l'opale n° 24 b. Pour cela, on a tracé la longueur d'onde λ_{max} du pic d'extinction en fonction de l'angle d'incidence θ . L'interpolation des points (en bleu) obéit à une loi en $\cos \theta$.

Nous avons étendu cette analyse à d'autres échantillons d'opale sur lesquels nous avons effectué au préalable une analyse par microscopie. Il est alors possible de comparer ces résultats avec des opales de qualité structurale variable dont nous pouvons estimer l'influence sur les propriétés optiques. L'intérêt principal de la validation de la loi de Bragg et de la détermination de la compacité à partir des méthodes microscopiques, réside dans la confirmation de la structure de « l'arrangement cristallin » observé (*hcp*, *cfcc*...). Ces résultats sont comparés avec ceux issus de la spectrométrie de transmission dans le tableau 4.2 de la page 76. Nous constatons quelques écarts à la compacité des structures *hcp* et *cfcc* ($\beta_s \approx 0,74$). Une fois de plus, cela est largement imputable au fait que les mesures par microscopie sont locales alors que les mesures spectrométriques sont globales. Ces dernières tiennent compte des défauts dans le volume qui ne sont pas forcément visibles par microscopie car les mesures sont alors faites en surface. Une façon de lever partiellement l'incertitude de la mesure consisterait à effectuer des mesures à l'aide d'un porosimètre à mercure.

4.3.2 La corrélation des mesures optiques avec les mesures granulométriques des solutions colloïdales

La distribution spectrale

Intéressons-nous à présent à l'étude de la largeur spectrale du pic de diffraction. Peut-on relier les caractéristiques des distributions colloïdales de départ avec les mesures de dispersion des distances inter-plan obtenues par microscopie et avec les mesures d'élargissement spectral du pic de diffraction observées au spectromètre? Le récapitulatif de tous ces résultats est reporté dans le tableau 4.2 afin de répondre à cette question.

Numéro de l'opale	Granulométrie		Spectrométrie			
	Diamètre ϕ (nm)	$\frac{\Delta\phi}{\phi}$ (%)	Longueur d'onde λ_{\max} (nm)	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\max}}$ (%)	Indice effectif n_{eff}	Compacité β_s
24b	280,2	21,6	559,39	2,15	1,514	0,73
34	378,0	78,3	843,08	5,29	1,597	0,30
36	280,2	21,6	581,16	4,98	1,529	0,66
41	270,7	79,6	612,06	4,94	1,603	0,27

TABLEAU 4.2 – Une comparaison des mesures granulométriques avec les mesures spectrométriques.

On constate effectivement une tendance : plus la distribution colloïdale est large, plus la dispersion spectrale $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\max}}$ est large. Cela est la traduction systématique d'une dispersion de la distance inter-plan $\frac{\Delta d}{d}$ visibles dans les mesures par microscopie (cf. tableau 4.1 p. 68). Les relations entre les différentes mesures évoluent dans le même sens. Imaginons que l'on puisse doubler la largeur de distribution colloïdale de départ. Cela se manifeste-il par un élargissement de la largeur spectrale du pic de diffraction? Pour vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé un modèle qui permet de calculer le spectre de transmission de structures diélectriques de multi-couches. Nous utilisons alors une description simplifiée des opales s'appuyant sur le type de structure présentée dans la figure 4.7 (page 65). Pour calculer le spectre de transmission à partir des paramètres du système (nombre de couches, leur épaisseur, leur indice de réfraction...), nous reprenons le même raisonnement que celui décrit par D. Cassagne [152, 156]. Le principe de l'algorithme qui en découle consiste à déterminer la valeur des champs transmis (et réfléchis) par application des relations de passage aux limites des différentes couches [16]. Ce type de calcul est semblable à celui utilisé pour les coefficients de transmission et de réflexion (cf. chap. 6 p. 136) d'un « système-tunnel » optique c'est-à-dire un système simple à trois couches. Les calculs dépendent aussi de l'état de polarisation du champ. Compte tenu du nombre important

de couches, un calcul matriciel s'impose pour extraire les coefficients de transmission T et de réflexion R . Pour chaque longueur d'onde λ , le calcul de T et de R est renouvelé. Nous travaillons en polarisation P ce qui correspond aux conditions expérimentales que nous rencontrerons dans le chapitre 5 qui suit. Pour simplifier la validité de la démarche, nous nous sommes limités à l'incidence normale ($\theta = 0^\circ$). Signalons qu'il est possible d'introduire dans l'algorithme une distribution de forme définie et aléatoire de couches afin de simuler la forme de la distribution des empilements de sphérules.

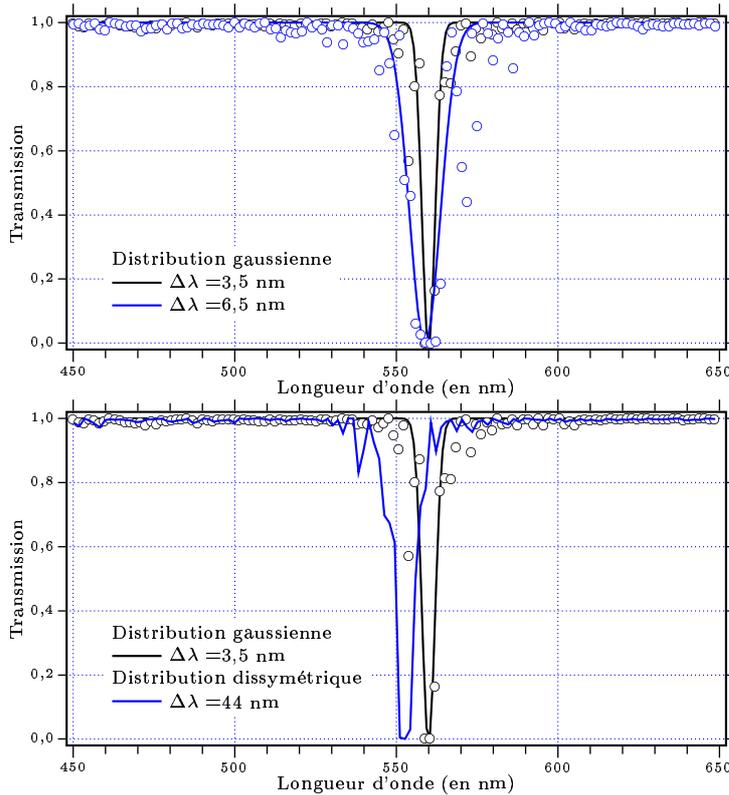


FIGURE 4.15 – Une modélisation (indiquée par des cercles) des effets de distribution de couches sur les spectres de transmission ($\frac{I}{I_0}$) de systèmes de multi-couches. Lorsque cela était possible, une interpolation par une gaussienne a été réalisée. Nous avons reporté la valeur de la largeur du spectre à mi-hauteur $\Delta\lambda$. Figure du haut : effets d'une distribution étroite (en noir) et large (en bleu) de plans sur le spectre. Figure du bas : effets sur le spectre d'une distribution dissymétrique (en bleu) par rapport à une distribution gaussienne de référence (en noir).

tion initiale des sphères de silice à partir du profil spectral des opales observé au spectromètre. La fonction de réponse spectrale de l'instrument doit, en toute rigueur, être déconvoluée des mesures pour connaître le profil spectral réel des opales. Nous pouvons tout de même montrer à la lumière de ces simulations dans quelle mesure une distribution de couches modifie le spectre de transmission.

Nous avons employé deux distributions gaussiennes que se différencient par leur largeur. Chaque couche est distribuée aléatoirement parmi la statistique gaussienne dans le système de multicouches. La simulation dont les résultats sont reportés dans la figure ci-contre montre clairement que le doublement de la largeur de distribution des couches se répercute sur le spectre de transmission par un élargissement au moins deux fois supérieur au cas initial. Nous pouvons également comparer l'influence de la forme de la distribution sur le spectre de transmission. Pour cela, comparons deux types de distribution de couches : une gaussienne (pour la référence) et une dissymétrique. Voyons de quelle manière est modifié le spectre. Notons qu'en pratique, il est difficile de remonter à la distribu-

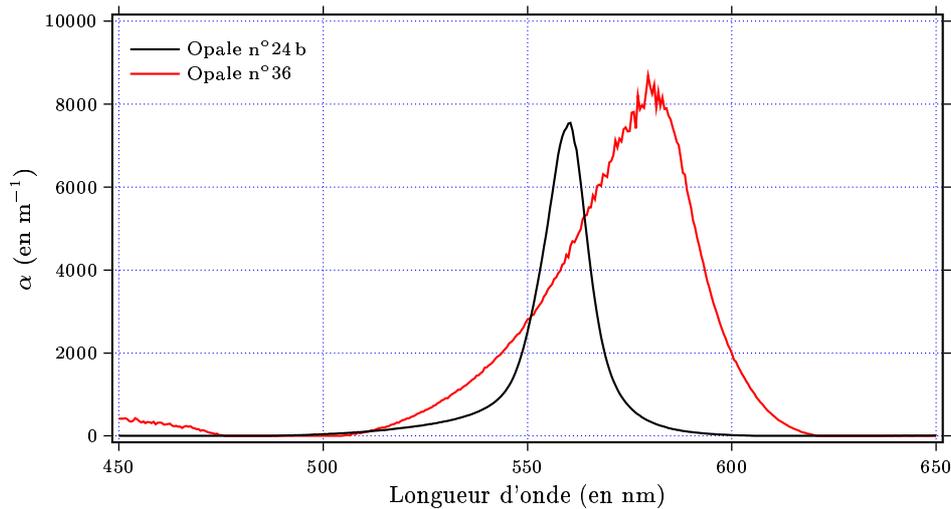


FIGURE 4.16 – À l'aide des spectres du coefficient d'extinction α de deux opales, on peut observer les effets de la distribution des tailles des sphérules sur le profil spectral du pic d'extinction.

Il s'agit certes d'un modèle à deux dimensions mais il est malgré tout assez représentatif du comportement spectral des opales. Cela peut se vérifier expérimentalement sur les spectres de transmission de deux sortes d'opale provenant de la même cuve de décantation. L'opale n°24b est imprégnée de résine après une phase de recuit de la matrice de silice. Quant à l'opale n°36, il s'agit d'une opale imprégnée de la même résine de marque EPO-TEK mais sans que la matrice de silice ait été recuite. Par conséquent, le profil de distribution de taille des billes de cette dernière opale est plus dissymétrique que celui de la première en raison de la présence d'une sphère d'hydratation (cf. chap. 2 p. 39). L'in-homogénéité du potentiel Zéta des sphères provoque une distribution de l'épaisseur de la couche d'hydratation, donc de la taille finale des billes de silice hydratée. Au contraire, la phase de frittage semble uniformiser la distribution de taille des sphères de la première opale. Le résultat se répercute sur les spectres de transmission (v. fig. 4.16 ci-dessus). En vertu des simulations précédentes, le profil spectral du pic d'extinction est bien moins symétrique pour l'opale n°36 que pour l'opale n°24b. De plus, le frittage décale le pic de diffraction de cette dernière vers le bleu par la réduction la taille moyenne des billes (à cause de l'évaporation de la sphère d'hydratation).

Le rôle du contraste d'indice de réfraction

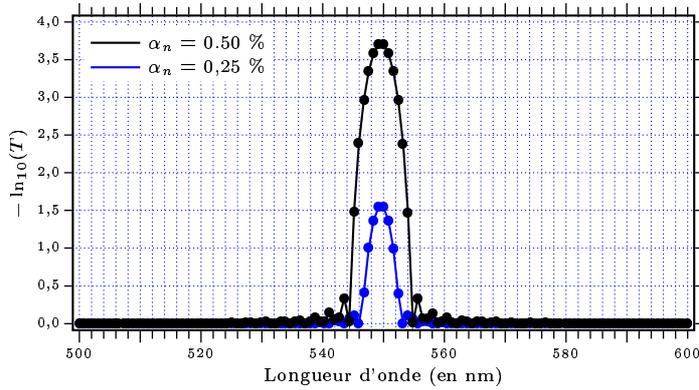


FIGURE 4.17 – L'effet du contraste d'indice α_n issu d'un modèle de multi-couches. Sur ces modélisation de spectres (exprimés en densité optique), on remarque que plus le contraste est élevé plus l'efficacité de diffraction est importante.

Un des paramètres importants du modèle que nous avons présenté est le contraste α_n entre les indices des deux types de couches. Nous pouvons remarquer que lorsque ce contraste augmente, l'amplitude de la densité optique de la transmission ($OD = 10^{-T}$) augmente aussi. C'est ce qu'illustre la figure ci-contre. De façon expérimentale, il est possible d'explorer l'effet du contraste d'indice sur l'efficacité de diffraction des

opales artificielles. Dans ce but, nous imprégnons d'un mélange d'eau et de glycérol en différente proportion des échantillons issus de la même cuve de sédimentation. La teneur en eau dans ce mélange permet de contrôler l'indice de réfraction n_v des pores (cf. chap. 2 p. 47). Pour chaque mélange, nous réalisons un spectre de transmission et déterminons l'amplitude du pic principal de diffraction. Cette technique d'immersion dans des mélanges liquides d'indices variables permet également d'explorer les conditions sur α_n pour l'ouverture d'un pic d'extinction. Les mesures sont rassemblées dans la courbe de la figure 4.18 ci-dessous.

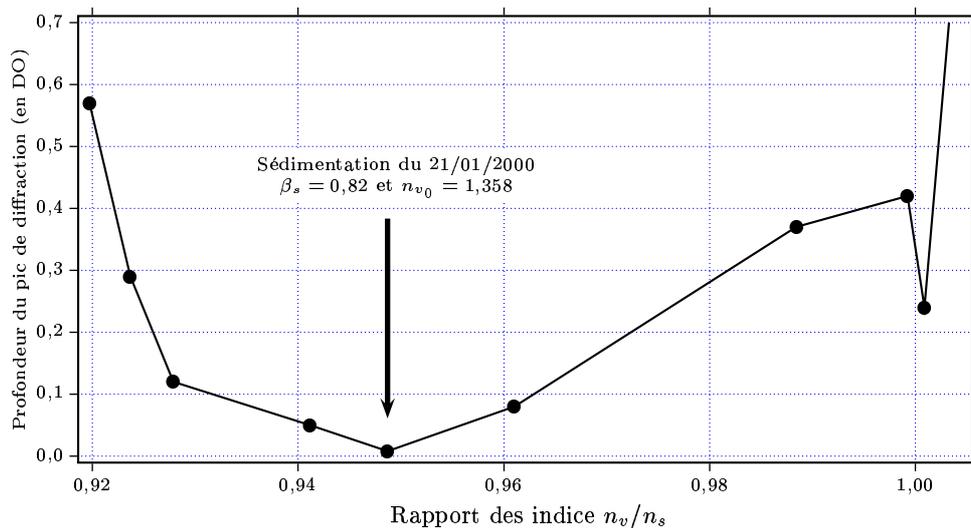


FIGURE 4.18 – L'efficacité de diffraction des opales artificielles (notée en densité optique) pour une même opale dont les pores sont remplis de liquide d'indice variable n_v . Un minimum est atteint pour $n_v = 1,358$ ce qui permet d'extraire la compacité de la structure.

Nous remarquons que pour une certaine valeur de l'indice des pores, le pic de diffraction disparaît. Ainsi connaissant la valeur du contraste d'indice pour lequel l'extinction du pic de diffraction a lieu, nous pouvons en déduire la valeur de la compacité moyenne du « réseau cristallin » des opales (v. expression de la compacité β_s (4.9) p. 75). Ceci confirme la dominance de la structure *hcp* et *cfc*.

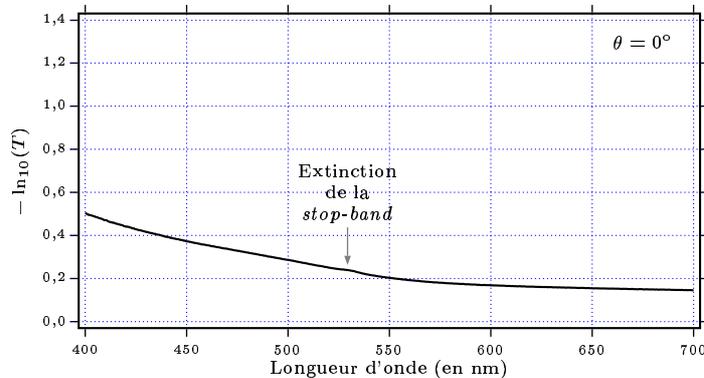


FIGURE 4.19 – Spectre de transmission d'une opale (exprimé en densité optique) à l'extinction du pic de diffraction obtenu pour la valeur d'indice des pores $n_{v_0} = 1,358$.

diffusions de Rayleigh et de Mie dont les origines ont été précédemment discutées (v. paragraphe de la page 73). À noter la forte augmentation de la densité optique dans le proche ultra-violet due à la baisse de sensibilité des photomultiplicateurs et aux bandes d'absorption de la silice dans cette gamme spectrale. Ces résultats confirment les travaux de K. Yoshino [190] et V.N. Bogomolov [175, 191, 192].

Dans ces conditions de l'extinction du pic principal de diffraction, le contraste d'indice confère aux relations de passage des ondes électromagnétiques d'un milieu (sphérules d'indice $n_s = 1,459$) à un autre (pores remplis d'un matériau d'indice $n_v = 1,385$) des propriétés telles que le matériau est transparent sur tout le spectre. Seules sont présentes les

Les désordres structuraux

Revenons sur les défauts d'empilement des sphères de silice dans les opales artificielles. Bien que la lumière diffusée soit largement imputable à la rugosité de surface des sphérules (diffusion de Rayleigh), une partie de cette diffusion a pour origine les défauts structuraux à plus ou moins grande échelle (diffusion de Mie). Comment caractériser ces défauts? Nous nous sommes inspirés du travail de Yu.A. Vlasov [193] afin d'évaluer une longueur d'atténuation caractéristique du pic d'extinction des opales artificielles. Pour cela, des échantillons sont préparés par imprégnation dans la résine époxy de type EPO-TEK 301-2. Une fois la résine polymérisée, l'opale est polie par rapport à la direction de sédimentation avec un très léger angle (3° environ). Nous disposons ainsi d'un échantillon taillé en biseau dont nous pouvons « sonder » par spectroscopie résolue spatialement les différentes épaisseurs. L'opale est montée sur un déplacement micrométrique. Pour chaque déplacement dans la direction du biseau, l'amplitude du pic de diffraction par rapport au fond de diffusion est déterminée à l'aide d'un spectromètre. Nous nous sommes restreints aux mesures à incidence normale ($\theta = 0^\circ$) et à l'ordre 1 de diffraction. De plus le faisceau incident traverse l'opale par la face qui n'a pas été biseauté afin de ne pas introduire des erreurs spectrales d'origine angulaire sur les mesures de position du pic d'extinction.

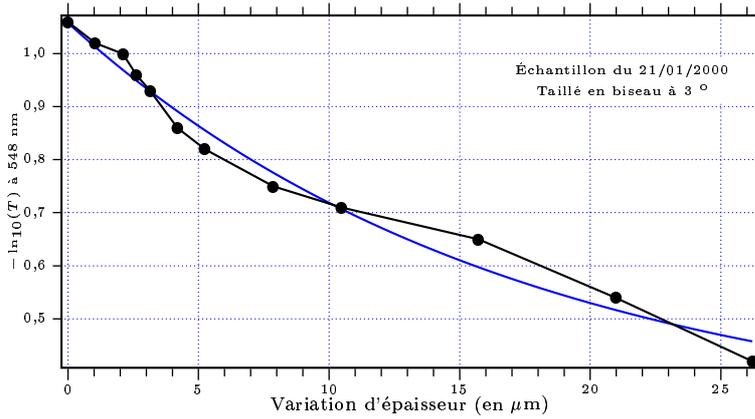


FIGURE 4.20 – Mesure de la longueur d'atténuation de Bragg dans les opales artificielles. Pour cela, nous avons mesuré la transmission à 548 nm pour différentes épaisseurs. La courbe bleue est une interpolation par une exponentielle décroissante.

té à contrôler avec suffisamment d'exactitude de l'angle du biseau. De plus, il s'agit d'une longueur d'atténuation moyenne dans le volume du cristal photonique. Cette grandeur est étrangère à la longueur de cohérence dans le plan du réseau déterminée par microscopie (v. chap. 4.2 p. 62). Cette méthode est aussi très dépendante de la qualité cristalline dans le plan orthogonal à la direction de sédimentation. En effet, si l'opale est polycristalline, les pics de diffraction ont des origines différentes d'un domaine cristallin à son voisin. Il est donc difficile de définir une longueur moyenne d'atténuation de Bragg par la méthode du biseau si l'homogénéité des opales dans le plan est médiocre.

Nous constatons que la diminution de l'amplitude du pic obéit à une loi de décroissance exponentielle $\exp\left(\frac{-z}{L_{Bragg}}\right)$ [78, 189, 193] selon l'épaisseur parcourue. Le coefficient L_{Bragg} représente la longueur d'atténuation de Bragg et vaut environ $45 \mu\text{m}$ pour l'opale numérotée 24. La principale source d'incertitude de la mesure de cette longueur provient de la difficul-

4.3.3 La caractérisation par spectroscopie en réflexion

La corrélation des mesures avec le processus de sédimentation

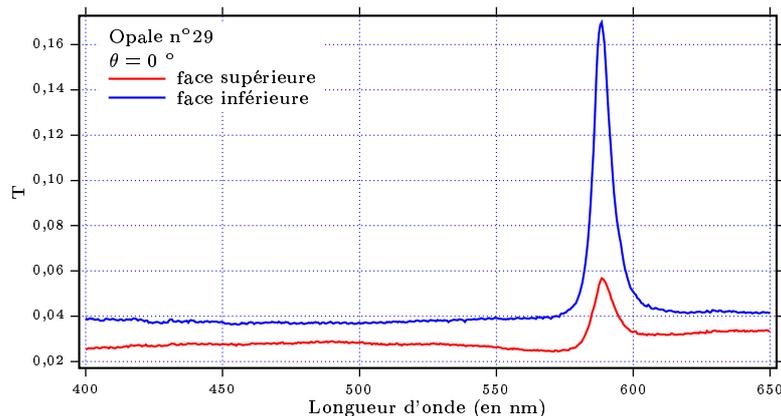


FIGURE 4.21 – Les spectres de réflexion sur les deux faces d'une opale.

Il est instructif d'observer le spectre de réflexion des opales. Cela nécessite de concevoir un montage spectrométrique de type $\theta/2\theta$ analogue à celui utilisé en spectroscopie de rayons X. Pour cela, il suffit de disposer d'une lampe blanche, d'une platine de rotation pour accueillir l'échantillon et d'un spectromètre. Les mesures spectrométriques en réflexion résolues angulairement mettent en évidence le caractère polycristallin des

opales artificielles à l'instar des mesures en transmission. Il est intéressant de comparer les mesures globales (*i.e.* les mesures moyennées sur plusieurs domaines cristallins) avec les réponses spectrales des deux faces de chaque opale. Nous remarquons alors que les spectres de réflexion des deux faces d'un même échantillon sont assez différents. En général, l'amplitude des pics de réflexion est plus importante pour la face de l'opale qui s'est sédimentée en dernier. Ceci s'explique par un meilleur arrangement des sphérules par rapport aux premières ayant décanté. En effet, celles-ci reposent sur un ménisque de mercure dont la surface, bien qu'assez propre, peut présenter des défauts. De plus, les premières sphères qui sédimentent sont les plus grosses de la distribution de départ. Or comme nous l'avons déjà vu (cf. fig. 4.3 p. 63), les mesures granulométriques des extrêmes des solutions colloïdales initiales présentent des statistiques des sous-classes des distributions des tailles assez larges et dissymétriques. Cela se traduit aussi sur les spectres de réflexion par un léger décalage des pics de diffraction vers les grandes longueurs d'onde pour la face sédimentée en premier c'est-à-dire du côté du mercure.

Recherche de biréfringence

Notons pour finir les résultats qui concernent la biréfringence des opales artificielles. Des techniques d'analyse polarimétrique mises en œuvre à l'aide d'un polariseur, d'un analyseur et d'un spectromètre n'ont pas permis de déceler la présence d'une biréfringence dans nos opales. Signalons tout de même que différents travaux [77, 194] ont traité cette question. Cependant leurs résultats sont sujet à caution notamment en ce qui concerne la symétrie d'ordre 3 qui semble être mise à jour. Cette dernière met en cause le principe de symétrie et la transversalité des champs électromagnétiques dans l'approximation de l'onde plane propagative.

En conclusion, nous venons de voir différents outils afin de caractériser les opales :

- la microscopie (MEB, MFA...) ou
- la spectroscopie résolue angulairement, spatialement, en transmission et en réflexion.

Nous avons ainsi tenté de relier les paramètres structuraux avec les propriétés optiques de nos opales. Ces dernières sont en général polycristallines, ordonnées selon une alternance de structure *hcp* et *cfc* qui leur procure un comportement de matériau photonique à deux dimensions. Nous avons également déterminé l'origine de la lumière diffractée par les opales. La question qui se pose à présent est celle des propriétés propagatives des ondes lumineuses dans les opales artificielles inverses de silice. Le chapitre qui suit sera entièrement consacré aux techniques et aux résultats des mesures de propagation d'impulsions lumineuses ultra-courtes au voisinage spectral du pic d'extinction des opales artificielles. Nous essaierons également de donner une interprétation et un modèle théorique à ces résultats.

Chapitre 5

Les effets propagatifs dans les opales inverses artificielles de silice

5.1 Quelques rappels

SELON le modèle classique de l'onde plane propagative monochromatique (cf. chap. 1 p. 3), deux grandeurs permettent de caractériser les ondes lumineuses :

- sa phase $\Phi(\omega) = \vec{k}(\omega) \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_0$ et
- son amplitude $A(\omega)$.

Le terme d'amplitude est le plus facile à déterminer car en pratique un spectromètre suffit. Par contre la variation de la phase est plus difficile à déterminer comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1 (page 21). Voyons quel type d'information contient la phase en projetant le terme de propagation $\vec{k}(\omega) \cdot \vec{r}$ selon la direction de propagation z . Après développement limité à l'ordre 1 selon ω autour de la pulsation centrale ω_0 et en utilisant les relations (1.14) et (1.15) du chapitre 1 (page 5), nous obtenons :

$$k(\omega)z \approx \left(k(\omega_0) + \omega \left(\frac{dk(\omega)}{d\omega} \right)_{\omega_0} \right) z \approx 2\pi \left(\frac{1}{v_\varphi(\omega)} + \frac{\omega}{v_g(\omega)} \right) z \quad (5.1)$$

où $v_\varphi(\omega)$ représente la vitesse de phase.

Cette vitesse est définie [20] par :

$$v_\varphi(\omega) = \frac{\omega}{k(\omega)} = \frac{c}{n_\varphi(\omega)} \quad (5.2)$$

Il s'agit de la vitesse à laquelle se propage l'onde électromagnétique à phase constante dans un matériau. En quelque sorte, la vitesse de phase représente la vitesse à laquelle se déplace un même état de phase. Cette vitesse ne contient pas d'énergie car l'intégrale du champ sur une période est nulle.

Quant à la vitesse de groupe $v_g(\omega)$, elle représente la vitesse à laquelle se déplace l'énergie électromagnétique ϵ . Dans le cas du vide (un milieu non dispersif) la vitesse de groupe est égale à la vitesse de phase. On rencontre aussi cette situation dans les milieux matériels loin des bandes d'absorption électroniques. Mais dans le cas d'une impulsion lumineuse (*i.e.* le cas d'un paquet d'onde), l'expression rigoureuse de la vitesse de groupe est plus complexe surtout si l'impulsion n'est pas limitée par la transformée de Fourier. On admet de façon générale que la vitesse de groupe représente la vitesse de propagation de l'enveloppe de l'onde. Nous verrons que cela n'est plus valable dans les situations dites « dispersives » pour lesquelles l'enveloppe est déformée, par exemple, par des effets de dérive de fréquences [21, 24]. Dans les autres cas, on prend en compte la vitesse de déplacement du sommet de l'enveloppe. On a pour habitude d'utiliser la définition ci-dessous [20] pour la vitesse de groupe. Elle est obtenue après développement limité selon ω à l'ordre 1 (cf. chap. 1 p. 7) du terme de phase de la relation (5.1) de la page précédente, soit :

$$v_g(\omega) = \frac{d\omega(k)}{dk} = \frac{c}{n_\varphi(\omega) + \omega \frac{dn_\varphi(\omega)}{d\omega}} \quad (5.3)$$

ou bien

$$v_g(\lambda) = \frac{c}{n_\varphi(\lambda) - \lambda \frac{dn_\varphi(\lambda)}{d\lambda}} \quad (5.4)$$

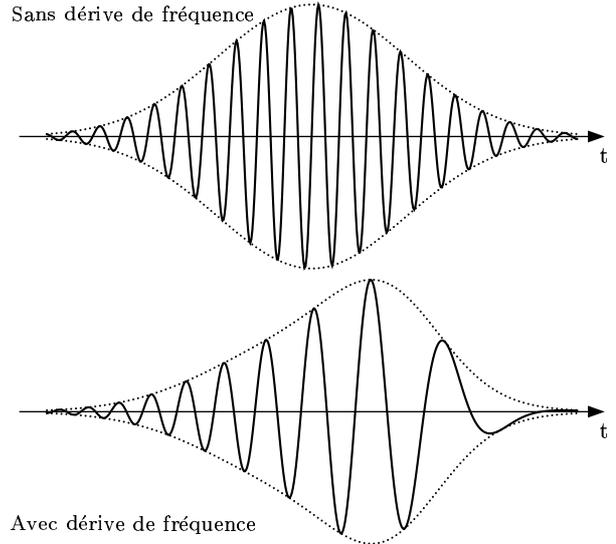


FIGURE 5.1 – Dérive de fréquences dans l'enveloppe temporelle d'une impulsion (figure du bas).

5.2 Les techniques de mesure de vitesse de groupe

5.2.1 Les techniques interférométriques

Si l'on en juge la définition (5.2) donnée à la page 83, mesurer la vitesse de phase revient à déterminer la dispersion d'indice du matériau $n_\varphi(\lambda)$ étudié. Pour cela, il faut s'appuyer sur une méthode qui rend la mesure sensible à la variation de la phase. Les techniques interférométriques sont bien adaptées à ce genre de mesure. Un échantillon de transmission $T(\lambda)$ et d'épaisseur optique $n_\varphi(\lambda)l$ est placé sur un des deux bras d'un interféromètre, l'autre servant de référence. L'intensité $I_t(\lambda)$ (cf. fig. 5.2 p. 85) du champ dans le plan d'interférence est constituée de la superposition du champ électrique de référence $E_1 = A(\lambda) \exp \left[-i \left(\frac{2\pi ct}{\lambda} - k_0 z_1 - \phi_1(\lambda) \right) \right]$ et du champ électrique de mesure $E_2 = \sqrt{T(\lambda)} A(\lambda) \exp \left[-i \left(\frac{2\pi ct}{\lambda} - k_0 (z_2 - n_\varphi(\lambda)l) - \phi_2(\lambda) \right) \right]$.

On a donc dans le plan d'interférence :

$$I_t(\lambda) = A(\lambda)^2 \left[1 + T(\lambda) + 2\sqrt{T(\lambda)} \cos(\Delta\phi(\lambda) + \Delta\Phi_k(\lambda)) \right] \quad (5.5)$$

$$\text{où : } \begin{cases} \Delta\phi(\lambda) = \phi_2(\lambda) - \phi_1(\lambda) \text{ et} \\ \text{et } \Delta\Phi_k(\lambda) = k_0 [z_2 - z_1 + n_\varphi(\lambda)l] \text{ où } k_0 = \frac{2\pi c}{\lambda}. \end{cases}$$

On peut en général s'arranger pour que $\Delta\phi(\lambda)$ soit constante (*i.e.* la source de lumière doit donc être spectralement cohérente) et que l'interféromètre soit équilibré (*i.e.* $z_2 - z_1 = 0$).

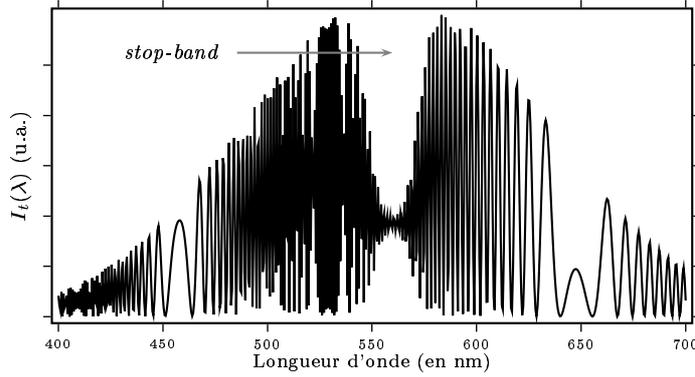


FIGURE 5.2 – Un exemple de signaux interférométriques obtenus par simulation numérique pour des opales.

À partir du signal interférométrique, on peut extraire $\Delta\Phi_k(\lambda)$ par transformée de Fourier. Connaissant l'épaisseur l , on en déduit la variation de l'indice de phase (*i.e.* son indice de réfraction) $\Delta n_\varphi(\lambda)$:

$$\Delta n_\varphi = \frac{\lambda}{2\pi l} \Delta\Phi_k(\lambda) \quad (5.6)$$

Comment faut-il procéder en pratique ? I.I. Tarhan a déjà réalisé de telles mesures interférométriques de caractérisation d'opales artificielles [159, 195]. Le premier point à vérifier est celui de l'équilibre de l'interféromètre afin de disposer d'un bon facteur de visibilité dans le système de franges observé. On préfère un interféromètre de type Mach-Zehnder dont l'alignement orthogonal est plus facile à contrôler [195, 196]. Le second point à vérifier est celui de la cohérence spectrale de la source. Si sa longueur de cohérence temporelle L_c est trop petite devant la différence de marche $n_\varphi(\lambda)l$ à mesurer **et** que le spectromètre n'est pas assez résolvant [197], le système de franges est brouillé [157]. Par exemple, une lampe blanche de profil spectral supposé gaussien centré en $\lambda_0 = 550$ nm et de largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda_{\frac{1}{2}} = 100$ nm présente une longueur de cohérence temporelle égale environ à $L_c = \frac{\lambda_0^2}{\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}} \approx 3 \mu\text{m}$. Par conséquent, effectuer de telles mesures sur une opale d'indice de réfraction moyen $n_{eff} \approx 1,4$ et d'épaisseur $l = 1$ mm avec cette source ne donnerait *a priori* aucun signal exploitable (la différence de marche vaut alors $(n_{eff} - 1)l \approx 400 \mu\text{m} > 300 \mu\text{m}$). Dans ce cas la source-laser joue, en quelque sorte, le rôle du spectromètre comme dans les techniques « d'holographies temporelles » [198, 199]. C'est pourquoi, il est préférable d'utiliser une source accordable de faible largeur spectrale comme un laser à colorant pour le visible [195] ou un oscillateur de type titane-saphir pour le proche infrarouge.

L'intensité dans le plan d'interférence présente donc un profil cosinusoidal modulé par le spectre de la source transmise par l'échantillon comme l'illustrent les simulations réalisées pour l'opale n°24b dans la figure ci-contre. À partir du signal interférométrique, on peut extraire $\Delta\Phi_k(\lambda)$ par transformée de Fourier. Connaissant l'épaisseur l , on en dé-

Ce type de source-laser présente plusieurs avantages :

- une bonne cohérence temporelle ;
- une cohérence spatiale élevée et une faible divergence du faisceau et
- une puissance photométrique élevée ce qui n'est pas négligeable lorsqu'on travaille au voisinage spectral du pic d'extinction d'une opale où les signaux sont faiblement transmis.

Cependant, il est nécessaire de porter une attention particulière aux risques d'artefact de mesure que peut introduire la lame séparatrice. Il faut donc veiller à ce que la loi de phase de la lame séparatrice ne perturbe pas trop le comportement de l'interféromètre. Pour cela, il suffit d'introduire une lame compensatrice dans un des bras de l'interféromètre [200].

5.2.2 D'autres techniques de mesure de vitesse de groupe

La technique de mesure du temps de vol

Nous avons vu que la vitesse de groupe peut se définir comme la vitesse à laquelle se propage l'énergie de l'onde électromagnétique. L'utilisation d'une source impulsionnelle comme le laser CPM amplifié décrit au chapitre 1 (page 27) est particulièrement adaptée à ce type de mesure [197]. Pour déterminer v_g , nous nous sommes appuyés sur une technique expérimentale appelée mesure du temps de vol. Cette technique s'inspire largement des procédés expérimentaux utilisés en physique nucléaire [201, 202]. Elle consiste à déterminer le temps que met un paquet d'onde pour parcourir la distance qui le sépare de sa source émettrice au détecteur de corrélation. Cette corrélation s'obtient par comparaison avec le temps de parcours d'un paquet d'onde de référence. En pratique, ce paquet d'onde de référence sert de déclencheur à la mesure proprement dite. En physique nucléaire cette technique permet d'accéder à la masse de fragments de fission [201] ou bien d'étudier les propriétés propagatives d'électrons dans des plasmas froids [203].

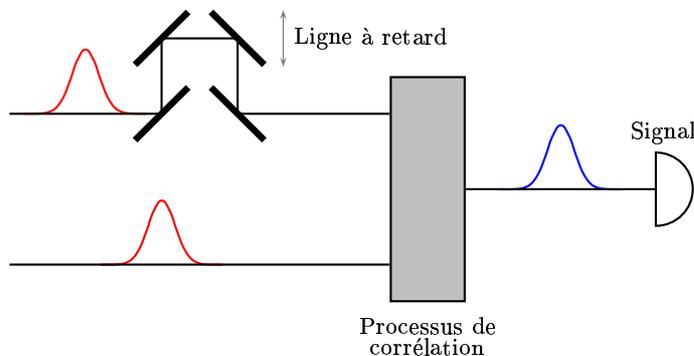


FIGURE 5.3 – Le principe de la mesure du temps de vol basée sur la corrélation temporelle qui est assurée par une ligne à retard variable.

Expérimentalement, il s'agit de déterminer l'instant de la superposition ou de la coïncidence temporelle des deux impulsions à partir des signaux de corrélation. Une ligne à

En optique, les méthodes de mélange d'ondes ou d'absorption à deux photons (cf. chap. 1 p. 18) associées à une ligne à retard micrométrique permettent d'accomplir la corrélation de puissance entre deux impulsions lumineuses : une impulsion de mesure (appelée « l'impulsion-sonde ») et une impulsion de référence (« l'impulsion-pompe »).

retard permet de retarder ou d'avancer un train d'impulsions par rapport à l'autre et de faire un signal de corrélation croisée (une inter-corrélation) des profils temporels des impulsions. Pour cela, il est nécessaire de s'appuyer sur des processus de conversions dits « instantanés » tels que ceux que ne venons de citer. Le signal obtenu est appelé abusivement « **trace** » de corrélation croisée. On parle également de trace d'absorption (induite à deux photons) ou de trace de second harmonique selon que le processus instantané mis en jeu est respectivement de l'absorption à deux photons ou de la génération de second harmonique par mélange d'ondes. La forme de la trace de corrélation croisée est déterminante pour estimer la coïncidence temporelle. Cette dernière renvoie à la position de la ligne à retard par la mesure de son déplacement : c'est-à-dire au temps de vol de l'impulsion-sonde par rapport à l'impulsion-pompe connaissant la vitesse de la lumière dans l'air (*i.e.* ou rigoureusement dans le vide).

L'objectif de ces mesures que nous allons présenter est d'accéder à la vitesse de groupe de l'impulsion-sonde. Il est difficile de définir cette grandeur pour des paquets d'onde, notamment à cause de leur profil. Nous verrons que cet aspect est très délicat dans les techniques de temps de vol où la détermination de la coïncidence temporelle dépend du processus mis en jeu pour effectuer l'inter-corrélation.

Les différentes techniques

Il existe d'autres méthodes différentes de la technique de temps de vol afin de déterminer v_g par inter-corrélation d'amplitude au lieu de l'inter-corrélation de puissance. A. Imhof et W.L. Vos ont proposé une technique originale [18] pour obtenir les retards de propagation des paquets d'onde et également le paramètre de dispersion de vitesse de groupe au voisinage spectral du pic d'extinction d'une opale. Dans ce but, une source accordable de type laser à barreau de titane-saphir alimente un interféromètre de Mach-Zehnder. Un de ses bras accueille l'échantillon et le second sert de référence. Dans ce dispositif, la mesure de la vitesse de groupe nécessite également l'utilisation d'un procédé de résolution temporelle. Celui-ci est partiellement assuré par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier qui analyse le signal de l'interféromètre. Le fenêtrage temporel (*i.e.* la corrélation temporelle) est réalisé par les impulsions elles-mêmes dans l'interféromètre. L'intérêt de cette technique est qu'elle conserve les informations de phase tout en permettant l'accès à v_g par un seul et même dispositif expérimental. Des systèmes précurseurs de celui-ci ont été développés par D.H. Knox et Ch. Hirlimann [204]. Citons aussi des travaux antérieurs de Cl. Froehly [205] et de J. Piasecki [206] qui s'appuient sur des techniques d'holographie temporelle. Ils utilisent aussi un dispositif interférométrique dans lequel le fenêtrage temporel est assuré par l'interférence des impulsions elles-mêmes. Le signal d'interférence est détecté par des photodiodes. Notons également l'existence de dispositifs utilisant un interféromètre à deux photons [1]. La mesure de la coïncidence temporelle

est alors obtenue par un système à corrélation de photons. Ces dispositifs expérimentaux ont été exploités pour la mesure du temps de traversée de « tunnels optiques » [12] ou de matériaux photoniques constitués de structures diélectriques de multi-couches [13, 207].

Revenons à présent plus en détail sur les techniques de mesure du temps de vol par corrélation de puissance que nous avons utilisées pour obtenir la mesure de la dispersion spectrale de la vitesse de groupe dans les opales. Nous commencerons par un dispositif développé précédemment dans notre laboratoire. Puis nous étudierons en détail le système que nous avons utilisé.

5.2.3 Un exemple d'une technique expérimentale de mesure de temps du vol avec des opales

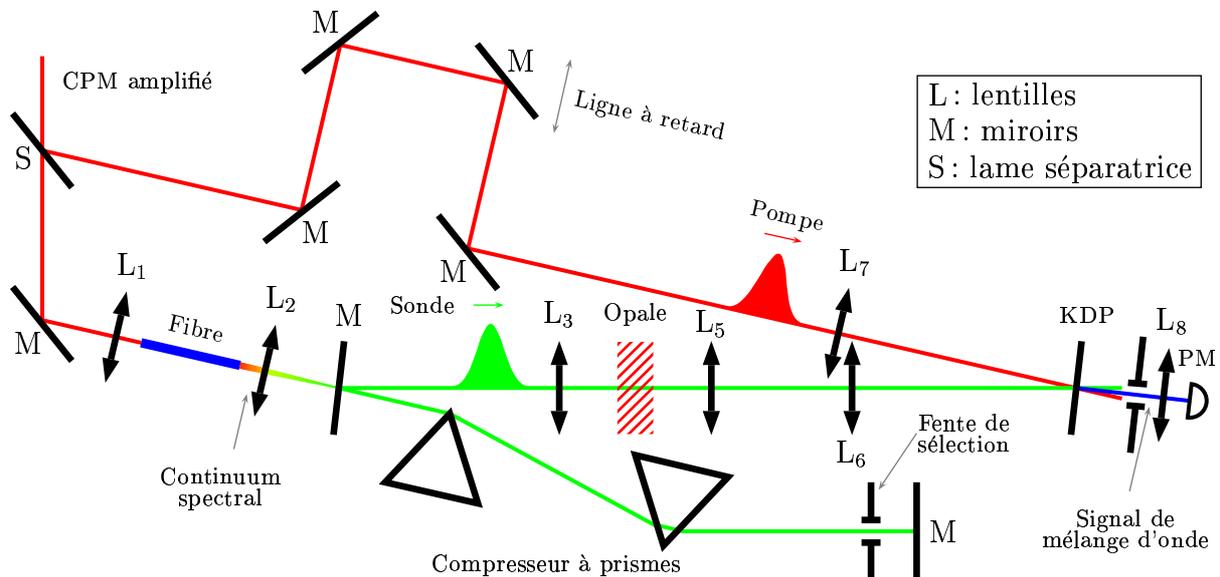


FIGURE 5.4 – Le montage d'une expérience de temps de vol munie d'un compresseur qui permet d'effectuer une sélection spectrale dans un continuum généré dans une fibre optique. La corrélation temporelle est obtenue par doublage de fréquences grâce à une ligne à retard variable.

Ch. Hirlimann et de Yu.A. Vlasov ont développé dans les années 1990 une méthode [17] de caractérisation des propriétés propagatives d'impulsions lumineuses ultra-courtes dans les opales artificielles de silice. Il s'agit d'une technique de temps de vol inspirée des travaux de S. Chu et S. Wong [208]. Un train d'impulsions lumineuses femtosecondes issues d'un laser à colorant amplifié (cf. chap. 1 p. 27) est séparé en deux parties. Une partie sert d'impulsion de référence (impulsion-pompe) destinée à fournir l'essentiel de l'énergie nécessaire pour effectuer un mélange d'ondes (de type I: voir le chapitre 1 page 14) dans un cristal biréfringent. Ce cristal est une lame de KDP de 200 μm d'épaisseur. L'autre partie du train d'impulsions initiales est utilisée afin d'engendrer un continuum spectral dans une fibre optique. Le processus de génération s'appuie sur l'auto-modulation de phase (cf. chap. 1 p. 17) par focalisation dans la fibre [25]. Cette génération ayant lieu

dans les premiers millimètres de la fibre, on se limite à l'utilisation de morceaux de fibre de quelques millimètres de long dans le but de réduire les effets de la dispersion de vitesse de groupe ainsi que les effets Raman ou Brillouin stimulés. Le continuum de spectre large est injecté à la sortie de la fibre dans un compresseur à prismes qui permet de compenser les retards de chacune de ses composantes spectrales. Chaque fréquence de l'impulsion-sonde arrive ainsi en même temps au même point [24] dans les limites des contraintes imposées par la transformée de Fourier du profil spectral du continuum (cf. notion d'impulsion limitée par la transformée de Fourier chap. 1 p. 7). Une fente est insérée dans le compresseur afin de sélectionner une tranche spectrale dans ce continuum. On peut ainsi accorder la longueur d'onde de l'impulsion-sonde entre 530 nm et 650 nm avec une durée de l'ordre de 80 fs. L'impulsion obtenue traverse l'opale, puis est focalisée avec une impulsion de référence sur le cristal de KDP pour y effectuer l'inter-corrélation. Le cristal non-linéaire est orienté de sorte que les conditions d'accord de phase soient validées pour un mélange d'ondes de type I entre l'impulsion-pompe à $\lambda_p = 620$ nm et l'impulsion-sonde sélectionnée à la longueur d'onde λ par le compresseur (v. chap. 1 p. 10). Le signal de mélange d'ondes est mesuré par un spectromètre à réseau (JOBIN YVON modèle H 25) muni d'une barrette de « RETICON » laquelle est associée à un système de détection synchrone et d'amplification.

La procédure expérimentale se déroule comme suit :

- Une sélection spectrale dans le continuum est réalisée par le compresseur autour de la longueur centrale λ .
- Les conditions optimales d'accord de phase entre l'impulsion-pompe à λ_p et l'impulsion-sonde à λ sont recherchées en orientant le cristal de KDP.
- L'impulsion-sonde est retardée par rapport à la pompe à l'aide d'une ligne à retard. Pour chaque retard, le spectre du signal de mélange d'ondes est enregistré.
- Pour reconstruire le signal d'inter-corrélation temporelle, on prend la valeur maximale du spectre du mélange d'ondes soit en théorie pour $\lambda_M = \frac{\lambda_p \lambda}{\lambda_p + \lambda}$. La séquence est répétée pour chaque sélection spectrale.

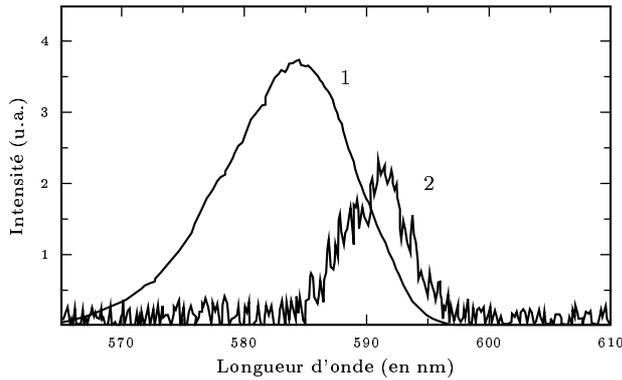


FIGURE 5.5 – Les décalages spectraux des impulsions dus à l'opale d'après la référence 17. (1) Le spectre initial. (2) Le spectre après la transmission de l'impulsion à travers l'opale.

c'est-à-dire lorsque la superposition des deux impulsions est complète. Soulignons que les paquets d'onde, supposés limités par la transformée de Fourier après compression, sont moins larges du point de vue spectral que le pic d'extinction. Or la transmission spectrale de l'opale altère le spectre de l'impulsion-sonde en coupant les grandes longueurs d'onde si on se situe dans la partie « bleue » du pic d'extinction (à l'inverse les longueurs courtes sont coupées dans la partie « rouge » du pic d'extinction). Autrement dit, la longueur d'onde centrale λ (indexée par la sélection du compresseur) du paquet d'onde de la sonde est différente de la longueur d'onde centrale λ' après traversée de l'opale. Par conséquent, le spectre de corrélation croisée n'est plus centré sur λ_M car le mélange d'ondes s'effectue entre une impulsion-pompe centrée sur λ_p et une impulsion-sonde effectivement centrée sur λ' . Il faut donc veiller à corriger l'échelle spectrale des abscisses des mesures de retard $\tau(\lambda)$ en vérifiant à l'aide d'un spectromètre la longueur d'onde centrale λ' de l'impulsion-sonde transmise par l'opale. On dispose ainsi de retards corrigés $\tau(\lambda')$ en longueur d'onde.

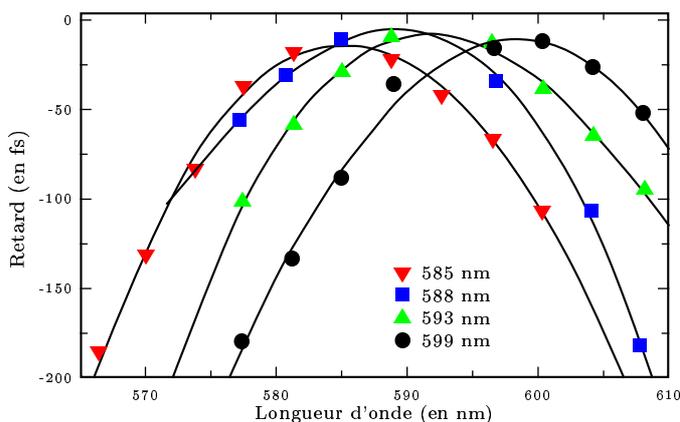


FIGURE 5.6 – La calibration et la correction temporelle du glissement dans les impulsions-sonde à la sortie du compresseur d'après la référence 17. On notera la dépendance quadratique de ce glissement.

pourrait effectivement corriger (cf. chap. 1 p. 12). Il en résulte que la dérive temporelle de fréquences à l'intérieur du spectre des paquets d'onde possède une dépendance quadratique autour de leurs longueurs d'onde centrales. Ceci signifie que les composantes spectrales

On obtient alors une suite de signaux de corrélation croisée résolus en temps pour toutes les longueurs d'onde autour du pic d'extinction de l'opale. Pour chaque paquet d'onde lumineux centré en λ (après transmission par l'opale), la position de la ligne à retard est enregistrée. Celle-ci permet d'accéder au retard τ pris par la sonde au cours la propagation dans l'échantillon. Ce retard est déterminé par la valeur maximale du signal de mélange d'ondes

Cette correction spectrale a une autre conséquence. Le compresseur permet également de compenser la dérive de fréquences des différentes composantes spectrales acquise essentiellement dans la fibre. Cette compression est destinée à compenser la composante linéaire de la dispersion [25]. Cependant le système de compression à prismes introduit des ordres supérieurs de dispersion que seul un système de compression à réseaux

éloignées de λ arrivent en retard dans l'impulsion-sonde. Compte tenu que l'opale tronque le spectre de l'impulsion-sonde, on doit donc ajouter un retard supplémentaire (celui de la partie quadratique du glissement) lors de la détermination de la coïncidence temporelle. Ce retard supplémentaire tient compte de la calibration du compresseur (cf. fig. 5.5 page précédente) et de la correction spectrale précédente (cf. fig. 5.4 p. 88).

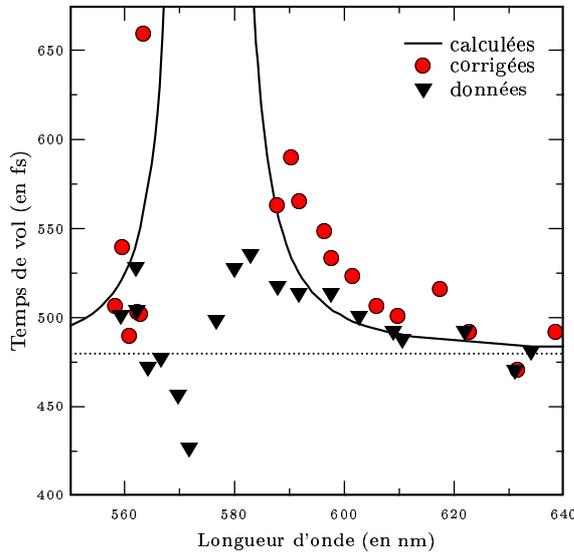


FIGURE 5.7 – Le retard de groupe au voisinage spectral du pic d'extinction d'après la référence 17. Les données avant (triangles) et après (disques) les corrections sont reportées.

Après ces opérations de correction, les mesures laissent apparaître un retard de propagation au voisinage spectral du pic d'extinction comme l'illustre la figure 5.7. Rappelons que le signal de mélange d'ondes est proportionnel à l'intensité de chaque faisceau incident sur le cristal biréfringent (cf. équation (1.39) p. 14). Ainsi à cause du faible nombre de photons qui traversent le pic d'extinction, le signal de corrélation croisée est difficilement détectable de sorte qu'on ne peut obtenir des valeurs du retard au centre du pic d'extinction. Nous pressentons alors que les propriétés spectrales de l'opale sont déterminantes pour en explorer ses propriétés propagatives.

Une technique de temps de vol a donc été développée en combinant successivement un filtre d'amplitude stationnaire (sélection spectrale par un compresseur) et un filtre d'amplitude non-stationnaire (le mélange à deux ondes dans le KDP). Cette méthode s'appuie sur la détermination à l'aide d'un fenêtrage temporel du retard d'une impulsion qui sonde l'échantillon par rapport à une impulsion de référence. Ce fenêtrage utilise une technique de corrélation croisée entre les deux impulsions par mélange d'ondes dans un cristal de KDP. Dans cette version optique du temps de vol, l'impulsion-sonde est obtenue par la sélection spectrale d'un continuum en sortie d'une fibre optique utilisée pour sa génération. Cette sélection est réalisée par des fentes placées dans la partie dispersive du compresseur à prismes. Un des inconvénients de cette méthode réside dans le fait qu'elle nécessite de compenser la dérive de fréquences de chaque paquet d'onde sélectionné par le compresseur. En prévision des corrections spectrales et temporelles, il est important de procéder à la calibration du paramètre de dispersion quadratique des composantes spectrales contenues dans chaque impulsion-sonde. Un autre inconvénient tient au fait que le signal de mélange d'ondes est très sensible à l'intensité de chaque faisceau. De plus, cette technique nécessite de respecter des conditions d'accord de phase pour chaque sélection centrée en λ . L'utilisation d'un mélange d'ondes de type I permet néanmoins d'obtenir une trace d'inter-corrélation sur fond noir. Aussi les conditions d'accord de phase rendent la mesure insensible à la diffusion des faisceaux de « pompe » ou de « sonde ».

5.2.4 Une technique de mesure du temps de vol basée sur le fenêtrage temporel par absorption à deux photons

Pour remédier aux inconvénients expérimentaux de la technique précédente et afin d'améliorer la sensibilité tout en simplifiant le protocole de mesure en vue des mesures de retard au plus près du centre du pic d'extinction, nous avons réalisé des modifications du dispositif de temps de vol.

La première modification concerne la génération du continuum spectral. Nous avons choisi d'utiliser une lame d'alumine (Al_2O_3 appelé plus communément saphir) de 2 mm d'épaisseur environ. Une partie (60 %) du faisceau d'impulsions issues de la chaîne d'amplification de l'oscillateur CPM (impulsions de 80 fs de durée, de 3 μ J d'énergie et cadencées à 1 kHz) est focalisée sur la lame de saphir à l'aide d'une lentille de 38 mm de focale. L'intensité au niveau de la lame est évaluée à 100 GW/cm². Nous obtenons alors un continuum constitué d'une suite de larges anneaux colorés (cf. fig. 5.8).



FIGURE 5.8 – Photographie du cône spectral du continuum.

Son extension spatiale et les fluctuations de son intensité sont particulièrement dépendantes de cette focalisation [25]. Il n'est pas possible en général d'obtenir un continuum stable sur plus de 20 à 30 nm de son spectre. Nous remarquons que l'intensité et le *waist* du faisceau qui sont focalisés sur la lame d'alumine jouent un rôle important pour contrôler le spectre et la stabilité du continuum. Ces observations sont confirmées par les travaux de Q.Z. Wang, P.P. Ho et R.R. Alfano [25]. Pour cela, un diaphragme réglable est disposé devant la lentille de focalisation (cf. fig. 5.9 p. 93). L'avantage principal de l'utilisation d'une lame de saphir tient à la résistance au flux de ce matériau. Ceci évite en effet des désagréments dus à la dégradation subite d'une fibre en cours d'expérimentation. Le schéma de la figure 5.9 (page 93) représente le montage de temps de vol que nous avons utilisé. Seule une partie du cône de lumière issu de la filamentation dans la lame de saphir est utilisée. Un diaphragme se charge de transmettre uniquement la partie blanche de ce cône (*i.e.* le continuum spectral). Ce continuum est ensuite collimaté par une lentille achromatique afin de réduire les problèmes d'aberration chromatique.

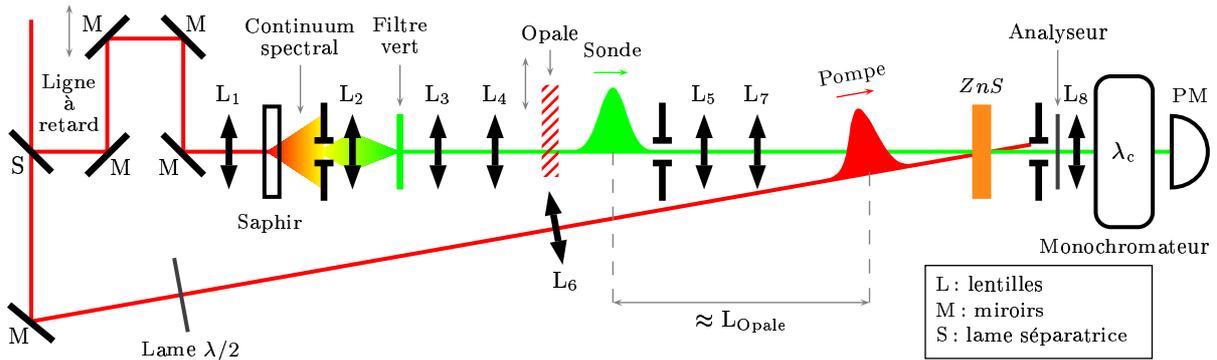


FIGURE 5.9 – Le montage des expériences de temps de vol que nous avons utilisé. Le fenêtrage temporel se fait par absorption induite du continuum dans un cristal de ZnS. Ce continuum spectral est généré dans une lame de saphir. La sélection spectrale est effectuée après l'opération de corrélation temporelle.

Dans ce montage la deuxième modification apportée concerne la technique de corrélation temporelle des impulsions de mesure (la sonde) et de référence (la pompe). La totalité du continuum est focalisée sur l'opale par une lentille à longue focale ($f = 250$ mm) afin de sonder une faible zone sans introduire un angle de divergence trop important ($\Delta\theta \approx 2$ mrd). Après la traversée de l'échantillon, le faisceau-sonde est collimaté à nouveau puis focalisé (longueur focale : $f = 100$ mm) sur un cristal semiconducteur à grande bande interdite électronique. Afin de pouvoir y faire de l'absorption induite, son *gap* doit être d'environ deux fois l'énergie moyenne d'un photon du continuum (soit approximativement 4 eV). Le faisceau-pompe est focalisé (longueur focale : $f = 100$ mm) et superposé avec le faisceau-sonde sur le cristal semiconducteur. Le cristal est choisi de faible épaisseur afin de minimiser les effets de dispersion de vitesse de groupe inhérents au semiconducteur même. L'intérêt d'une technique de corrélation croisée par absorption induite tient à sa simplicité de mise en œuvre [209]. Il n'est plus nécessaire d'effectuer de réglage d'accord de phase entre chaque sélection spectrale de paquet d'onde comme avec la technique de mélange d'ondes. L'absorption induite n'est sensible qu'aux intensités crêtes des deux faisceaux (cf. chap. 1 p. 18 et la référence 25). La précision de la superposition spatiale des deux faisceaux sur le cristal reste le seul réglage réellement sensible. Un système de détection synchrone couplé à une ligne à retard micrométrique permet de mesurer la variation d'absorption de la sonde induite par la pompe dans le cristal à grand *gap*. Cette mesure est réalisée par un photomultiplicateur (PM) de type THORN EMI (modèle 9861 A) muni d'une fenêtre en borosilicate de type S20.

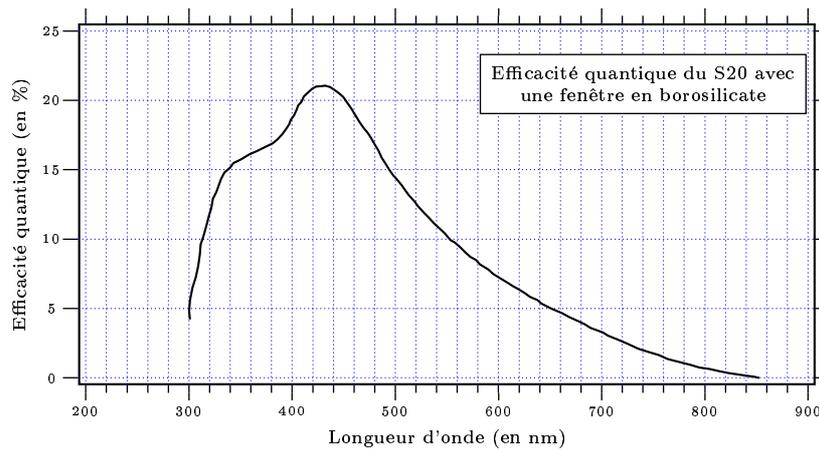


FIGURE 5.10 – *La réponse spectrale (efficacité quantique) du photo-multiplificateur THORN EMI modèle 9861 A muni d'une fenêtre S20 en borosilicate. Graphe obtenu d'après les données du constructeur.*

Le photomultiplicateur est associé à un monochromateur à prisme de type ZEISS (modèle M4 Q3) qui est chargé d'effectuer une sélection spectrale dans le continuum. Il s'agit là de la troisième modification du montage initial car aucun système de compression n'est utilisé pour réaliser la sélection spectrale. Le faisceau-sonde qui s'est propagé dans l'opale et qui a subi une absorption induite dans le semiconducteur est ensuite injecté par une lentille achromatique (longueur focale : $f = 200$ mm) dans le système de détection constitué du couple monochromateur-PM. La largeur des fentes qui contrôle la bande passante du monochromateur est réglée dans le but de réaliser une tranche spectrale dans le continuum. Cette tranche est intégrée spectralement par le photomultiplicateur. Au contraire du montage précédent, la sélection du paquet d'onde se fait après traversée dans l'opale et après le fenêtrage temporel. Ce troisième point des modifications simplifie largement l'obtention des paquets d'onde accordables.

En résumé, nous avons simplifié et modifié un dispositif de mesure par temps de vol en inversant l'ordre des filtres d'amplitude non-stationnaire (d'abord l'absorption induite dans un semiconducteur à grand *gap*) et stationnaire (puis la sélection spectrale par un monochromateur). Bien que le montage soit simplifié dans son utilisation, cela nécessite également une phase de calibration. La détermination du retard de groupe à l'aide de la corrélation par absorption induite n'est pas révélée directement car les différentes composantes spectrales du continuum ne sont pas compensées de leur dérive de fréquences. Les retards de propagation dus à l'opale seule $\tau(\lambda)$ sont donc obtenus après deux étapes. Il apparaissent après comparaison des retards mesurés avec l'opale $\tau_a(\lambda)$ avec les retards de propagation de référence mesurés sans opale $\tau_s(\lambda)$. Voyons à présent le protocole expérimental plus en détail.

5.2.5 La mesure de la vitesse de groupe au voisinage spectral du pic d'extinction d'opales artificielles de silice

La procédure expérimentale

Avant de montrer et de discuter les résultats, nous allons présenter les différentes étapes de la procédure expérimentale. Nous avons vu que la détermination de $\tau(\lambda)$ nécessite de travailler en deux étapes en réalisant les mesures avec et sans opale. Rappelons que la mesure du retard s'appuie sur un fenêtrage temporel par absorption induite. Le choix du matériau dans lequel se fait cette absorption à deux photons est crucial. Il faut tenir compte des propriétés intrinsèques du matériau choisi. Il est important de prendre en considération tous les processus mis en jeu qui peuvent altérer la détermination de la coïncidence temporelle entre les impulsions « pompe » et « sonde ». Nous verrons que certaines solutions techniques peuvent notamment éviter les effets d'aveuglement du détecteur (le PM) par la diffusion de la pompe dans le semiconducteur. Une attention particulière est portée au réglage de la finesse de la tranche spectrale sélectionnée par le monochromateur. Les conséquences de ce réglage sont également traitées. Ceci nous amène à aborder les effets temporels et spectraux liés à la sélection spectrale et au profil de transmission de l'opale. Au final, à l'instar des travaux de Yu.A. Vlasov et Ch. Hirlimann [142], nous devons réaliser des corrections des mesures qui tiennent compte des conditions expérimentales. Tous ces points sont développés dans les paragraphes qui suivent.

L'absorption induite à deux photons

La corrélation temporelle employée dans notre montage est basée sur un processus d'absorption à deux photons (cf. chap. 1 p. 18). Le choix du matériau dans lequel la corrélation croisée est accomplie dépend surtout de la gamme spectrale du pic d'extinction de l'opale à étudier. En fait ses propriétés spectrales guident aussi le choix de la source-laser impulsionnelle. Dans le domaine visible, l'utilisation d'un laser à colorant (milieu de gain : rhodamine 6G) de type CPM est bien indiquée pour des opales ayant un pic d'extinction entre 500 nm et 650 nm. L'extension spectrale du continuum à la sortie de la lame d'alumine permet, dans notre dispositif, de sonder une gamme spectrale entre 500 et 600 nm. Mais il est également possible de travailler au delà jusqu'à 750 nm. L'impulsion-pompe centrée en 620 nm permet d'effectuer l'absorption induite de l'impulsion-sonde dans un cristal semiconducteur à large bande interdite électronique.

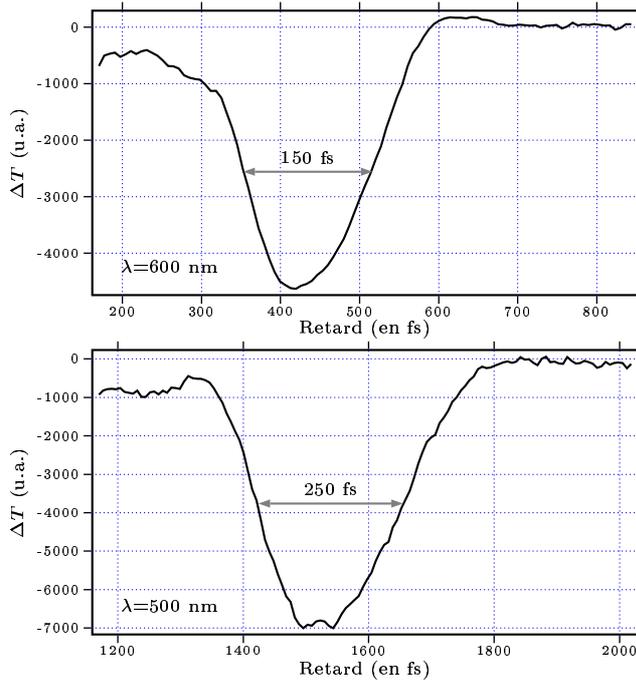


FIGURE 5.11 – Une illustration de l'élargissement et des déformations des traces d'absorption induite au voisinage du *gap* du *ZnS*.

Plusieurs candidats parmi les semi-conducteurs de type II-VI peuvent remplir ce rôle. Le *CdS* et le *ZnSe* possèdent respectivement des *gaps* de 2,55 eV à 300 K [21] et 2,83 eV à 80 K [210] insuffisants pour réaliser, à l'aide un faisceau intense de « pompe » à 620 nm (2 eV), l'absorption induite de faisceaux lumineux situés entre 500 nm (2,48 eV) et 600 nm (1,77 eV). Par contre des matériaux comme le *ZnO*, le *CuCl* ou le *ZnS* possèdent des *gaps* assez grands (respectivement 3,2 eV à 300 K [211], 3,82 eV à 80 K [212] et 3,54 eV à 300 K [213]). Le *ZnO* possède le plus petit *gap* des trois candidats. Nous lui préférons le *CuCl* ou le *ZnS*. Compte tenu du tra-

vail de D.C Hutchings [27, 211], en limite du spectre du continuum (vers 500 nm), l'efficacité d'absorption à deux photons chute rapidement au profit de l'absorption linéaire. En réalité, lorsque nous nous approchons de la bande d'absorption, le processus de corrélation croisée des deux impulsions est altéré. Dans ces conditions, des mécanismes d'absorption en deux étapes (ADE) peuvent avoir lieu [210, 214, 215] entre la bande de conduction et des niveaux dans le *gap* liés à la présence d'impuretés ou de défauts. Ces processus entrent alors en compétition avec l'absorption à deux photons. Cependant dans les matériaux tels que le *ZnS*, l'ADE est associée au temps de vie des porteurs électroniques des défauts, des centres colorés ou des impuretés. L'ADE diminue avec la température mais introduit aussi des distorsions des impulsions transmises lorsque la saturation des niveaux d'impuretés est atteinte [210]. Notons également que l'absorption à deux photons est dépendante de l'état de polarisation des ondes « pompe » et « sonde » [210]. Cela est dû à la symétrie de la structure cristalline alors que l'ADE est moins sensible à la polarisation car elle concerne des niveaux d'impuretés de nature variable. D'autre part, la proximité de la bande d'absorption conduit à la réduction des profils spectraux des impulsions-sonde. Par conséquent, les impulsions transmises sont élargies temporellement et les traces d'absorption induites qui leurs sont associées sont également plus larges comme l'illustre la figure 5.11. Cet effet se produit aussi avec le *ZnS* cubique face centrée (bande d'absorption située à 3,68 eV à 300 K [216]) mais est beaucoup moins sensible qu'avec des matériaux à *gap* plus petit comme le *ZnSe* ou le *CdS*. Nous verrons que les distorsions et l'élargissement temporel des traces d'absorption constituent un facteur de dégradation de la résolution du fenêtrage temporel. Les matériaux à grand *gap* ont en effet toutes les chances de minimiser ces problèmes.

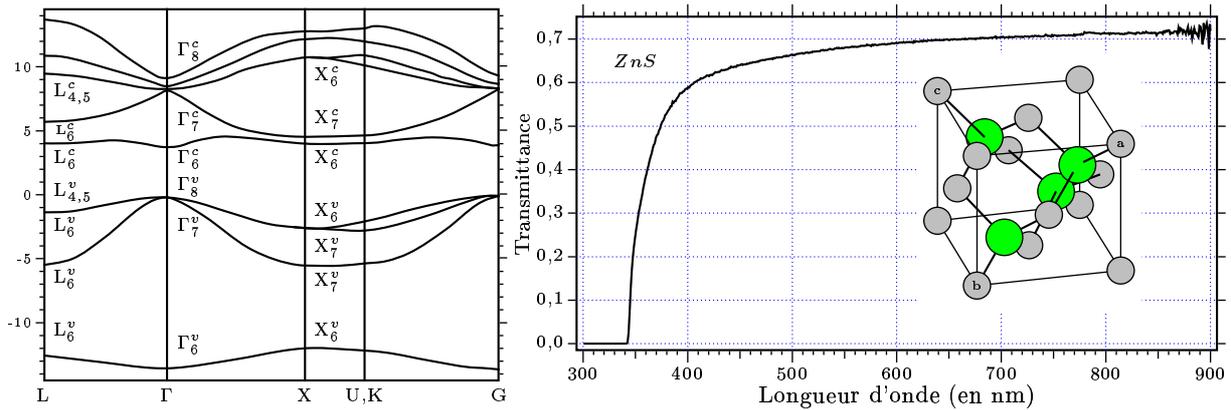


FIGURE 5.12 – À gauche : structure de bande du ZnS sous la forme blende (cfc) d'après la référence 217. À droite : son spectre de transmission et sa structure de maille dans l'encart.

Le $CuCl$ est un excellent candidat mais son caractère hygroscopique nécessite de faire les mesures d'absorption induite sous vide si elles se prolongent. Bien que son *gap* soit inférieur à celui du $CuCl$, nous avons opté pour le ZnS dans sa forme blende la plus répandue (structure cubique à face centrée). Le ZnS fait partie de la famille II-VI des semi-conducteurs. Son groupe spatial est T_d et la symétrie ponctuelle est $F\bar{4}m$ [217]. Sa tenue au flux constitue un avantage non négligeable car son seuil de dommage (200 GW/cm^2 [218]) est loin de nos possibilités. Le coefficient d'absorption à deux photons du ZnS le plus souvent rencontré dans la littérature est de l'ordre de $1 \text{ cm}^2/\text{GW}$ à 610 nm [219] et de $4,8 \text{ cm}^2/\text{GW}$ à 632 nm [220] en configuration dégénérée. Nous avons employé un cristal d'environ $250 \mu\text{m}$ d'épaisseur prélevé dans une fenêtre polycristalline (marque HEXALAB : pureté 6–9). Cette fine lame est polie sur ses deux faces par des disques micro-abrasifs imprégnés de grains de diamant dont le diamètre est compris entre $30 \mu\text{m}$ et $0,1 \mu\text{m}$ afin d'obtenir une qualité optique satisfaisante. L'épaisseur du cristal doit être aussi faible que possible pour limiter les effets de dispersion de vitesse de groupe. Ces effets réduisent la résolution temporelle en introduisant une dérive de fréquences supplémentaire et en provoquant un élargissement temporel. Mais il faut également veiller à avoir un cristal suffisamment épais pour que l'effet d'absorption induite soit assez important afin d'être mesurable. Ce dernier est proportionnel [25] à la longueur du cristal dans lequel les deux impulsions se recouvrent.

La détection en polarisation croisée

La mesure de l'absorption induite s'effectue à l'aide d'une technique de détection synchrone basée sur la double modulation par un hacheur du faisceau-pompe et du faisceau-sonde. Cette technique qui augmente la sensibilité permet de minimiser la détection de signaux parasites et de travailler dans un mode différentiel où seul est enregistré comme signal la variation de la transmission de la sonde induite par la pompe. Un amplificateur synchrone de signaux (*locking amplifier* de type EG&G modèle 5209) assure la synchronisation de la mesure par un photomultiplicateur avec le train d'impulsions-sonde cadencée

à 1 kHz en s'accordant sur la phase des sommes de fréquences de modulation du hacheur à 333 Hz. Cette fréquence est réglée de sorte qu'il ne s'agisse pas d'un multiple de la fréquence du secteur d'alimentation (50 Hz). Malgré l'utilisation d'un filtre électronique de rejet à 50 Hz sur le *locking amplifier* des problèmes de détection de signaux parasites subsistent.

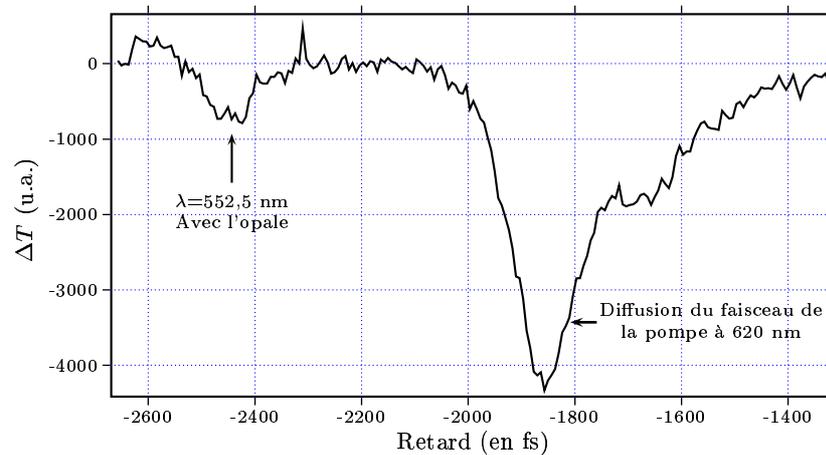


FIGURE 5.13 – L'effet d'aveuglement du détecteur par la diffusion de la pompe près de la région spectrale du pic d'extinction obtenu en absence d'utilisation de technique de polarisation croisée ou de filtrage spectral. On distingue simultanément les traces d'absorption à deux photons de la diffusion de la pompe (à droite) et de la sonde (à gauche) induites par le faisceau de la pompe.

Pourtant les effets de variation induite de l'absorption sont importants : en moyenne de 2 à 5 %. Mais l'origine principale de ces parasites est due à la détection de la diffusion du faisceau-pompe. Nous aménageons le dispositif expérimental avec un angle suffisant pour que le faisceau-pompe ne pénètre pas le détecteur. L'ajout d'un diaphragme permet de masquer au mieux la lumière diffusée (cf. fig. 5.9 p. 93). L'inconvénient majeur de cette technique de fenêtrage par absorption induite est que la mesure ne s'effectue pas en fond noir au contraire du mélange d'ondes. Aussi la qualité du polissage de la lame de *ZnS* joue-t-elle un rôle non négligeable dans la lutte contre la diffusion de la lumière de la pompe. Malgré ces précautions, les effets parasites subsistent et peuvent devenir catastrophiques comme l'illustre le signal de la figure 5.13 ci-dessus. Lorsque l'absorption induite se fait avec une impulsion-sonde au voisinage de la longueur d'onde du fondamental située à $\lambda = 620 \text{ nm}$ (*i.e.* près de la longueur d'onde centrale de la pompe soit vers 580–600 nm), nous pouvons être gênés par le signal d'absorption induite de la diffusion de la pompe. Effectivement, le fondamental du continuum à 620 nm est suffisamment intense pour favoriser l'absorption induite de la pompe dans le *ZnS*. Pour éviter cela, un filtre spectral passe-bas – en fait un filtre vert de faible épaisseur – est introduit en sortie de la lame de saphir génératrice du continuum afin de « couper », autant que possible, cette contribution spectrale intense du fondamental. Ceci permet également de protéger l'opale du flux du fondamental qui est d'environ de quatre ordres de grandeur plus intense que le fond du continuum (cf. fig. 5.19 (A) p. 104). En dépit de toutes ces dispositions, la mesure des traces d'absorption à deux photons au voisinage spectral du pic d'extinction

s'avère délicate. Même pour des longueurs d'onde très éloignées du fondamental, l'intensité du faisceau de « pompe » est tellement élevée que quelques photons de cette pompe sont détectés par le photomultiplicateur à travers le monochromateur. En effet, la fonction de transfert spectrale du monochromateur n'est pas idéale. Par exemple, même si la sélection spectrale est de 10 nm de large à 560 nm (*i.e.* au sommet du pic d'extinction de l'opale n°24b), quelques photons de pompe à 620 nm peuvent être transmis par le monochromateur. Ceci a une conséquence cruciale lorsque nous accomplissons une mesure d'absorption induite. Le photomultiplicateur reçoit alors très peu de photons ayant traversé le pic d'extinction à tel point qu'il est « aveuglé » par les photons diffusés de la pompe plus nombreux à 620 nm.

Pour résoudre ce problème de diffusion de la lumière issue du faisceau-pompe qui conduit à l'aveuglement du détecteur au voisinage spectral du pic d'extinction, nous avons utilisé une méthode de polarisations croisées. Une lame demi-onde, assez fine pour ne pas trop élargir temporellement l'impulsion-pompe par dérive de fréquences, tourne sa polarisation rectiligne P de 90° en une polarisation S. Les faisceaux « pompe » et « sonde » traversent donc le cristal de *ZnS* en polarisation croisée orthogonalement ce qui a pour effet de diminuer un peu l'efficacité d'absorption induite [210]. En utilisant un analyseur, seules les impulsions-sonde polarisées P entrent dans la chaîne de détection. Cet analyseur coupe d'environ 10^{-3} les parasites dus à la diffusion de la pompe polarisés S. Il est alors possible de réaliser des mesures d'absorption induite de façon confortable dans une gamme spectrale située autour du pic d'extinction ou même proche du fondamental à 620 nm.

La sélection spectrale

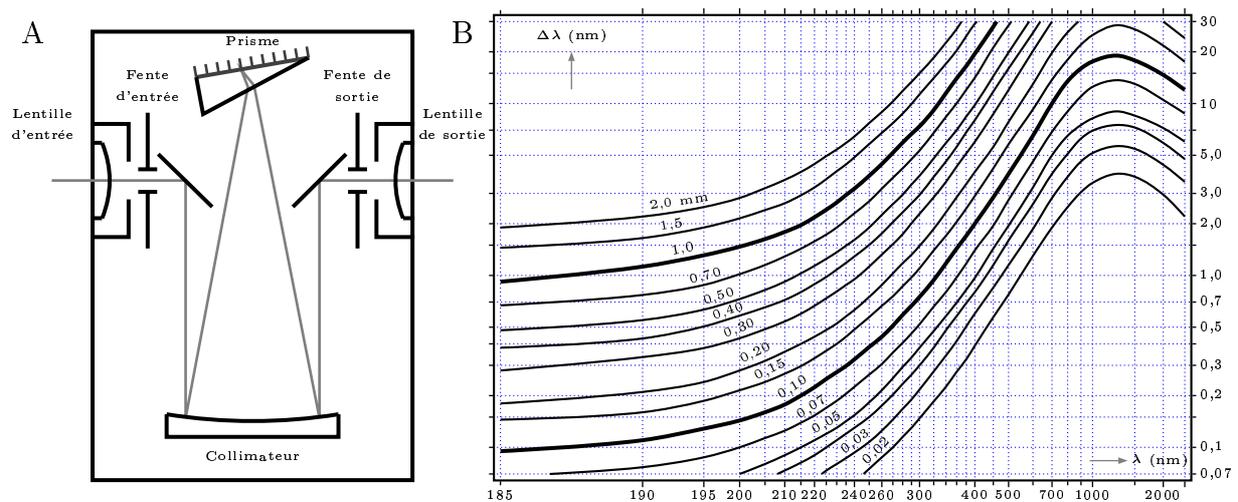


FIGURE 5.14 – (A) : schéma de montage du monochromateur Zeiss M4 Q3. (B) : résolution spectrale pour différentes largeurs de fente. D'après les données du constructeur.

Nous venons de voir l'influence de la fonction de transfert spectrale du monochromateur sur la sensibilité de la détection de l'absorption induite de la sonde. Nous traiterons dans ce paragraphe de la limitation temporelle par réduction spectrale due à la bande passante du monochromateur. Cette dernière est obtenue (après l'absorption induite) par les fentes dont le réglage permet de contrôler la largeur spectrale. Ce réglage doit respecter la relation de Fourier (cf. chap. 1 p. 7) si nous voulons conserver la résolution du fenêtrage temporel. Cette résolution dépend essentiellement de la durée de l'impulsion-pompe à 620 nm (soit 80 fs). La largeur spectrale qui lui est associée pour un profil supposé gaussien est de 8 nm. En effet, les paquets d'onde de la sonde du continuum sont engendrés à partir d'un train d'impulsions de durée moyenne à mi-hauteur égale à 80 fs. Pour une gamme allant de 500 nm à 600 nm, leur largeur temporelle varie respectivement de 5 nm à 8 nm en supposant toujours leur profil gaussien. Nous devons donc veiller à disposer d'une résolution spectrale du monochromateur d'au moins 10 nm. Cependant, la bande passante spectrale fixée par l'écartement des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur à prisme varie sensiblement avec la longueur d'onde centrale de la sélection (cf. fig. 5.14 page précédente). Cette bande passante augmente avec la longueur d'onde dès lors que nous nous situons dans le domaine visible.

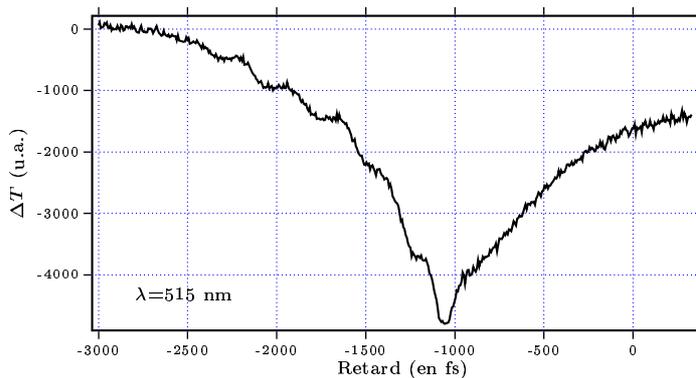


FIGURE 5.15 – Des battements visibles sur les traces d'absorption induite dues à une sélection spectrale trop fine.

Nous nous arrangeons pour avoir une bande passante assez large de 10 nm environ sur tout le domaine spectral d'étude en procédant à des ajustements de réglage des fentes au fur et à mesure que nous nous déplaçons dans le spectre. Si la largeur de la sélection spectrale ne vérifie pas la relation de Fourier, nous risquons de réduire drastiquement la résolution temporelle de l'inter-corrélation voire d'obtenir des oscillations de battement dans les traces d'absorption induite à cause du recouvrement temporel dans le monochromateur des impulsions alors élargies (cf. fig. 5.15 ci-dessus).

La détermination de la coïncidence temporelle

Comme nous l'avons signalé précédemment, la mesure du retard de propagation dû à l'opale seule s'obtient à la suite de deux étapes de mesure du temps de vol. Voyons d'abord la première de ces étapes qui consiste en fait en une calibration du dispositif : la mesure de la coïncidence temporelle sans opale.

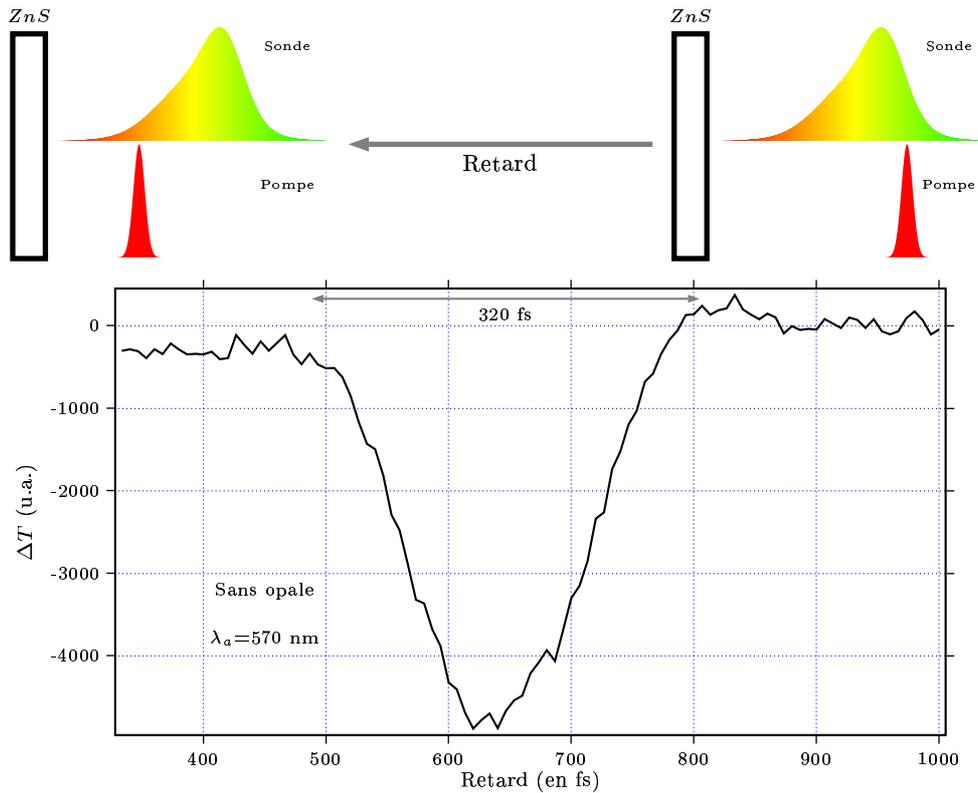
La coïncidence temporelle sans opale $\tau_s(\lambda)$ 

FIGURE 5.16 – Une illustration de l'obtention de la trace de corrélation temporelle par absorption induite en fonction du retard de la pompe par rapport à la sonde. Compte tenu du montage (cf. fig. 5.9 p. 93), sur la droite de la courbe, l'impulsion-pompe est en retard par rapport à l'impulsion-sonde.

L'échantillon d'opale est retiré du bras de mesure. Nous procédons alors à une mesure de corrélation croisée par absorption induite entre les impulsions « pompe » et « sonde ». Les signaux observés sont semblables à ceux qu'illustre la figure 5.16 ci-dessus. Les effets des ordres supérieurs de la dérive de fréquences dans l'impulsion-sonde peuvent s'accroître lors de la propagation à travers les différents éléments de dispersion faible mais non négligeable (des lentilles pour l'essentiel et le cristal de ZnS). Ceci peut alors donner lieu à des dissymétries dans les traces d'absorption à deux photons à cause de la déformation du profil temporel de l'impulsion-sonde. L'impulsion-pompe est moins affectée car le bras de référence du montage possède peu d'éléments optiques (cf. fig. 5.9 p. 93). De plus l'efficacité de l'absorption induite varie assez sensiblement avec l'énergie des photons mis en jeu [211, 214, 215, 221] ce qui est susceptible de dégrader encore la forme des traces de corrélation entre des impulsions spectralement large. Mais d'autres processus peuvent aussi contribuer à rendre ces signaux dissymétriques. En particulier, les effets aux temps longs (*i.e.* la sonde traverse le cristal de ZnS longtemps après la pompe) qui sont décelables dans la partie gauche de la figure 5.16 provoquent des distorsions de la trace d'absorption induite. Ils sont souvent liés à des processus de désexcitation en cascade dans la bande de conduction.

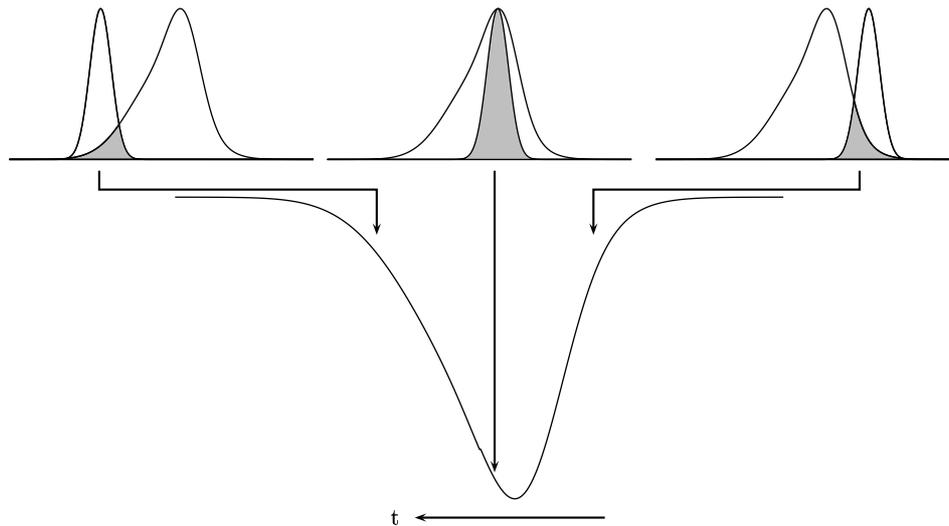


FIGURE 5.17 – Une illustration numérique de la corrélation croisée par absorption à deux photons en fonction du retard entre une impulsion-pompe gaussienne et une impulsion-sonde dissymétrique.

Comment déterminer la coïncidence temporelle des deux impulsions dans le cristal de ZnS à partir de tels signaux dissymétriques? Prendre le minimum de l'absorption constitue un bon critère si les traces de corrélation croisée ne sont pas trop déformées. Ces déformations peuvent avoir pour origine des déformations temporelles des impulsions telles que la dispersion de fréquences par exemple (cf. chap. 1 p. 10). Dans les autres cas, il faut garder en mémoire que l'absorption à deux photons est d'autant plus importante que l'énergie portée par les deux impulsions à chaque instant est grande. Ainsi lorsque le recouvrement temporel des deux profils d'impulsions est maximal, l'effet est maximal. Cela ne correspond pas nécessairement à la coïncidence temporelle des sommets des impulsions surtout si l'une d'entre-elles est dissymétrique (cf. fig. 5.17 ci-dessus). Il vaut alors mieux considérer comme critère la coïncidence des centres de gravité temporels des deux impulsions (cf. fig. 5.18 p. 103). Prendre en compte le centre de gravité des enveloppes temporelles revient à s'intéresser au centre de gravité de la distribution de l'énergie électromagnétique dans le temps. Ceci est cohérent avec la définition de la vitesse de groupe que nous avons donnée au début de ce chapitre à la page 84 et dans le chapitre 1 à la page 4.

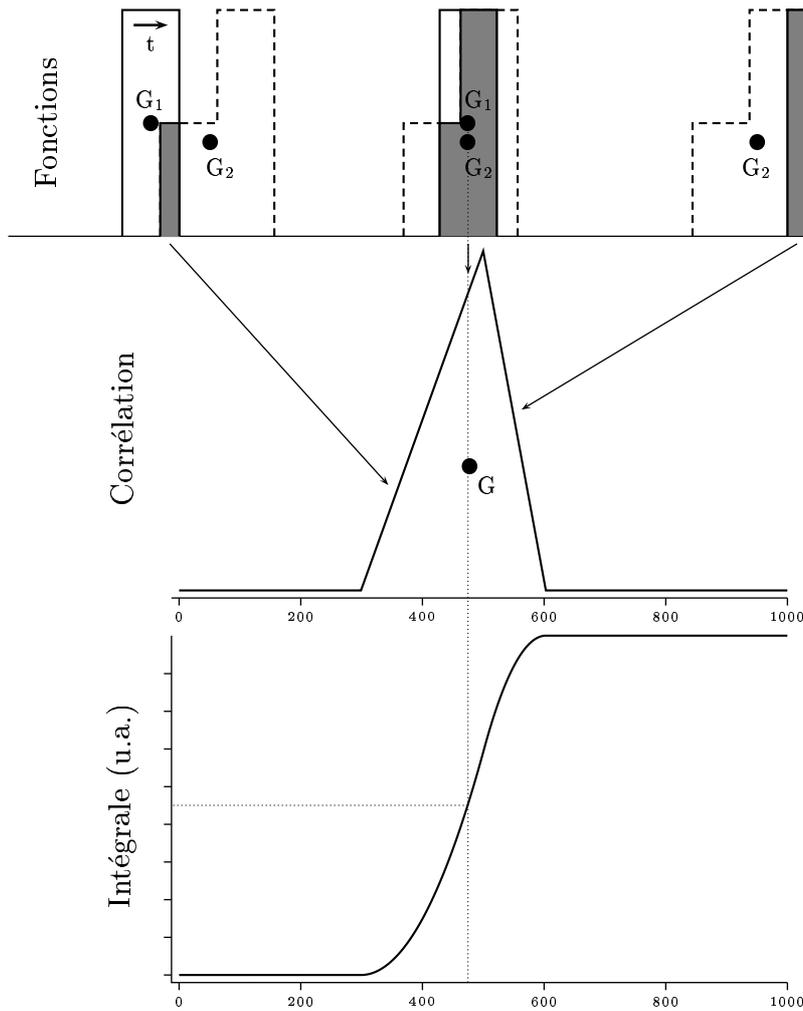


FIGURE 5.18 – Une simulation numérique de la corrélation croisée entre un profil dissymétrique et un profil symétrique de référence. La position des centres de gravité temporel est reportée par un point. La coïncidence temporelle est obtenue lorsque les centres de gravité des impulsions se superposent (figure du haut). On constate que le centre de gravité du signal de corrélation correspond à la coïncidence temporelle (la figure du milieu). Dans la figure du bas, nous illustrons sa détermination à partir du calcul de la surface sous-tendue par le signal de corrélation.

Pour obtenir $\tau_s(\lambda)$, nous supposons qu'à l'instant $t = \tau_s(\lambda)$ les centres de gravité des profils temporels de la sonde et de la pompe sont confondus avec le centre de gravité de la trace de corrélation croisée ce qu'illustre la figure 5.18 ci-dessus. Une méthode pratique pour accéder à l'abscisse temporelle $\tau_s(\lambda)$ du centre de gravité de ce signal consiste à calculer l'intégrale de ses valeurs numériques (*i.e.* la surface sous-tendue par la courbe). À partir du profil de cette intégrale, un algorithme détermine l'abscisse pour laquelle la moitié de la valeur maximale est atteinte : c'est-à-dire la position du point à mi-surface de la trace d'absorption. Plusieurs méthodes sont disponibles : la dichotomie ou en résolvant une équation polynômiale obtenue par interpolation du profil de l'intégrale (cf. figure du bas de l'illustration 5.18). Cette dernière a été retenue pour son efficacité.

L'aspect spectral

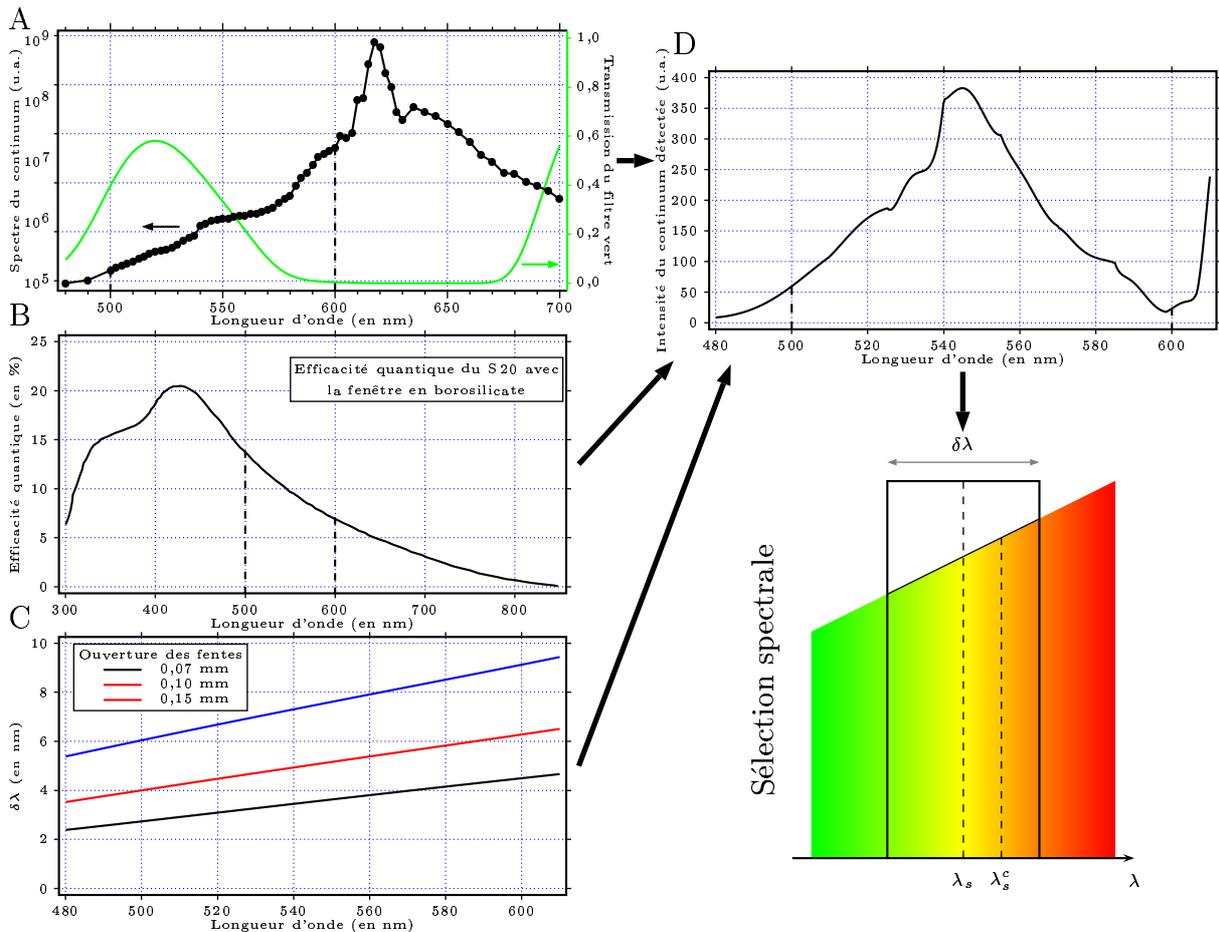


FIGURE 5.19 – Les différentes étapes de la correction spectrale à partir du spectre des impulsions « sonde ». (A) : le profil spectral du continuum (en noir). Il faut tenir compte du filtre vert. Cette correction prend en compte des réponses spectrales des différents éléments de la chaîne instrumentale. (B) : la réponse du photomultiplicateur. (C) : la réponse du monochromateur. Plusieurs largeurs de fente sont présentées. (D) : le profil spectral du continuum à travers la chaîne de détection. La sélection spectrale est faite dans ce continuum. La correction spectrale consiste à calculer le centre de gravité spectral λ_s^c dans cette tranche.

Nous avons précédemment évoqué les effets indésirables du point de vue temporel d'une bande passante spectrale du monochromateur trop étroite. À ce stade du traitement des traces d'absorption, nous devons nous soucier de l'aspect spectral. Le photomultiplicateur possède une réponse spectrale donnée dans la figure 5.10 de la page 94. Elle n'est pas constante sur tout le spectre. De plus, nous savons que la bande passante $\delta\lambda$ du monochromateur dépend de la longueur d'onde de sélection (cf. fig. 5.19 (C) ci-dessus). Par conséquent la fonction de transfert instrumentale du couple monochromateur–photomultiplicateur confère au profil spectral détecté du continuum une forme semblable à celle indiquée dans la figure 5.19 (D). Ce continuum – coupé par le filtre vert – n'est pas plat et monotone. Ainsi lorsque nous y découpons une tranche à l'aide du monochromateur, le PM intègre la mesure des signaux sur cette tranche de largeur $\delta\lambda$ centrée en λ à l'intérieur de laquelle la distribution spectrale n'est pas uniforme. Cela implique que la distribution spectrale de l'impulsion-sonde n'est pas réellement centrée sur la longueur d'onde λ indiquée par le monochromateur. Mais cette distribution spec-

trale semble être plutôt centrée sur son centre de gravité spectral situé en λ_c^s . Nous devons donc appliquer une correction de l'index spectral λ à partir des profils estimés des impulsions-sonde dans les sélections spectrales du monochromateur tout en tenant compte des réponses instrumentales.

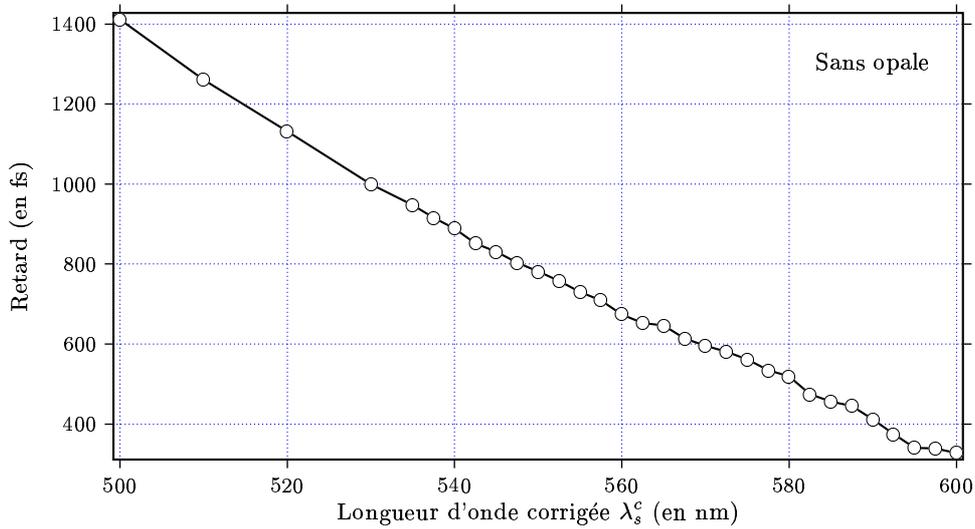


FIGURE 5.20 – Le retard de groupe du continuum sans opale après la correction spectrale. On constate que le glissendo est quasiment linéaire.

Dans le but d'évaluer cette correction (c'est-à-dire $\lambda - \lambda_c^s$), nous utilisons un algorithme – du même type que celui utilisé pour la coïncidence temporelle – qui permet de calculer le centre de gravité spectral. Une fois connus $\tau_s(\lambda)$ et λ_c^s , nous avons en mains le retard de groupe $\tau_s(\lambda_c^s)$ par rapport à la pompe d'une impulsion-sonde effectivement centrée en λ_c^s . Nous pouvons alors construire à l'aide de ces données corrigées, la courbe de retard de groupe, ou glissendo (v. chap. 1 p. 10), du continuum sans l'opale. Nous constatons sur la figure 5.20 ci-dessus que ce glissendo est essentiellement linéaire même si des ordres supérieurs de dispersion apparaissent pour les courtes longueurs d'onde. Il s'agit d'ordres de dispersion supplémentaires vraisemblablement imputables à la présence dans le ZnS d'une bande de résonance électronique dans l'ultra-violet.

La coïncidence temporelle avec l'opale $\tau_a(\lambda)$

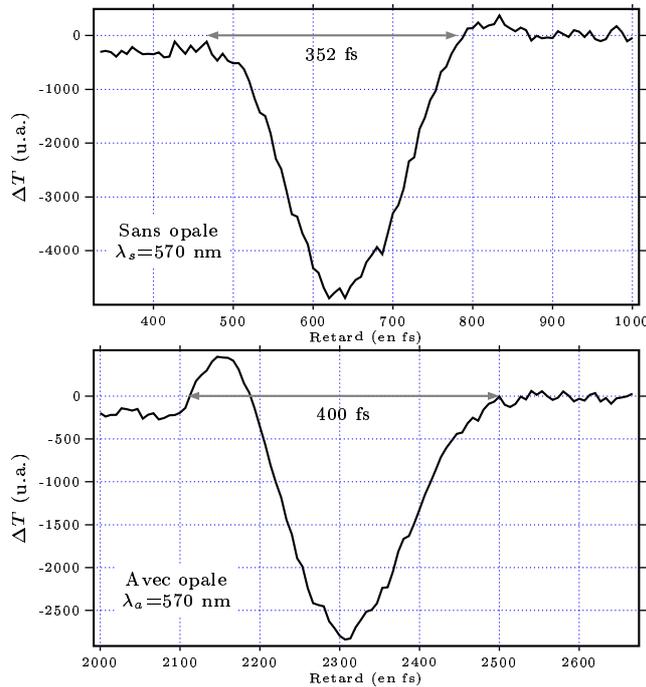


FIGURE 5.21 – L'élargissement et la déformation de la trace de corrélation (en bas) près du pic d'extinction.

Ces déformations apparaissent lorsque les impulsions-sonde sont spectralement proches du pic d'extinction. Ces variations positives ne sont pas visibles dans les autres zones spectrales de l'opales. Plus nous nous rapprochons du sommet du pic d'extinction, plus les variations positives et les déformations s'accroissent. Ces effets sont liés à l'opale car en son absence aucun effet semblable n'est présent. Quelle peut-être l'origine des signaux positifs et des déformations de la trace d'absorption induite au voisinage spectral du pic d'extinction? Répondre à cette question permettra de savoir dans quelle mesure ces effets perturbent la détermination de la coïncidence temporelle en présence de l'opale.

Décrivons tout d'abord ces effets de déformations. Lorsque la sélection spectrale est réalisée dans la partie « bleue » du pic d'extinction (longueurs d'onde courtes), les effets positifs se produisent lorsque le recouvrement temporel des impulsions est partiel et que l'impulsion-sonde est en avance sur l'impulsion-pompe (cf. fig. 5.21 ci-dessus). Dans la partie « rouge » du pic d'extinction (grandes longueurs d'onde), la situation est inversée. Ces effets positifs ont lieu quand le recouvrement partiel des impulsions est tel que la sonde est en retard par rapport à la pompe. La variation positive du signal semble « glisser » le long de la variation négative d'inter-corrélation au fur et à mesure que nous nous déplaçons sur le spectre de l'opale autour de son pic d'extinction. Voyons comment la variation de transmission de la sonde est affectée par le passage de la pompe.

La procédure précédente est renouvelée après avoir introduit l'opale sur le bras de mesure. La détermination de la coïncidence temporelle s'acquiert également grâce au calcul du centre de gravité des traces de corrélation croisée. Cependant près du pic d'extinction, ces signaux sont particulièrement déformés à cause de la réduction spectrale que provoque le pic d'extinction lui-même. Ceci a pour effet d'élargir temporellement les impulsions-sonde. Les conséquences de cet élargissement se répercutent sur les traces d'absorption à deux photons comme l'illustre la figure 5.21. Nous remarquons ainsi l'émergence de variations positives dans ces signaux.

La description des processus induits sur le faisceau-sonde par le faisceau-pompe dans le cristal de ZnS est complexe. Toutefois, en réécrivant les équations de Maxwell qui tiennent compte des propriétés du ZnS , nous pouvons exprimer l'évolution de l'amplitude des champs de la pompe A_p et de la sonde A_s . Pour cela, il faut prendre en considération l'indice complexe du ZnS supposé isotrope et non-biréfringent soit :

$$\bar{n}(\lambda, t) = \bar{n}_0(\lambda) + \bar{n}_2(\lambda)I_X(\lambda, t) \quad (5.7)$$

où l'indice linéaire complexe $\bar{n}_0(\lambda)$ est défini par $\bar{n}_0(\lambda) = n_0(\lambda) + i\kappa(\lambda)$ avec $n_0(\lambda)$ l'indice de réfraction linéaire et $\kappa(\lambda)$ l'indice d'extinction linéaire du ZnS . L'indice non-linéaire complexe $\bar{n}_2(\lambda)$ est donné par l'expression suivante: $\bar{n}_2(\lambda) = n_2(\lambda) + i\frac{\lambda}{2\pi}\beta(\lambda)$ avec $n_2(\lambda)$ l'indice non-linéaire et $\beta(\lambda)$ le coefficient d'absorption à deux photons. $I_X(t, \lambda)$ désigne l'intensité associée soit à la pompe P soit à la sonde S . En pratique, on peut supposer que $n_2(\lambda)$ et $\beta(\lambda)$ varient peu avec la longueur d'onde pour la gamme spectrale qui nous intéresse ; donc $n_2(\lambda) = n_2$ et $\beta(\lambda) = \beta$.

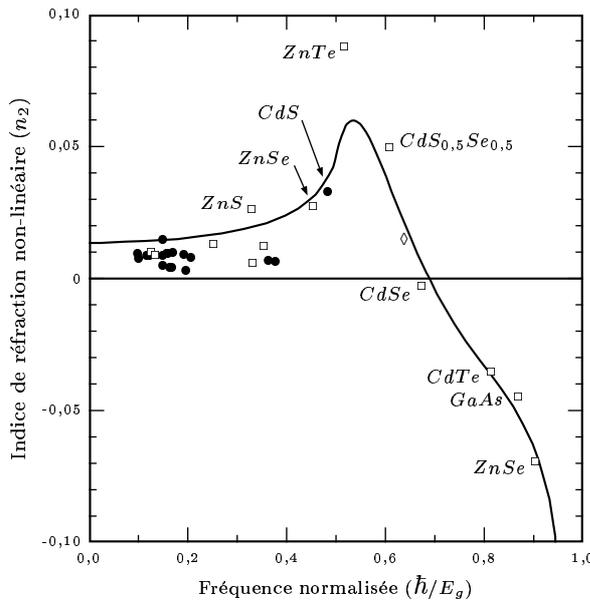


FIGURE 5.22 – Le spectre du coefficient d'absorption à deux photons exprimé selon la fréquence normalisée au gap des semiconducteurs d'après les références de D.C. Hutchings et M. Sheik-Bahae. Au delà des premiers 75 %, le coefficient devient négatif essentiellement à cause de l'apparition d'effets Stark.

D.C. Hutchings et M. Sheik-Bahae [26–28, 223] ont appliqué la relation de Kramers-Krönig aux parties imaginaire $\frac{\lambda}{2\pi}\beta$ et réelle n_2 de l'indice non-linéaire complexe \bar{n}_2 . La prise en compte de l'effet Stark dans ces calculs est d'une importance considérable car la composante quadratique de cet effet décroît très vite avec les hautes fréquences de sorte que n_2 devient négatif sur les 25 derniers pour-cent de la bande interdite électronique. Des mesures expérimentales ont été réalisées par J.-L. Lami et Ch. Hirlimann dans cette situation avec du CdS [222]. Ce matériau possède à température ambiante un gap de 2,5 eV. Les expériences de type pompe-sonde résolues en temps ont été effectuées à 620 nm

Notre expérience de temps de vol se ramène en fait à une étude des propriétés propagatives d'impulsions lumineuses dans le ZnS . Les travaux de J.-F. Lami [21, 222] ont permis de rendre compte de certaines propriétés propagatives dans des semiconducteurs tels que le CdS . Notamment, les conséquences du processus de modulation de phase croisée (et d'auto-modulation) sur le spectre d'une impulsion se propageant dans un matériau où l'indice non-linéaire n_2 est négatif ont été montrées. En effet, M. Sheik-Bahae [26] a calculé en 1991 la dispersion spectrale de l'indice non-linéaire n_2 dans un modèle à deux bandes. Ce calcul retient les transitions Raman et à deux photons. Il inclut aussi les décalages par effets Stark. Pour obtenir la courbe de la figure ci-contre,

(2 eV soit 80 % du *gap*). Des décalages spectraux de la sonde sont alors observés dans cette expérience ce qui est confirmé par des modélisations. Des travaux similaires ont été accomplis dans la silice par T.K. Wang [224].

Tous ces travaux s'appuient sur la résolution numérique d'un système d'équations différentielles décrivant l'évolution de l'amplitude des champs de la pompe et de la sonde. Pour obtenir ce système d'équations, un développement limité des termes de phase [21, 224] au second ordre de la pulsation $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ est effectué. On tient également compte de l'approximation de l'enveloppe lentement variable. Ce système qui décrit en fait la loi d'évolution des amplitudes des champs électriques dans une expérience pompe-sonde où une pompe intense perturbe une sonde moins intense est donc le suivant :

– Pour l'amplitude de la pompe :

$$\frac{\partial A_p(t,z)}{\partial z} + \frac{n_0(\lambda_p)}{c} \frac{\partial A_p(t,z)}{\partial t} + i \frac{\lambda_p^3}{4\pi c^2} \left(\frac{d^2 n_0(\lambda)}{d\lambda^2} \right)_{\lambda_p} \frac{\partial^2 A_p(t,z)}{\partial t^2} = \left(\frac{2i\pi n_2}{\lambda_p} - \frac{\beta}{2} \right) |A_p(t,z)|^2 A_p(t,z) \quad (5.8)$$

– Pour l'amplitude de la sonde :

$$\frac{\partial A_s(t,z)}{\partial z} + \frac{n_0(\lambda_s)}{c} \frac{\partial A_s(t,z)}{\partial t} + i \frac{\lambda_s^3}{4\pi c^2} \left(\frac{d^2 n_0(\lambda)}{d\lambda^2} \right)_{\lambda_s} \frac{\partial^2 A_s(t,z)}{\partial t^2} = \frac{2}{3} \left(\frac{2i\pi n_2}{\lambda_s} - \frac{3\beta}{8} \right) |A_p(t,z)|^2 A_s(t,z) \quad (5.9)$$

Les termes factorisés selon $\frac{\partial A_X(t,z)}{\partial t}$ correspondent au retard que subissent les impulsions lors de la traversée du matériau. Quant aux termes en $\frac{\partial^2 A_X(t,z)}{\partial t^2}$, ils représentent les effets de dispersion de vitesse de groupe. Pour le *ZnS*, loin de la résonance électronique, les effets de dispersion sont négligeables bien que nous ayons signalé un faible élargissement temporel des traces de corrélation croisée vers 500 nm (cf. fig. 5.11 p. 96). Concentrons-nous sur l'équation (5.9) qui traduit le comportement de la sonde. Les termes intéressants sont les termes de modulation de phase croisée $\frac{4i\pi n_2}{3\lambda_s} |A_p(t,z)|^2 A_s(t,z)$ et d'absorption induite $-\frac{\beta}{4} |A_p(t,z)|^2 A_s(t,z)$. Les termes $\frac{2i\pi n_2}{\lambda_p} |A_p(t,z)|^2 A_p(t,z)$ et $-\frac{\beta}{2} |A_p(t,z)|^2 A_p(t,z)$ constituent respectivement l'auto-modulation de phase et l'absorption à deux photons de la pompe. Ce type d'équation permet d'obtenir les résultats illustrés par la figure 5.23 de la page 106.

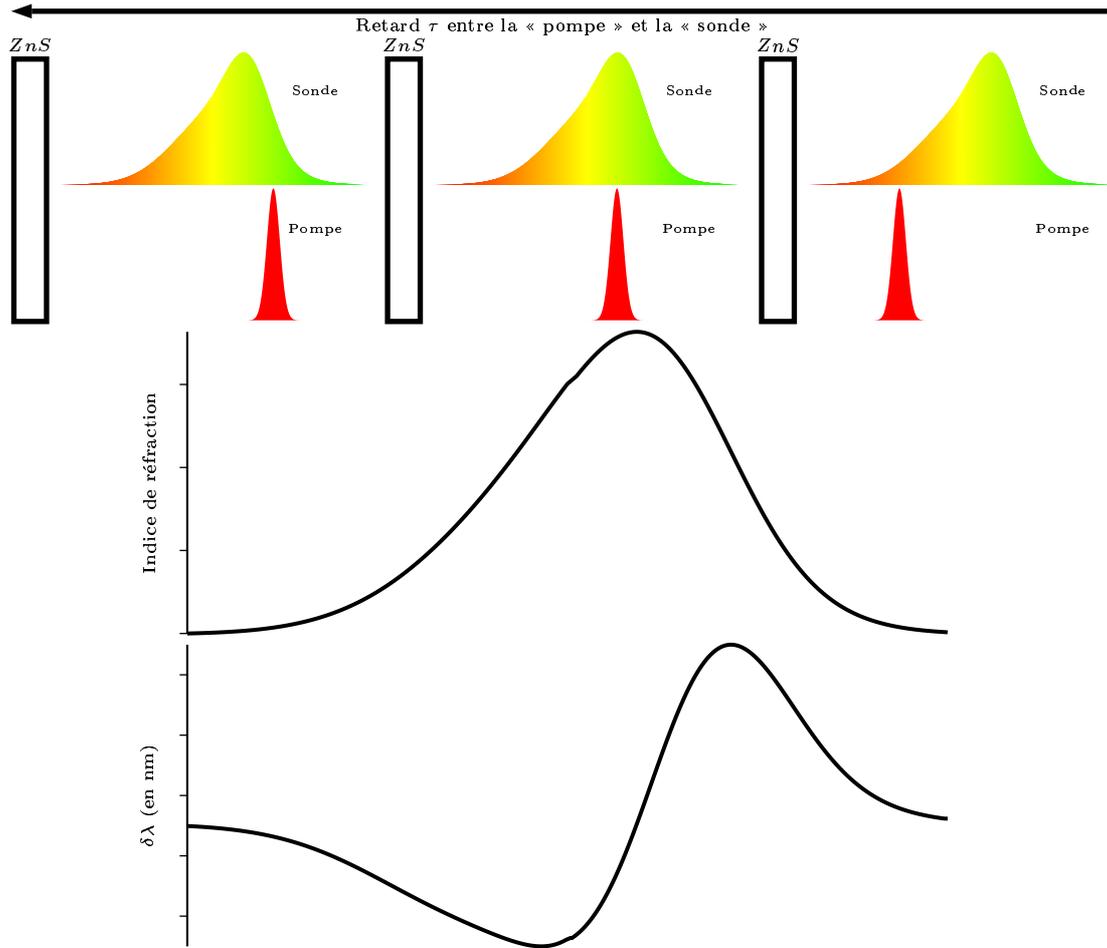


FIGURE 5.23 – La variation de l'indice de réfraction par effet Kerr selon le retard entre la pompe et la sonde. En bas, est porté le décalage spectral par modulation de phase croisée qui accompagne l'effet Kerr. L'indice non-linéaire n_2 est positif dans cette illustration.

Revenons à notre expérience de temps de vol et à la technique pompe–sonde dans un cristal de ZnS utilisée pour le fenêtrage temporel. La gamme spectrale d'exploration (de 2 eV à 2,5 eV) de la sonde nous situe dans les 75 premiers pour-cent du *gap* du ZnS . Dans ce domaine spectral, n_2 est positif. D'autre part, nous sommes très proches du maximum de n_2 (cf. fig. 5.22 p. 107). Par conséquent, le comportement du décalage spectral $\Delta\lambda$ que nous devrions observer ressemble à celui illustré par la figure 5.23 ci-dessus. Ce décalage s'interprète comme de l'effet Kerr induit par l'impulsion-pompe sur la sonde. Lorsque la pompe est en avance sur la sonde, cette dernière supporte les effets du front **arrière** de l'impulsion-pompe. Il en résulte que la variation instantanée de la phase qui lui est associée, c'est-à-dire la pulsation instantanée $\omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} \approx \frac{2\pi n_2}{\lambda} \frac{dI_P(t)}{dt}$ (pour simplifier, on néglige l'absorption à deux photons), diminue car n_2 est positif. La fréquence optique associée $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ diminue donc : il y a un décalage spectral vers le rouge. Dans la situation inverse pour laquelle l'impulsion-pompe est de plus en plus en retard par rapport à l'impulsion-sonde, le décalage spectral de la sonde se fait vers le bleu. Nous pouvons donc dire que cet effet de modulation de phase croisée à l'origine des décalages spectraux est instantané car il dépend de la superposition temporelle des deux impulsions.

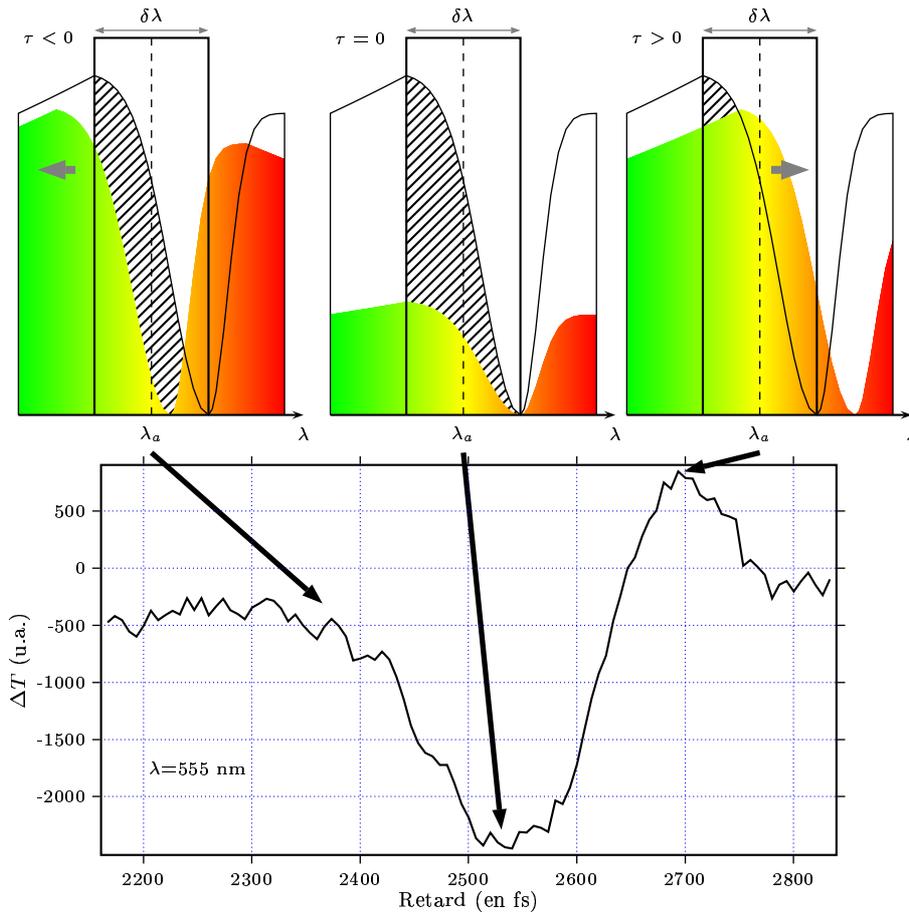


FIGURE 5.24 – Une illustration des déformations des traces d'absorption à deux photons (figure du bas) dans la partie « bleue » du pic d'extinction. Dans les figures du haut, les décalages spectraux sont indiqués en fonction du retard entre la pompe et la sonde. Dans la partie droite de la figure, lorsque la pompe est en avance par rapport à la sonde, le décalage se fait vers le rouge ce qui donne lieu à une variation positive du signal. À gauche, lorsque la pompe est en retard par rapport à la sonde, le décalage se fait vers le bleu. Les effets de ces décalages se superposent à l'absorption induite détectée par le photomultiplicateur à travers une tranche spectrale sélectionnée par les fentes du monochromateur.

Quelle est la conséquence de ces décalages pour la détermination de la coïncidence temporelle entre les deux impulsions ? Lorsque la sélection spectrale est centrée sur la partie « bleue » du pic d'extinction, plus de lumière est reçue par le photomultiplicateur dans cette partie de la tranche spectrale que dans la partie « rouge ». Quand la sonde est en retard par rapport à la pompe, le spectre se décale vers le rouge par modulation de phase croisée. Par conséquent, plus de lumière entre dans la sélection spectrale. Cette augmentation reste supérieure à la diminution de l'intensité de la sonde par absorption à deux photons qui n'est pas encore maximale puisque le recouvrement temporel des impulsions est partiel. Nous observons donc l'émergence de variations positives dans les traces d'absorption induite quand la sonde est en retard. À l'inverse, si la sonde est en avance, le spectre se décale vers le bleu : moins de lumière entre dans la sélection spectrale comme l'illustre la figure 5.24 ci-dessus. La diminution de l'intensité qui s'en suit s'ajoute à celle de l'absorption non-linéaire.

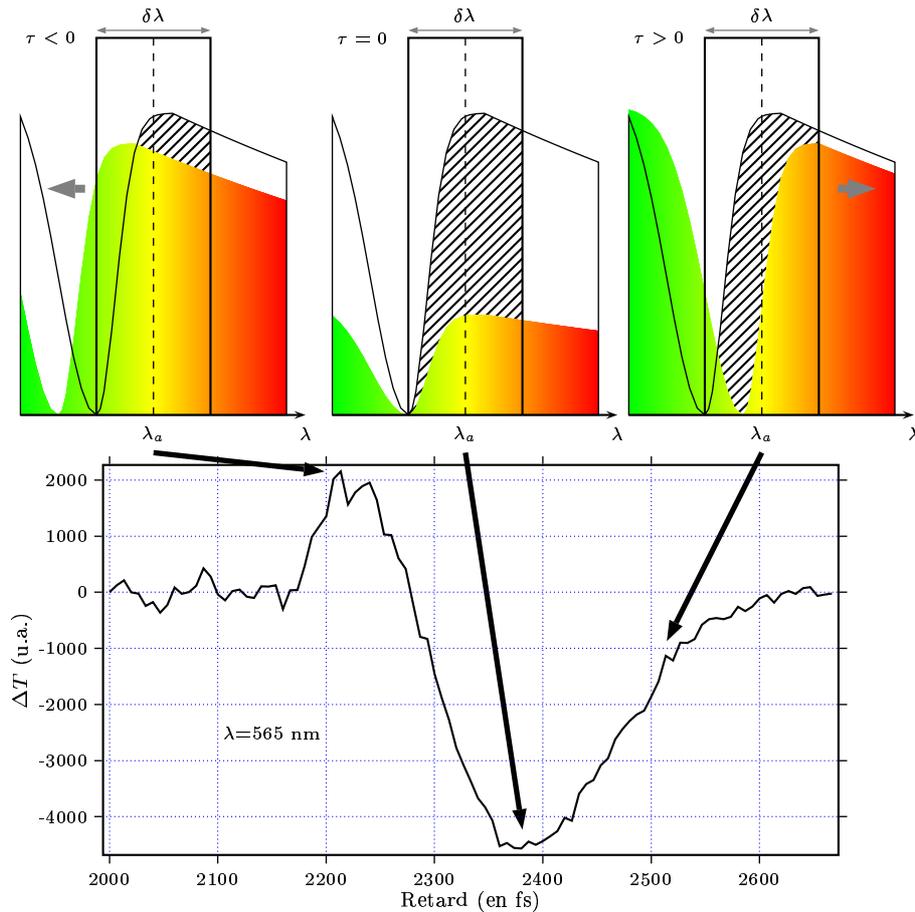


FIGURE 5.25 – Même chose que pour la figure 5.24 de la page 110 mais dans la partie « rouge » du pic d’extinction. La situation est alors inversée, les effets positifs apparaissent lorsque la pompe est en retard par rapport à la sonde.

Si la sélection spectrale se réalise dans la partie « rouge » du pic d’extinction, les résultats sont inversés. Aux temps longs (*i.e.* lorsque la sonde est en retard), le décalage se fait toujours vers le rouge mais moins de lumière entre dans la tranche spectrale. Cette diminution de l’intensité détectée accompagne celle qui est associée à l’absorption induite. Au contraire, aux temps courts (*i.e.* pour des retards négatifs) le spectre de la sonde se déplace vers le bleu de sorte que plus de lumière est mesurée à travers la sélection spectrale. Cela se traduit par une variation positive des signaux qui domine facilement l’absorption induite encore faible puisque la superposition temporelle est incomplète. Au final, nous observons bien des effets positifs de l’intensité de la sonde aux temps courts si nous nous situons sur le bord « rouge » du spectre du pic d’extinction.

Nous comprenons désormais pourquoi les situations pour lesquelles le profil spectral sélectionné par le monochromateur est accidenté (à cause du spectre de l'opale ou d'instabilités spectrales du continuum) favorisent l'apparition de traces d'absorption à deux photons déformées avec des effets aux variations positives. Ces effets semblent alors « glisser » le long des traces d'absorption car nous balayons la sélection spectrale autour du pic d'extinction. Nous noterons qu'en l'absence d'opale, le spectre du continuum possède un profil assez monotone. Les décalages spectraux par modulation de phase croisée ont bien lieu. Mais compte tenu que le spectre du continuum – mesuré à travers le monochromateur – est « assez » régulier, les signaux sont quasiment insensibles à ces effets.

Quelles sont donc les conséquences de ces effets pour la détermination de la coïncidence temporelle? Nous pouvons raisonnablement penser que puisque les effets mis en jeu sont instantanés, ils n'affectent pas l'opération de corrélation du profil temporel de la sonde par celui de la pompe [224] dès lors que le décalage spectral (*i.e.* $|\lambda - \lambda_X^c|$) reste très faible et négligeable devant la résolution spectrale du monochromateur $\delta\lambda$. Nous pouvons supposer que la modulation de phase croisée entre en compétition avec l'absorption induite – car il s'agit d'un effet positif – sans toutefois la masquer. Pour s'en acquitter, l'intensité de la pompe est réduite en défocalisant le faisceau-pompe sur le cristal de ZnS . Les effets de modulations qui apparaissent à forte intensité sont alors minimisés au bénéfice de l'absorption à deux photons qui reste encore importante même à intensité de pompe moindre. Ainsi la tache de focalisation du faisceau-sonde (diamètre du *waist* : environ $150 \mu\text{m}$) est largement inférieure à celle du faisceau-pompe (diamètre de la tache estimé à $500 \mu\text{m}$ au moins). L'intensité du faisceau pompe au niveau du cristal de ZnS est alors réduite d'environ un facteur 10. Cette disposition expérimentale sera également justifiée dans le paragraphe 5.3.3 de la page 127 de ce chapitre en s'appuyant sur d'autres considérations expérimentales. Nous venons de voir dans ce paragraphe, qui traite de la coïncidence temporelle des impulsions en présence de l'opale, dans quelle limite le processus de modulation de phase peut influencer l'opération de corrélation croisée par absorption à deux photons. En soi, le décalage spectral par modulation de la phase constitue un mécanisme de corrélation croisée qui a été également mis à profit antérieurement [21, 225]. Il s'agit simplement de la version du traitement des effets optiques qui s'appuie sur les termes réels n_2 de l'indice complexe non-linéaire \bar{n}_2 . L'absorption induite, quant à elle, est issue des termes imaginaires β de \bar{n}_2 .

L'aspect spectral

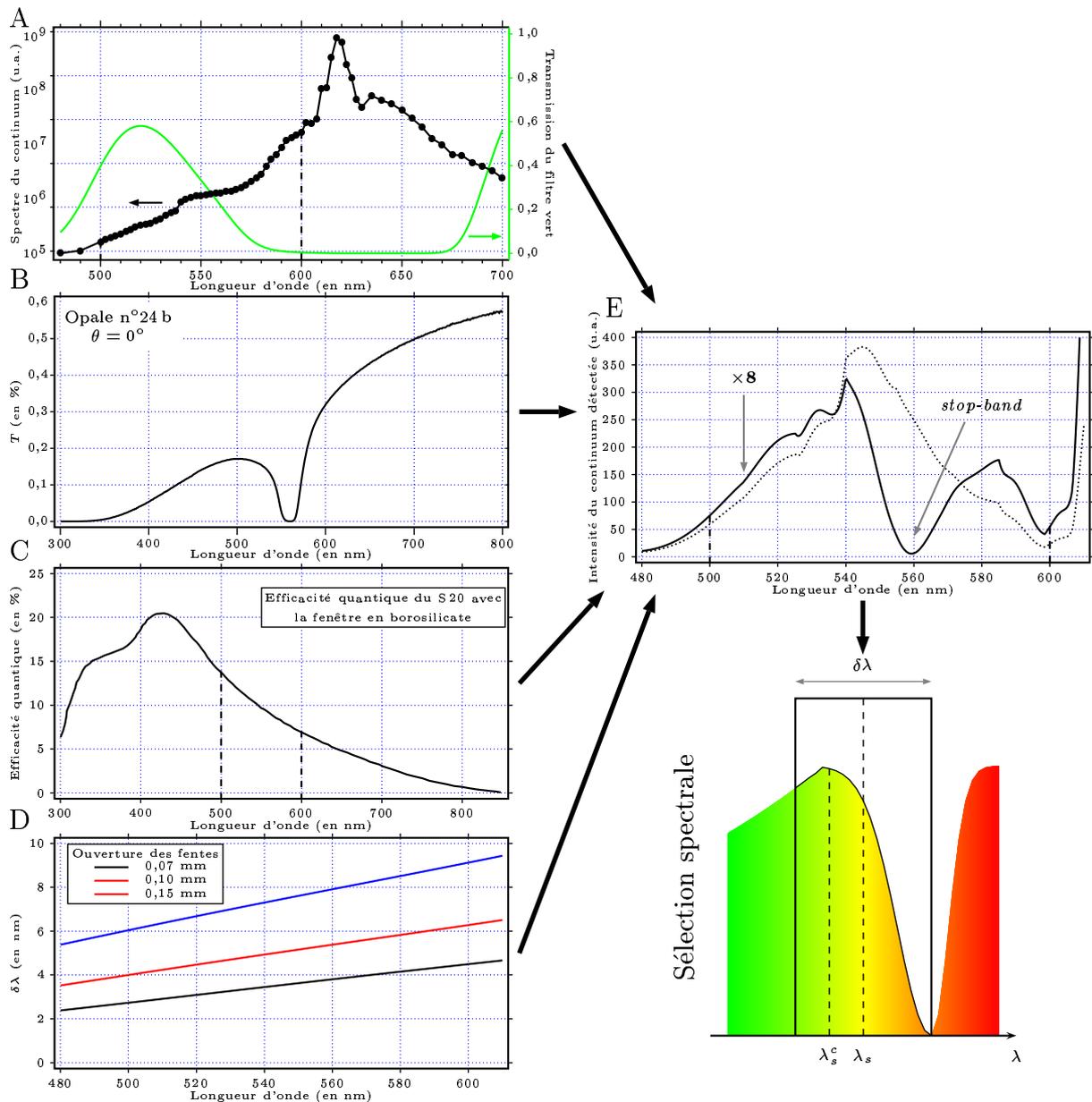


FIGURE 5.26 – Les différentes étapes de la correction spectrale à partir du spectre des impulsions-sonde transmises par l'opale sont similaires à celles présentées dans la figure 5.19 de la page 104. (A) : profil spectral du continuum (en noir) qu'il faut corriger du filtre vert. On prend en compte des réponses spectrales des différents éléments du bras de mesure. (B) : transmission de l'opale étudiée. (C) : réponse du photomultiplicateur. (D) : réponse du monochromateur avec plusieurs largeurs de fente présentées. (E) : profil spectral du continuum à travers la chaîne de détection. La correction spectrale s'appuie également sur le calcul du centre de gravité spectral λ_s^c dans cette tranche.

Ainsi, l'algorithme de détermination de la coïncidence temporelle qui utilise la surface intégrée des traces d'absorption déformées reste valide à condition de l'associer aux corrections spectrales. À l'instar des mesures de temps de vol de référence (faites sans opale), il est nécessaire d'effectuer des corrections spectrales de l'échelle des abscisses à partir des mesures de dispersion de retard $\tau_a(\lambda)$ obtenues avec l'opale. Ces corrections sont liées à la fonction de transfert instrumentale de la chaîne de mesure **avec l'opale**. Les profils spectraux du continuum et du filtre vert, les réponses spectrales du photomultiplicateur et

du monochromateur, et aussi le spectre de l'opale doivent être pris en compte. On dispose ainsi du profil du continuum détecté à travers une tranche spectrale du monochromateur après traversée de l'opale. Il suffit donc, comme précédemment, de déterminer le centre de gravité de chacune de ces tranches pour connaître l'échelle des longueurs d'onde corrigées λ_c^c à appliquer. Nous obtenons alors des mesures corrigées de retard de groupe du continuum après propagation dans l'opale.

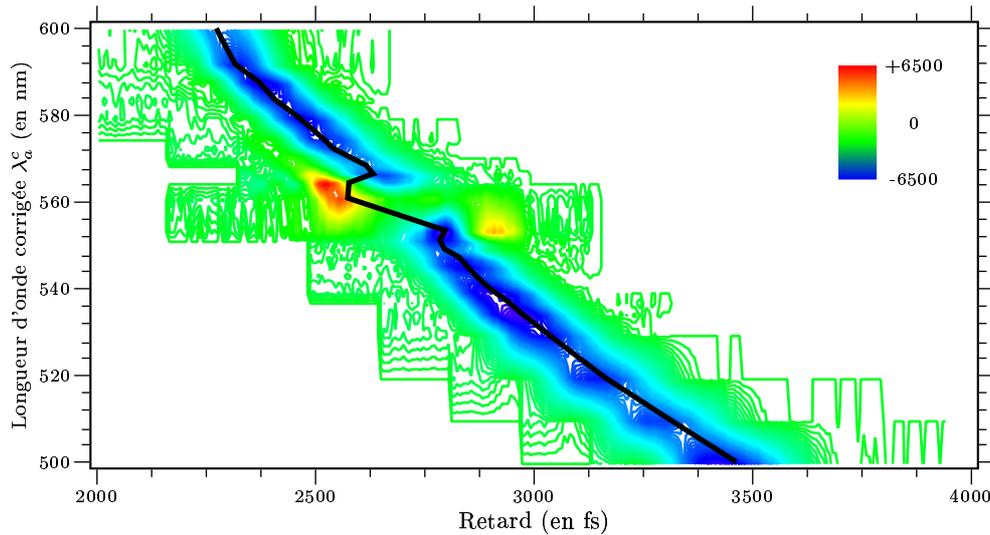


FIGURE 5.27 – Une carte spectrale du type de celle obtenue avec une technique FROG (cf. chap. 1 p. 21) des traces d'absorption induites en fonction du retard. Les mesures sont faites en présence de l'opale. Le code de couleur note en bleu les zones d'absorption et en rouge les variations positives des signaux. On aperçoit très clairement des accidents de cette carte autour du pic d'extinction.

Le résultat est comparable celui indiqué dans la figure 5.27 ci-dessus. Nous y avons porté les profils des traces de corrélation croisée afin d'illustrer les effets positifs dus aux décalages spectraux (zones rouges) pour l'opale n°24b. De légères distorsions des traces de corrélation sont également visibles car la bande passante du monochromateur est de l'ordre de la largeur spectrale du pic d'extinction. En réduisant ou en augmentant cette bande passante $\delta\lambda$, nous masquerions ces effets positifs au détriment de la résolution temporelle ou spectrale. Il est donc nécessaire de trouver un bon compromis entre la bande passante du monochromateur, la largeur spectrale du pic d'extinction de l'opale et la durée des impulsions lumineuses. Ceci n'est pas toujours réalisable lorsque l'échantillon ne s'y prête pas, en particulier si le spectre du pic d'extinction est trop étroit par rapport à celui associé aux impulsions du laser CPM.

Le retard de groupe $\tau(\lambda)$ dû à l'opale seule

Nous disposons désormais de deux jeux de mesures de retard de vitesse de groupe :

- une mesure de retard sans opale $\tau_s(\lambda_s^c)$ associée à l'échelle spectrale corrigée λ_s^c et
- une autre avec opale $\tau_a(\lambda_a^c)$ liée à l'échelle spectrale corrigée λ_a^c .

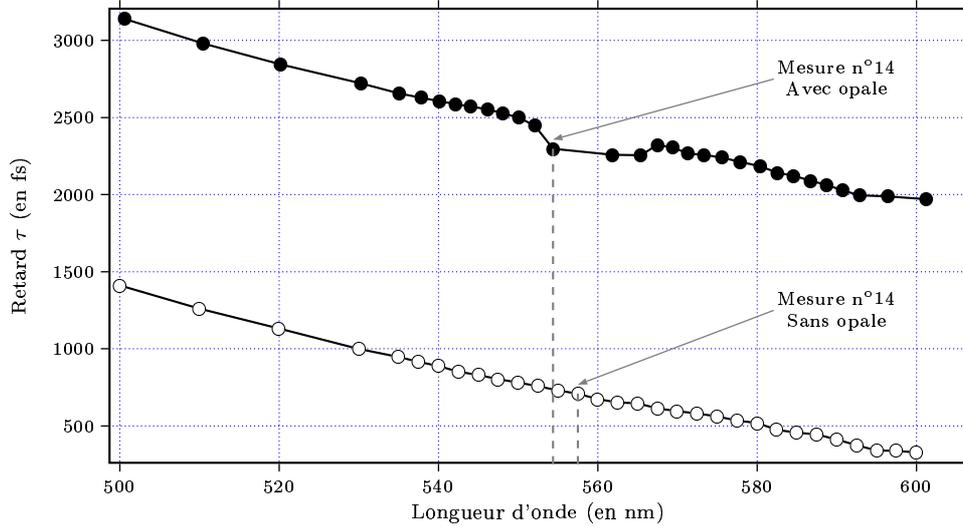


FIGURE 5.28 – Une illustration de l'incompatibilité spectrale des mesures de retard avec et sans opale. La mesure n° 17 a été effectuée pour la même sélection spectrale du monochromateur. À cause des effets de fenêtrage spectral dus au monochromateur et à l'opale elle-même, la mesure faite avec l'opale ne dispose pas de la même abscisse que celle de la mesure réalisée en absence de l'opale.

Les profils spectraux des impulsions mesurés avec et sans opale étant nécessairement différents, ces deux échelles spectrales corrigées ne sont par conséquent pas identiques. En effet, les fonctions de transfert instrumentales ne sont pas rigoureusement les mêmes dans les deux situations du protocole expérimental. Il n'est donc pas possible d'extraire le retard de groupe de l'opale seule $\tau(\lambda)$ en comparant **directement** le retard avec l'opale $\tau_a(\lambda_a^c)$ et le retard de référence sans opale $\tau_s(\lambda_s^c)$. Une façon de contourner ce problème consiste à définir une échelle spectrale commune aux deux mesures de retard de groupe. Cette échelle spectrale commune existe : il s'agit de l'échelle des longueurs d'onde des données obtenues avec l'opale λ_a^c . Pourquoi choisir λ_a^c en tant qu'échelle commune ? La dérive temporelle de fréquences du continuum transmis par l'opale constitue en réalité l'inconnue (*i.e.* la mesure) alors que celle du continuum seul (*i.e.* la référence) possède un comportement prévisible. En effet, la figure 5.20 de la page 105 nous indique que le retard de groupe du continuum à la sortie de la lame de saphir est **quasiment** linéaire en fonction de la longueur d'onde (v. aussi le paragraphe 1.2.3 p. 10). Il est donc envisageable et facile de l'interpoler à l'aide d'un polynôme de λ_a^c . En interpolant les points de mesures du retard sans opale $\tau_s(\lambda_s^c)$ sur l'échelle commune λ_a^c , nous possédons des mesures complètement compatibles de retard de groupe avec et sans opale. Ceci équivaut à faire une correction temporelle commune aux deux mesures. Nous pouvons désormais extraire le retard de groupe de l'opale seule en effectuant l'opération suivante : $\tau(\lambda_a^c) = \tau_a(\lambda_a^c) - \tau_s(\lambda_a^c)$.

La connaissance de l'épaisseur e de l'échantillon et de son angle d'inclinaison θ par rapport au faisceau permet de déterminer la vitesse de groupe dans l'opale. Pour cela, nous utilisons la relation suivante donnée par la configuration du montage de temps de vol (cf. fig. 5.9 p. 93) :

$$v_g(\lambda_a^c) = \frac{1}{\frac{1}{c} + \frac{\cos\theta}{e}\tau(\lambda_a^c)} \quad (5.10)$$

Les résultats des comparaisons des mesures avec et sans opale

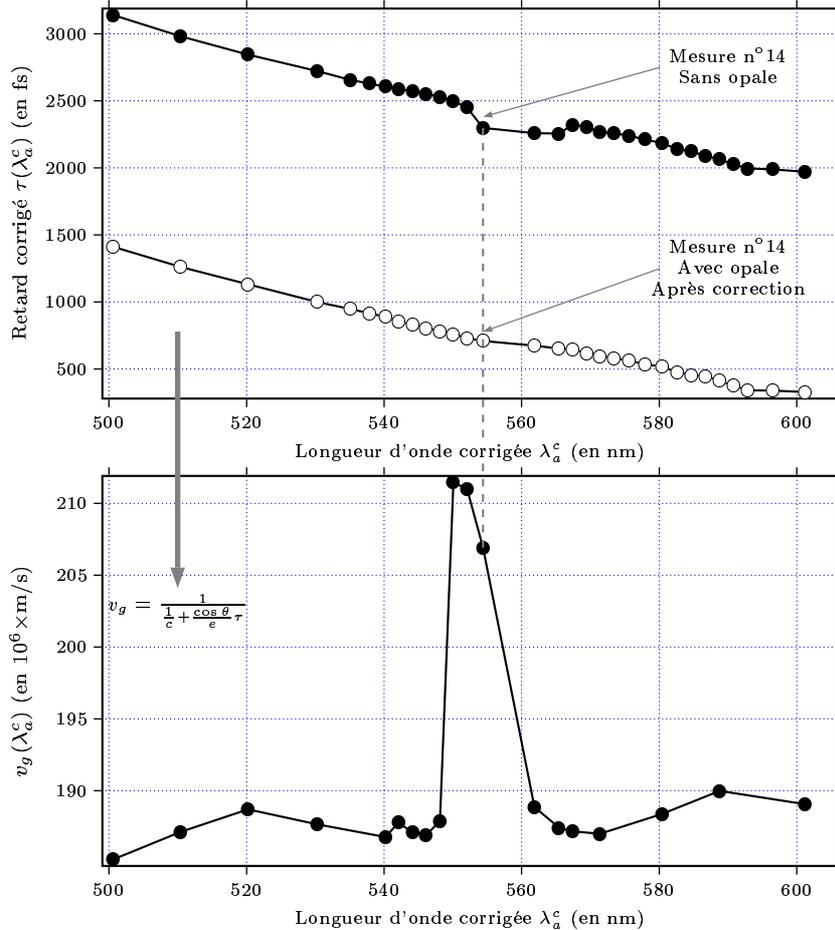


FIGURE 5.29 – La comparaison des mesures (v. fig. 5.28 p. 115) de retard avec l'opale par rapport à la référence (sans opale) après correction spectrale et interpolation des données temporelles sans opale pour les rendre compatibles. La vitesse de groupe de l'opale seule est reporté dans la figure du bas. Certains points ont été supprimés dans la courbe du bas pour faciliter les moyennes issues de plusieurs mesures.

Nous remarquons que la vitesse de groupe v_g ralentit aux bords du pic d'extinction puis subit une accélération en milieu de bande lui procurant ainsi une forme de fonction cardinale. Ce profil se superpose à un fond de dispersion de vitesse de groupe pratiquement linéaire que nous attribuons à la présence de la bande de résonance électronique dans l'ultra-violet déjà citée (cf. p. 105). Ces résonances proviennent de la silice contenue dans les sphérules de l'opale mais surtout de la résine qui l'imprègne. Nous pensons que le *gap* à 3,68 eV du ZnS joue également un rôle dans l'origine du fond de dispersion linéaire du

retard de groupe. Un échantillon de faible épaisseur ($e \approx 1$ mm) a été utilisé pour minimiser ces effets indésirables.

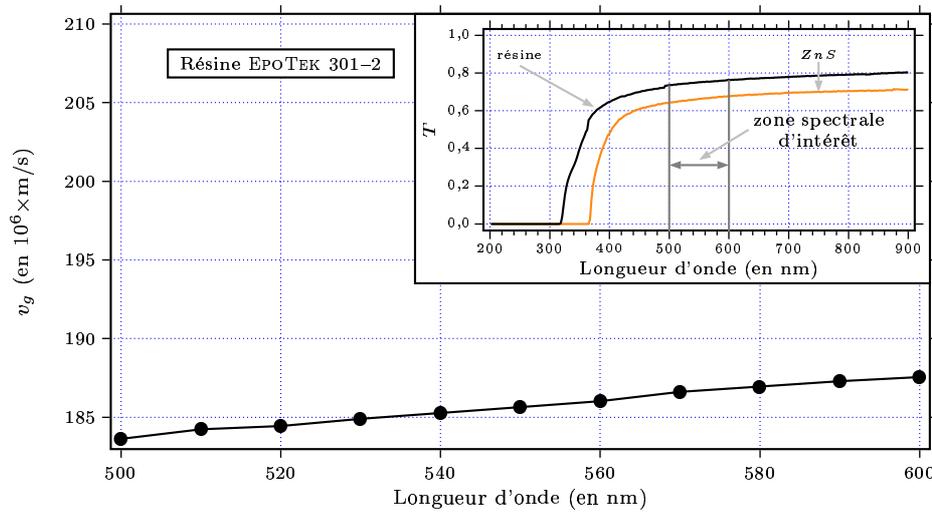


FIGURE 5.30 – La dispersion de retard de groupe de la résine EpoTek 301-2 seule. L'encart montre son spectre de transmission (épaisseur : 1 mm) ainsi que celui du ZnS (épaisseur : 250 μ m).

Afin de confirmer que ce fond évolue quasi-linéairement avec la longueur d'onde, nous avons fait des mesures de temps de vol avec un échantillon de résine seule. Cette composante linéaire peut être ensuite soustraite des mesures de v_g des opales afin de connaître la vitesse de groupe associée au pic d'extinction **seul** de l'opale. Signalons que ces résultats corrigés du fond linéaire de dispersion peuvent être directement accessibles en utilisant la technique de temps de vol dans une configuration originale. L'opale se substitue alors dans le montage de la figure 5.9 de la page 93 au cristal de ZnS.

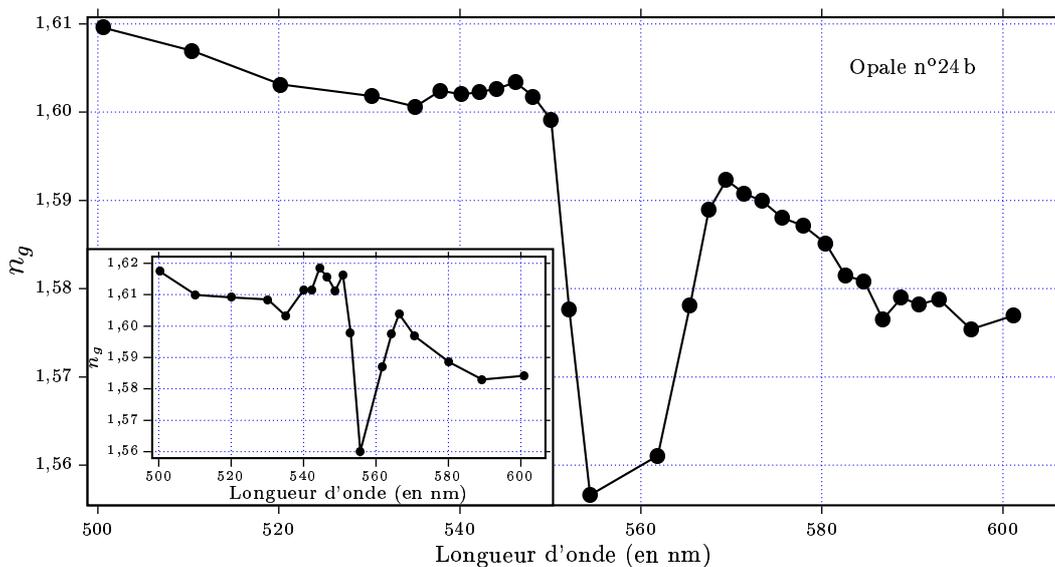


FIGURE 5.31 – La dispersion d'indice de groupe d'une opale artificielle après une moyenne sur 15 mesures. L'encart indique le profil d'indice de groupe d'une seule de ces mesures.

Le protocole expérimental reste alors identique au précédent. La mesure s'effectue également en deux étapes. Une technique de type pompe-sonde à travers une zone de l'échantillon contenant l'opale imprégnée de résine permet d'effectuer la mesure avec l'opale. Pour la mesure de référence sans opale, la technique s'applique sur une zone constituée uniquement de résine. Le fenêtrage temporel par corrélation croisée s'appuie sur l'absorption à deux photons dans la résine de l'échantillon. Cela est possible avec des photons du « visible » grâce à la présence d'une bande de résonance dans l'ultra-violet. Cependant l'absorption induite dans la résine est très peu efficace ($\frac{\Delta T}{T} \approx -1\%$ au maximum). Les mesures sont donc très bruitées. Dans l'objectif d'obtenir des traces d'inter-corrélation exploitables, le rapport signal sur bruit est amélioré en renouvelant plusieurs fois les mesures. Ce rapport évolue avec \sqrt{N} où N est le nombre de mesures [226]. Cette technique de mesure directe du profil de vitesse de groupe du pic d'extinction est fastidieuse. Elle est plus sensible aux fluctuations du laser que la méthode « indirecte » qui exploite le fenêtrage temporel dans un fin cristal de ZnS . De plus, l'absorption à deux photons dans l'opale nécessite de travailler à intensité de la pompe relativement élevée puisque le processus est extrêmement peu efficace. Nous ne pouvons pas écarter que cela modifie les propriétés intrinsèques de l'opale en agissant sur son indice effectif par effet Kerr par exemple. Dans ce cas, nous pouvons imaginer que les propriétés propagatives sont altérées [227] par rapport à la méthode « indirecte ». Cette dernière technique est donc préférée.

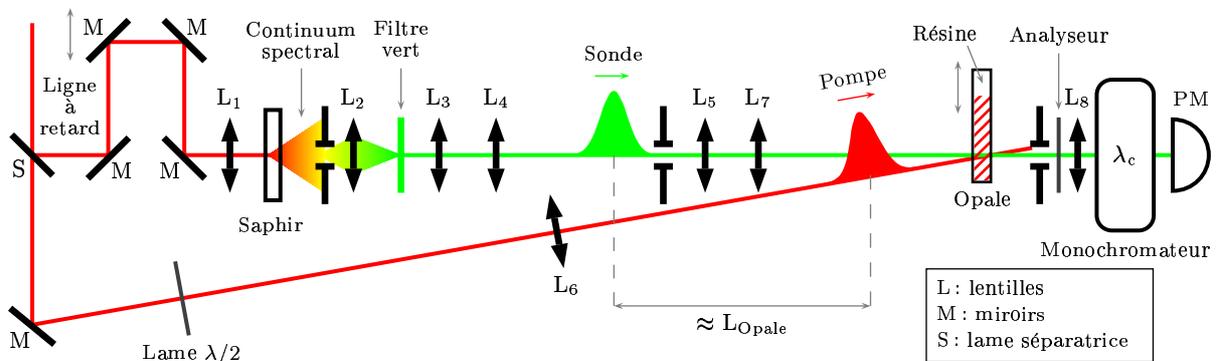


FIGURE 5.32 – Un montage des expériences de temps de vol utilisé pour déterminer directement la dispersion de vitesse de groupe dans un échantillon d'opale. Le fenêtrage temporel se fait par absorption induite du continuum dans la résine qui enveloppe l'opale. Pour cela le cristal de ZnS du montage du schéma 5.9 de la page 93 (méthode indirecte) est remplacé par l'opale elle-même.

Le protocole expérimental est identique à la méthode indirecte et s'effectue en deux étapes. L'étape de calibration, quant à elle, s'obtient en réalisant le fenêtrage temporel par absorption multi-photonique dans la résine à travers une partie de l'échantillon ne contenant pas l'opale.

Dans cette méthode « directe » aussi, les mesures de v_g sont assez sensibles aux fluctuations du laser. Nous avons déjà signalé (cf. § 5.2.4 p. 92) que le profil spectral et la stabilité du continuum dépendent de l'intensité du faisceau fondamental qui l'engendre par filamentation [25]. Les caractéristiques des impulsions du faisceau fondamental (centré sur 620 nm) déterminent la dispersion du retard de groupe du continuum spectral. Par conséquent, leurs instabilités se répercutent sur les pentes principales des dispersions de retard de groupe avec l'opale τ_a et sans l'opale τ_s . Ce bruit s'observe au final sur le calcul de v_g par des fluctuations suffisamment importantes pour masquer le profil de vitesse de groupe. Ces fluctuations tiennent essentiellement au fait que nous comparons deux retards de groupe τ_a et τ_s dont les pentes principales « locales » (*i.e.* mesurables loin du pic d'extinction) sont différentes à cause des conditions expérimentales qui ne sont pas identiques. Pour réduire ce bruit, nous réitérons ces mesures les mêmes conditions. La figure 5.30 de la page 117 est le résultat de la moyenne d'une quinzaine de mesures. Chaque mesure de τ_a et τ_s est obtenue alternativement pour chaque sélection spectrale des paquets d'onde autour d'une longueur d'onde donnée λ . Ceci permet de réduire le bruit final de la mesure car le temps écoulé entre chaque expérience de temps de vol est réduit. En effet, sur des temps longs les conditions expérimentales varient à cause des lentes dérivées du laser et de la chaîne d'amplification (cf. § 1.4.3 p. 29). En pratique pour une longueur d'onde donnée, l'opale est déplacée hors du faisceau-sonde pour les mesures de référence, puis remise à la même position sur le passage du faisceau-sonde à l'aide d'une platine micrométrique. Puis la sélection spectrale est changée. Le niveau de bruit de la vitesse de groupe peut-être évalué loin du signal (*i.e.* loin du pic d'extinction). Il s'élève à $\pm 5 \cdot 10^5$ m/s ce qui correspond à un rapport signal sur bruit d'environ 10 %. Pour observer les ralentissements de v_g aux bords du pic d'extinction, ces précautions expérimentales sont nécessaires.

Nous venons de décrire en détail le protocole expérimental qui aboutit à la mesure de la vitesse de groupe dans les opales artificielles de silice. Cette mesure s'appuie sur un fenêtrage temporel par absorption induite à deux photons dans un semiconducteur à grand *gap* (*ZnS*). Nous avons vu que l'effet de modulation de phase et les décalages spectraux qui accompagnent cette absorption ne modifient pratiquement pas le fenêtrage temporel. Nous avons décrit les différentes contraintes expérimentales liées à l'utilisation d'impulsions lumineuses ultra-courtes quant à la résolution spectro-temporelle. Ceci nous a conduit à réaliser des corrections spectrales puis temporelles en tenant compte des fonctions de transfert instrumentales de la chaîne de détection. Après ces traitements des signaux, nous obtenons des résultats expérimentaux que nous allons discuter dans les paragraphes suivants.

5.3 L'analyse des résultats expérimentaux

5.3.1 Le profil de vitesse de groupe sur le pic d'extinction de l'opale

La principale nouveauté de nos résultats par rapport à ceux de A. Imhof [18] ou de Yu.A. Vlasov [17] est liée au profil de la vitesse de groupe $v_g(\lambda_a^c)$. Les résultats antérieurs montraient uniquement le ralentissement de la lumière en bord du pic d'extinction. Nos mesures mettent, quant à elles, en évidence une inversion de la vitesse de groupe près du centre spectral du pic d'extinction. L'opposition entre ces deux résultats ne les rend pas pour autant incohérents comme nous le verrons plus loin. Le profil que nous obtenons est largement imputable à la qualité spectrale des opales. Dans notre cas, le faisceau qui traverse l'opale est légèrement focalisé : son diamètre du *waist* est estimé à $150 \mu\text{m}$ en moyenne. Ceci permet de travailler sur des zones de bonnes qualités constituées de « cristallites » peu diffusants avec peu de défauts. Nous nous affranchissons ainsi des défauts d'arrangement qui sont surtout importants aux jonctions des « domaines cristallins » (cf. chap. 4 p. 62).

Les spectres de transmission des échantillons étudiés dans les références 18 et 17 indiquent que leurs pics d'extinction sont assez larges (environ 30 nm à mi-hauteur) comparés à ceux de nos opales (10 nm environ à mi-hauteur pour l'opale n°24b d'après la figure 4.11 p. 72). Par conséquent, la détection au centre du pic d'extinction est difficile voire impossible. En effet, au plus seul un photon sur 10 000 traverse le pic d'extinction. A. Imhof [18] et Yu.A. Vlasov se sont donc limités aux mesures en bord de bande dans les régions spectrales où la détection reste encore suffisamment sensible. Il n'est alors peut être pas surprenant qu'ils observent seulement le ralentissement de v_g qui existe aussi dans le profil de vitesse de groupe que nous avons déterminé. De plus, leurs mesures sont beaucoup plus sensibles aux défauts de l'opale que les nôtres car de larges surfaces sont sondées (1 mm^2 pour la référence 18). Dans ce cas, les résultats sont intégrés sur toutes les zones éclairées comprenant des zones de défauts. Compte tenu de la « polycristallinité » des échantillons, le ralentissement aux bords de bande est assez important. Son origine peut-être en effet partiellement due à la localisation des photons.

La localisation d'Anderson

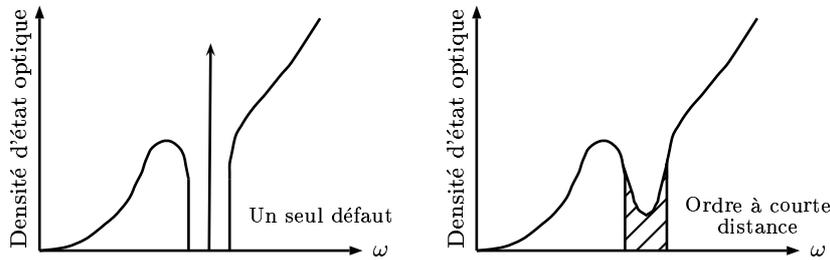


FIGURE 5.33 – La localisation de la lumière dans le pic d'extinction avec un seul défaut (à gauche) et avec une distribution de défauts (à droite). D'après la référence 148.

que les opales, sont de bons candidats pour exalter la localisation de la lumière. De tels effets sont liés aux processus de diffusion [159, 228]. Lorsque des éléments diffusants sont dispersés dans le « réseau cristallin », la lumière diffusée peut se trouver piégée dans la gamme spectrale du pic d'extinction. Pour une distribution continue de défauts, il existe une distribution continue de modes localisés (ou piégés) à l'intérieur du pic d'extinction. Le mécanisme de localisation peut se diviser en deux régimes selon l'origine du phénomène. Si le taux δ de défauts est largement inférieur à largeur spectrale normalisée $\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$ du pic d'extinction, les processus mis en jeu sont diffusants. Au contraire, si $\delta \gg \frac{\Delta\nu}{\nu_0}$, l'origine de la localisation tient à des effets « cohérents » dues à la réflexion entre les différents plans de diffraction [193]. Ces processus se caractérisent par des phénomènes interférentiels le long des divers chemins de diffusion à la suite de réflexions multiples dans le matériau.

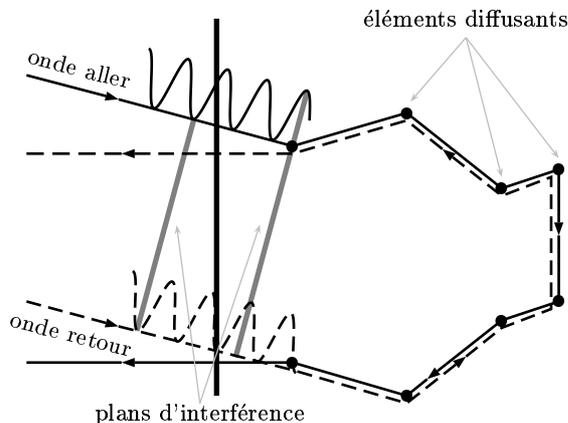


FIGURE 5.34 – Le mécanisme de localisation d'Anderson. Il existe un chemin de diffusion pour lequel l'onde aller et l'onde retour interfèrent constructivement. Dans un stop-band, cet effet est exalté par les conditions d'accord de phase de la diffraction de Bragg (d'après la référence 148).

La localisation d'Anderson décrite par la diffusion d'électrons dans des systèmes fortement désordonnés appartient à cette famille de processus interférentiels cohérents de diffraction multiple. On a pour habitude de caractériser ces processus de diffusion par le libre parcours moyen \bar{l} des particules qui traversent le milieu. Une façon simple de définir un critère de localisation d'Anderson est d'utiliser la condition de Ioffe-Regel [148]. Ce critère indique que si $\frac{2\pi\bar{l}}{\lambda_e} \approx 1$ (où λ_e est la longueur d'onde électronique), les conditions de localisation d'Anderson sont réunies. On peut alors montrer que pour tout chemin optique de diffusion, la probabilité qu'un chemin inverse existe toujours et n'est pas négligeable. Pour de faibles angles de diffusion, ces deux chemins peuvent interférer de manière constructive. En effet en optique, dans le cas où des chemins de réflexion multiple valident les conditions de la diffraction de Bragg (liée au pic d'extinction d'une opale par exemple); ces chemins se rallongent [229]. Cela de-

La localisation de la lumière est une notion analogue à celle de la localisation électronique [159]. Elle est associée aux défauts des structures périodiques [148, 193, 228]. Les cristaux photoniques, tels

La localisation d'Anderson décrite par la diffusion d'électrons dans des systèmes fortement désordonnés appartient à cette famille de processus interférentiels cohérents de diffraction multiple. On a pour habitude de caractériser ces processus de diffusion par le libre parcours moyen \bar{l} des particules qui traversent le milieu. Une façon simple de définir un critère de localisation d'Anderson est d'utiliser la condition de Ioffe-Regel [148]. Ce critère indique que si $\frac{2\pi\bar{l}}{\lambda_e} \approx 1$ (où λ_e est la longueur d'onde électronique), les conditions de localisation d'Anderson sont réunies. On peut alors montrer que pour tout chemin optique de diffusion, la probabilité qu'un chemin inverse existe toujours et n'est pas négligeable. Pour de faibles angles de diffusion, ces deux chemins peuvent interférer de manière constructive. En effet en optique, dans le cas où des chemins de réflexion multiple valident les conditions de la diffraction de Bragg (liée au pic d'extinction d'une opale par exemple); ces chemins se rallongent [229]. Cela de-

vient très sensible près du pic d'extinction où les conditions de Bragg sont validées. Dans cette région spectrale, on s'attend donc à un ralentissement de la lumière [17]. Une autre conséquence de cette localisation et de l'allongement des chemins de réflexion multiple qui découle, est la modification du cône angulaire de lumière rétrodiffusée [229]. À partir du profil de distribution angulaire de ce cône, il est possible de déterminer le libre parcours moyen \bar{l} et d'obtenir des informations sur les propriétés propagatives dans les pics d'extinctions des opales.

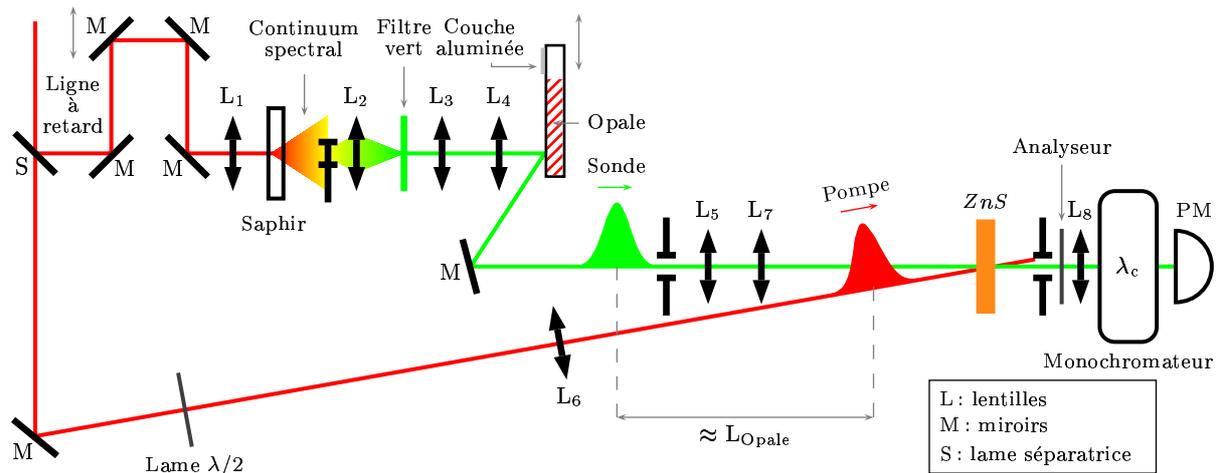


FIGURE 5.35 – Un dispositif de mesure du temps de vol par réflexion. Une fine bande d'aluminium est déposée sur l'échantillon à côté de l'opale afin d'effectuer l'étape de calibration par réflexion.

On peut donc admettre que la mesure d'effets propagatifs liés à la localisation d'Anderson n'est accessible que par une technique de mesure du temps de vol par réflexion sur les opales. Pour cela, nous avons modifié le dispositif de mesure du temps de vol en transmission de sorte que l'impulsion-sonde **réfléchi**e par l'opale soit temporellement corrélée avec l'impulsion-pompe par absorption à deux photons dans le cristal de ZnS (cf. fig. 5.35 ci-dessus). La procédure expérimentale est identique à celle utilisée en transmission. Pour accomplir l'étape de référence, une fine bande d'aluminium a été déposée par vaporisation sous vide sur la matrice de résine de l'échantillon à côté de l'opale. La référence temporelle est obtenue en mesurant le retard de groupe des composantes spectrales du continuum après la réflexion sur la bande d'aluminium.

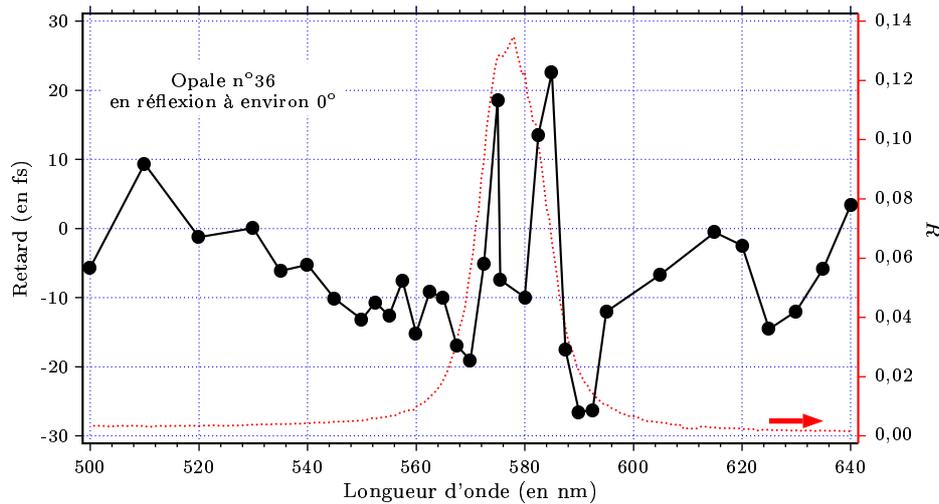


FIGURE 5.36 – Le résultat des mesures de temps de vol par réflexion. Les mesures sont très bruitées. Néanmoins on peut constater des effets au voisinage du pic d’extinction (noté en rouge). Il est cependant difficile de tirer des conclusions sur l’observation de la localisation de la lumière de type Anderson.

Cette technique est assez sensible au parallélisme de l’échantillon par rapport à son déplacement micrométrique. En effet, une erreur d’alignement entre l’échantillon et le déplacement micrométrique induit un décalage des mesures du retard de référence par rapport à celles acquises après réflexion sur l’opale. De plus, la réflexion spéculaire sur la matrice de résine qui imprègne l’opale est très intense. Les mesures du retard par temps de vol en réflexion sur les opales sont donc très bruitées (cf. fig. 5.36 ci-dessus). Quant aux effets perceptibles de la localisation d’Anderson, les conclusions sont incertaines. Néanmoins, nous pouvons estimer que ces effets sont minimes car nos opales sont de bonne « qualité cristalline ». En effet, la plupart des processus de localisation que Yu.A. Vlasov a invoquée dans la référence 143 est liée aux défauts et au désordre dans le cristal photonique. Les mesures par microscopie ont effectivement confirmé que nos échantillons sont d’une bonne « qualité cristalline » (cf. chap. 4 p. 61). A. Imhof et Yu.A. Vlasov ne précisent pas ce point à propos de leurs échantillons. Quel est alors le mécanisme responsable du profil de vitesse de groupe observé en transmission ?

L’inversion de la vitesse de groupe visible sur la figure 5.31 de la page 117 peut sembler être un paradoxe puisqu’il semble que certaines composantes spectrales se propagent plus vite que la vitesse de la lumière $\frac{c}{n_{eff}}$ dans le matériau. Mais ce paradoxe est vite balayé dès lors qu’on considère qu’en moyenne, sur tout le spectre du continuum transmis par l’opale, l’énergie électromagnétique ne se déplace pas à une vitesse plus grande que $\frac{c}{n_{eff}}$. Dans ce cas, le principe de causalité n’est pas violé puisque lorsqu’une partie de la lumière transmise traverse le pic d’extinction à une vitesse plus importante que $\frac{c}{n_{eff}}$, sa partie complémentaire est réfléchi.

5.3.2 La relation de Kramers-Krönig

Ce qui est frappant lorsque nous observons le profil de la figure 5.31 (page 117) est qu'il ressemble aux profils rencontrés au voisinage de résonances électroniques par exemple [20, 208, 230]. Nous avons vu que le mécanisme qui aboutit à l'ouverture d'une « BIP complète » ou d'un pic d'extinction dans les cristaux photoniques ne correspond en rien à un mécanisme électronique (cf. chap. 3 p. 51). Il s'agit d'un processus interférentiel entre les plans du « réseau cristallin ». Dans les opales qui possèdent un pic d'extinction, ce processus interférentiel est très important puisqu'il est à la base de la diffraction de Bragg.

Les systèmes à deux niveaux permettent de décrire assez simplement le mécanisme quantique de résonance. Pour cela, reprenons les résultats généraux du chapitre 1. Intéressons-nous au terme de phase des champs des ondes planes propagatives dans un milieu matériel. Il est d'usage de décomposer l'indice complexe $\bar{n}^2(\omega) = \bar{\varepsilon}_r(\omega)$ du matériau en deux parties: réelle $n_\varphi(\omega)$ et imaginaire $\kappa(\omega)$. La permittivité diélectrique relative complexe $\bar{\varepsilon}_r(\omega)$ du matériau caractérise les propriétés de polarisation du matériau sous l'effet d'un champ électromagnétique [16].

En posant que $\bar{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon_r'(\omega) + i\varepsilon_r''(\omega)$, on obtient les expressions de $n(\omega)$ et $\kappa(\omega)$ déjà présentées dans le chapitre 1 :

$$n_\varphi(\omega) = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{2\kappa(\omega)} = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_r'(\omega)^2 + \varepsilon_r''(\omega)^2} + \varepsilon_r'(\omega)}{2}} \quad (5.11)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{\varepsilon_r''(\omega)}{2n_\varphi(\omega)} = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_r'(\omega)^2 + \varepsilon_r''(\omega)^2} - \varepsilon_r'(\omega)}{2}} \quad (5.12)$$

On constate que l'indice d'extinction $\kappa(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont couplés. Or $\varepsilon_r'(\omega)$ et $\varepsilon_r''(\omega)$ ne sont pas indépendantes. H.A. Kramers et R. de L. Krönig (cf. § 1.1.4 p. 6) ont établi une relation entre ces deux composantes de la permittivité relative complexe :

$$\varepsilon_r'(\omega) = \Re[\bar{\varepsilon}_r(\omega)] = 1 + \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Im[\bar{\varepsilon}_r(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' = 1 + \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_r''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (5.13)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = \Im[\bar{\varepsilon}_r(\omega)] = -\frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Re[\bar{\varepsilon}_r(\omega')]}{\omega' - \omega} d\omega' = -\frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_r'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (5.14)$$

où P représente la partie principale de l'intégrale.

Ce couple d'équations porte le nom de relation de Kramers-Krönig. Elle exprime la relation de causalité qui a lieu entre l'application du champ électrique $\vec{E}(\omega, \vec{r})$ et la réponse du matériau décrite ci-dessous :

$$\vec{P}(\omega, \vec{r}) \equiv \varepsilon_0 [1 + \varepsilon_r(\omega)] \vec{E}(\omega, \vec{r})$$

appelée également polarisation [20]. À la lumière des équations (5.11) et (5.12) de la page 124, nous voyons que la connaissance de l'indice d'extinction du matériau à partir de son spectre de transmission rend possible le calcul de l'indice de réfraction en appliquant les relations (5.13) et (5.14) [208]. Nous avons utilisé ces relations de causalité pour les mesures spectrales des opales afin de valider le profil de vitesse de groupe obtenu par des mesures de temps de vol. Pour cela, nous testons numériquement des distributions de $\varepsilon_r''(\omega)$ qui valident le profil du spectre de transmission de l'opale (cf. fig. 5.38 page suivante). La relation de Kramers-Krönig permet alors d'extraire $\varepsilon_r'(\omega)$. Les équations (5.11) et (5.12) de la page 124 aboutissent à la détermination de l'indice d'extinction $\kappa(\omega)$ que l'on peut comparer alors avec les données expérimentales du spectre de transmission $T(\omega)$ (v. l'illustration du haut de la figure 5.37 ci-dessus) de l'opale par l'intermédiaire de la loi de Beer-Lambert :

$$T(\omega) = T_0 \exp(-\alpha(\omega)e) = T_0 \exp\left(-\frac{\omega\kappa(\omega)}{c}e\right) \quad (5.15)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon.

Ces équations permettent également de déterminer l'indice de réfraction ou de phase $n_\varphi(\omega)$ (cf. illustration du milieu de la figure 5.37). Nous avons vu que la vitesse de groupe $v_g(\omega)$ s'exprime en fonction de cet indice (cf. équation (5.3) p. 84) ce qui nous permet de valider au final les mesures de temps de vol (cf. illustration du bas de la figure 5.37).

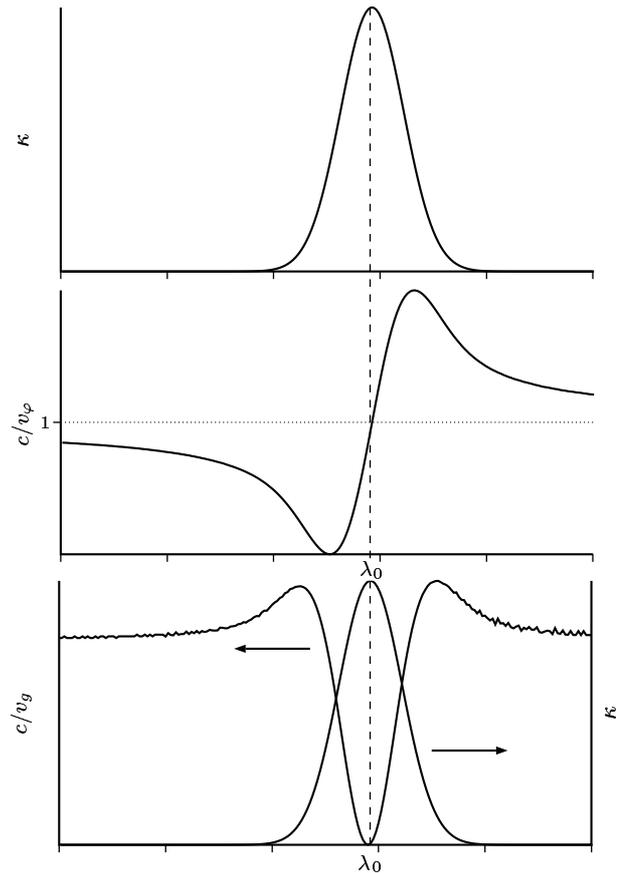


FIGURE 5.37 – À une résonance (figure du haut), on associe un profil d'indice de phase. Il en résulte (figure du bas) un profil de vitesse de groupe spectralement décalé vers le bleu par rapport à la résonance.

5.3.3 Le décalage spectral des profils de vitesse de groupe

Nous devons faire un choix judicieux des paramètres du profil de $\varepsilon_r''(\omega)$ que nous supposons gaussien. Notons que les mesures de $v_g(\omega)$ présentent un décalage vers les hautes fréquences (vers le bleu) du sommet des vitesses par rapport au sommet du pic d'extinction [20]. La raison en est que les dénominateurs des expressions de $\kappa(\omega)$ (v. équation (5.12) p. 124) et de $v_g(\omega)$ (v. équation (5.3) p. 84) sont respectivement représentés par $n_\varphi(\omega)$ et $\left(n_\varphi(\omega) + \omega \frac{dn_\varphi(\omega)}{d\omega}\right)$. Par conséquent, les dérivées de l'indice d'extinction et de vitesse de groupe s'annulent pour des valeurs de pulsations différentes. Les maxima locaux de $\kappa(\omega)$ et de $v_g(\omega)$ sont donc naturellement décalés. La « polycristallinité » de l'opale peut être également à l'origine des décalages des mesures de v_g effectuées localement par rapport aux mesures spectrales qui, quant à elles, sont moyennées sur une grande zone de l'échantillon. La disparité des décalages est alors sensible d'un « domaine cristallin » à un autre. Ce décalage spectral entre le pic d'extinction et le profil de vitesse de groupe peut être aussi accentué par une légère inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Dans ce cas, les mesures de temps de vol ne sont pas réalisées dans des conditions angulaires rigoureusement identiques à celles des mesures spectrométriques. Il en résulte que les impulsions-sonde « testent » un pic d'extinction légèrement décalé vers le bleu. Nous faisons dans ce raisonnement l'hypothèse que le profil de v_g possède aussi une dépendance angulaire du même type que celle du pic d'extinction. Si cette hypothèse est vérifiée cela signifierait que le profil de vitesse de groupe que nous observons est bien lié à la présence du pic d'extinction. Cela impliquerait également que la relation de causalité peut s'appliquer aux pics d'extinction des opales. Vérifions à présent ces hypothèses.

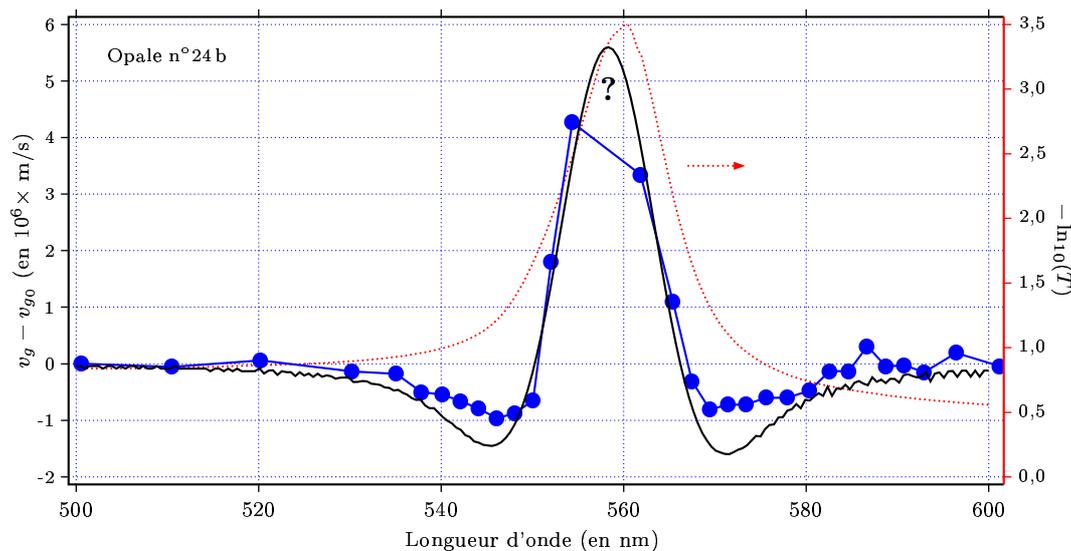


FIGURE 5.38 – L'application du principe de causalité (résultats en noir) pour valider les mesures de vitesses de groupe au voisinage du pic d'extinction (en rouge). Le décalage spectral entre le pic d'extinction et le sommet du profil de dispersion de vitesse de groupe est clairement visible. Le point d'interrogation désigne le fait que les valeurs de v_g au centre de la bande interdite sont en fait extrapolées. En fait, aucun photon ne traverse l'opale dans cette zone spectrale ce qui rend la mesure du retard de groupe impossible.

L'application numérique de la relation de Kramers-Krönig avec un choix judicieux des paramètres permet effectivement de décrire le profil de vitesse de groupe dans les opales analysées. Quelle interprétation donner alors à ce profil de vitesse de groupe dans les opales artificielles? Bien que dépourvue de résonance électronique, le pic d'extinction des opales se comporte néanmoins, du point de vue propagatif, comme un système à deux niveaux. Il s'agit donc d'un système que nous pourrions appeler « système à deux niveaux photoniques ». Cette analyse rejoint parfaitement l'analogie issue de la théorie des bandes photoniques (cf. chap. 3 p. 51) avec les semiconducteurs [148]. En effet, nous avons vu dans ce chapitre que sous certaines conditions peut s'ouvrir une BIP dans les cristaux photoniques entre les « branches diélectriques » et les « branches du vide ». Nos mesures montrent également que cette analogie fonctionne avec un pic d'extinction. Cette dernière mime donc un système à deux niveaux photoniques. Mais la résonance qui lui est associée possède-t-elle une dépendance angulaire obéissant à la loi de Bragg.

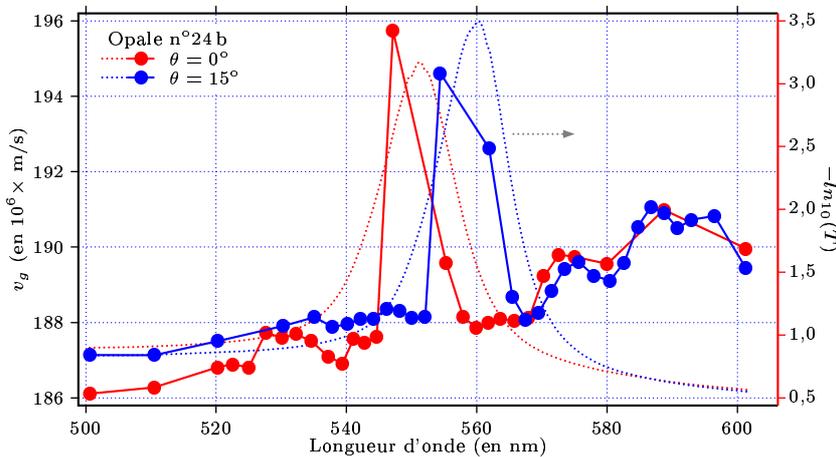


FIGURE 5.39 – Une mesure de vitesse de groupe résolue angulairement. v_g se décale dans le spectre et suit un comportement de type Bragg.

Nous allons vérifier ce point en regardant si v_g possède aussi une dépendance angulaire du même type. Si cela est vrai, le pic d'extinction peut s'assimiler à une sorte de « résonance de Bragg » (par analogie avec les résonances de type électronique). pour cela, des mesures de temps de vol ont été accomplies pour différents angles d'inclinaison de l'opale. Cependant le décalage transversal qu'introduit la lame qui est l'échantillon sur le trajet du faisceau-sonde limite la résolution angulaire des mesures de temps de vol. En effet, un angle de 20° provoque pour un échantillon de 1 mm d'épaisseur un déplacement d'environ $100 \mu\text{m}$. Ceci est suffisant pour induire des erreurs dans les mesures de temps de vol car les chemins optiques après l'échantillon ne sont plus comparables avec ceux des mesures de référence sans opale. Ce décalage est ensuite accentué par la lentille de focalisation sur le cristal de ZnS (v. montage de la figure 5.9 p. 93) mais aussi par le fait que la lame de résine qui enveloppe l'opale est légèrement prismatique. Donc pour des angles importants, la tache de focalisation de la sonde n'est plus parfaitement superposée sur celle de la pompe. Le rendement de l'absorption induite dans le ZnS est alors moins efficace. Pour remédier à cet inconvénient une solution consiste à défocaliser le faisceau-pompe. Par conséquent sa tache (estimée à $500 \mu\text{m}$) couvre largement la tache de focalisation du faisceau-sonde plus petite – car elle est parfaitement focalisée (diamètre de *waist* d'environ $150 \mu\text{m}$) – de sorte que malgré le déplacement du point de focalisation de la sonde sur le cristal de ZnS , les deux faisceaux

se recouvrent toujours. Ainsi, nous avons pu obtenir quelques mesures entre 0° et 15° d'angle d'inclinaison. Les résultats sont portés sur la figure 5.39 de la page précédente. v_g se déplace vers le bleu comme le fait le pic d'extinction avec l'angle d'incidence. Ce mécanisme « résonant à deux niveaux » associe donc le profil de vitesse de groupe à celui du pic d'extinction. Ainsi, la vitesse de groupe observée dans les opales peut être considérée comme la conséquence de processus de diffraction multiple entre les plans du « réseau cristallin ». Ces mesures expérimentales confirment que le ralentissement de la lumière en bord de bande par la localisation d'Anderson est mineur dans nos opales. Cela est le signe que le niveau de désordre y est relativement faible comme nous avons pu le constater par des méthodes de caractérisation microscopique et spectroscopique (cf. chap. 4 p. 61).

5.3.4 L'efficacité de diffraction du pic d'extinction de l'opale et sa vitesse de groupe

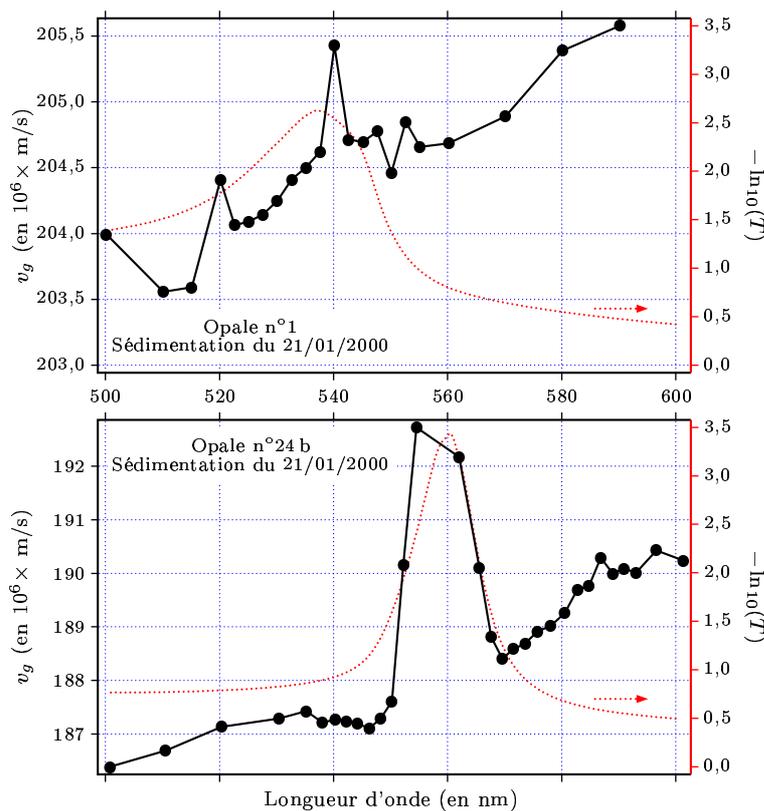


FIGURE 5.40 – L'effet de l'amplitude de l'efficacité de réfraction (en rouge) sur l'amplitude du profil des vitesses de groupe (en noir). Les cas d'une opale imprégnée de glycérol et d'eau en haut et en bas celui d'opale dans la résine sont reportés.

en résulte que l'efficacité de diffraction du pic d'extinction est moindre. Qu'advient-il de la vitesse de groupe? Étudier des opales imprégnées de liquide n'est pas aisé car la qualité optique est médiocre. De plus, le glycérol est très hydrophile de sorte qu'au cours du temps

Le rôle du mécanisme de diffraction sur le profil de vitesse de groupe de l'opale est confirmé par des mesures de temps de vol faites avec d'autres échantillons issues de la même cuve de décantation. En imprégnant ces opales de liquides d'indice de réfraction variable grâce à un mélange glycérol-eau (cf. chap. 2 p. 47 et références 190 et 231), il est envisageable d'étudier des opales ayant des pics d'extinction plus ou moins prononcés. L'indice de réfraction des pores est alors plus faible¹ que celui des pores remplis de résine époxy. Ceci confère aux opales un indice effectif plus petit (v. équation (4.6) chap. 4 p. 71). Il

1. On ne parle alors plus d'opale inverse mais d'opale à réseau direct. Cependant, même si l'obtention d'une « BIP-complète » n'est pas possible dans un réseau direct de type *cfc* ou *hcp* (cf. chap. 3 p. 51), le mécanisme interférentiel de Bragg reste bien sûr toujours valide notamment du point de vue propagatif.

le ratio glycérol-eau du liquide change et son indice de réfraction aussi. Il n'est donc pas possible d'utiliser ces échantillons sur de longues périodes, ce qui serait nécessaire pour améliorer le rapport signal sur bruit lorsque les signaux sont bruités. Cependant, les mesures obtenues indiquent que l'efficacité de diffraction des opales a une influence notable sur l'amplitude du profil de vitesse de groupe. Ceci plaide une fois de plus pour penser que l'opale se comporte à la manière d'un « système à deux niveaux photoniques ».

En conclusion, ces résultats ont été obtenus par la mise en œuvre d'un procédé expérimental appelé mesure du temps de vol. Il consiste à comparer le temps de parcours d'une impulsion lumineuse ultra-courte de référence avec une impulsion de mesure traversant une zone de l'opale. Pour le fenêtrage temporel, cette technique utilise un procédé de corrélation croisée par absorption à deux photons induite dans un cristal semiconducteur à grand *gap*: le *ZnS*. L'opération est renouvelée pour chaque paquet d'onde spectral sélectionné par un monochromateur. Les effets liés à la fonction de transfert de la chaîne de détection conduisent à réaliser des corrections spectrales des données. Il est également nécessaire de s'assurer que les effets propagatifs – notamment les effets de modulation de phase croisée – qui ont lieu dans le *ZnS* lors de l'absorption induite ne perturbe pas trop le processus instantané de corrélation. Au final, nous obtenons pour la première fois, la mesure directe de la dispersion de vitesse de groupe au proche voisinage du sommet d'un pic d'extinction d'opale inverse artificielle de silice. Le profil de v_g mesuré indique la présence d'une accélération au centre de bande comparable à celle que l'on observe avec des systèmes à deux niveaux électroniques par exemple. Nous avons donc montré que les opales se comportent, du point de vue propagatif, essentiellement à la manière de systèmes résonants à condition que le niveau de défauts du « réseau cristallin » soit assez faible. Dans ces conditions, les effets de localisation sont largement dominés par les effets propagatifs de diffraction multiple dans le pic d'extinction. Nous pouvons alors associer à « la résonance de Bragg » un profil de vitesse de groupe en appliquant la relation de causalité en utilisant un modèle de Kramers-Krönig.

La qualité spectrale de nos opales explique en partie la mise en évidence du profil causal de dispersion de vitesse de groupe. La largeur spectrale du pic d'extinction altère peu la résolution temporelle des impulsions lumineuses femtosecondes. Malgré une légère réduction de cette résolution, la mesure des retards de propagation des impulsions reste accessible compte tenu d'une efficacité de diffraction importante de l'opale. Cette dernière est caractérisée par l'amplitude du pic d'extinction. Les paramètres libres du modèle de Kramers-Krönig (amplitude et largeur de la distribution de $\chi'(\omega)$) correspondent à la largeur et à l'amplitude spectrales du pic d'extinction de l'opale. En général, nous sommes capables de trouver les paramètres qui permettent de valider de façon satisfaisante le profil de v_g . Par contre, la validation du spectre du pic d'extinction est parfois imparfaite. Il faut préciser que les spectres de transmission des opales sont altérés par la résolution des

dispositifs spectrométriques utilisés ce qui peut expliquer les décalages de l'interpolation des spectres. Cette relation de causalité ne peut expliquer à elle-seule nos résultats tout en demeurant néanmoins un modèle de qui reste acceptable. En effet, la présence d'un ralentissement provenant d'une localisation d'Anderson n'est pas à exclure dans nos opales malgré un faible niveau de défauts structurels. Ce ralentissement si faible soit-il peut accentuer le ralentissement de v_g aux bords du pic d'extinction. Il peut être à l'origine, pour une part, de l'atténuation de l'amplitude de l'accélération de v_g prédit par le modèle de Kramers-Krönig dans nos mesures. La mesure au centre de bande est très difficile à cause du faible nombre de photons transmis. C'est un obstacle que nous avons partiellement contourné grâce aux bonnes propriétés spectrales de nos opales et aux performances de notre chaîne de mesure. Au contraire, Yu.A. Vlasov et son équipe se sont trouvés dans des conditions plus défavorables que nous si on en juge par le spectre de leurs opales qu'ils présentent dans leur article [17]. Il nous est impossible de connaître la part précise de chacun de ces deux effets (la causalité et la localisation) dans le profil final de la dispersion de vitesse. Pour évaluer la contribution de la localisation, la mesure du profil de distribution angulaire du pic de diffraction est une excellente technique qui a déjà donné de bon résultats [229]. Nos résultats ne sont donc pas incohérents avec les connaissances admises à propos du profil de v_g au voisinage de la *stop-band* des matériaux photoniques.

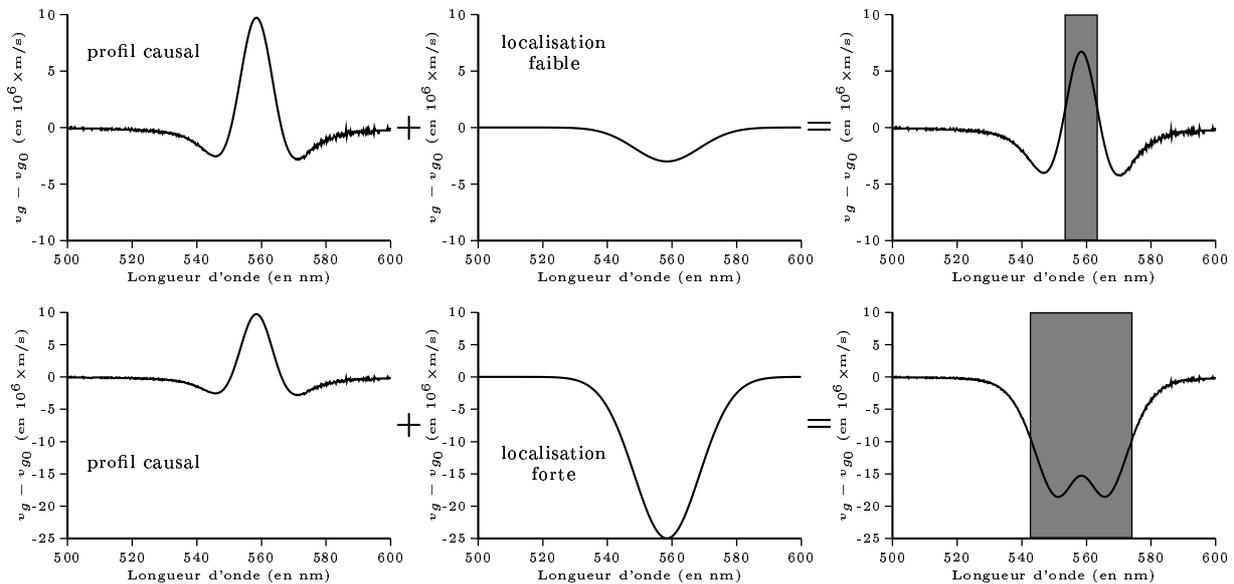


FIGURE 5.41 – Une illustration de la contribution des effets de causalité et de localisation. Ces derniers s'ajoutent pour donner le profil final de dispersion de vitesse de groupe (partie droite). En haut, le cas d'un processus de localisation dominé par le processus de causalité. En bas, la situation inverse. La difficulté principale est de connaître précisément la part de chacun de ces processus dans le profil final de v_g . En gris, a été portée la fenêtre de seuil de détection c'est-à-dire la gamme spectrale pour laquelle la détection est encore capable de mesurer les photons transmis par l'opale. Sa largeur est déterminée par la sensibilité de la détection (10^{-3} en moyenne pour notre système) et la transmittance de l'opale : c'est-à-dire l'efficacité de diffraction de son pic d'extinction ($10^{-2,5}$ pour l'échantillon n° 24b). Lorsque la localisation est faible, cette fenêtre est petite car en général le pic d'extinction est associée à une faible efficacité de diffraction. Au contraire lorsque la localisation est forte, la fenêtre est grande. Il faut donc trouver un compromis entre la sensibilité de la détection et le profil spectral de l'opale.

Notons que la règle qui associe une résonance (*i.e* un profil spectral donné) à un profil de vitesse de groupe par l'intermédiaire d'une relation causalité n'est pas systématique. Il existe en effet des systèmes qui présentent des retard négatifs de groupe sans pour autant révéler une variation d'amplitude spectrale en transmission ou en réflexion. Ces situations se rencontrent dans certaines conditions avec des interféromètres de type Gyres-Tournois ou de type Fabry-Pérot en réflexion totale frustrée [232]. Ces systèmes se comportent à la manière de « tunnels optiques ». La différence essentielle par rapport à leurs homologues, les opales (cf. définition du « tunnel optique » donnée dans l'introduction p. xv), tient à l'absence de variation d'amplitude transmise. En effet, la réflexion totale frustrée prend uniquement en compte l'angle de réflexion limite qui dépend des indices des matériaux [157]. Au contraire du cas électronique avec une barrière de potentiel, l'énergie des photons n'entre pas en jeu directement dans ce critère si l'indice de réfraction des matériaux n'est pas trop dispersif. Le chapitre qui suit étudie un cas analogue de cette barrière de potentiel en optique. Nous nous intéresserons à des propriétés nouvelles de transmission dans le cadre de l'effet tunnel transposées dans le domaine l'optique.

Chapitre 6

L'effet d'évaporation quantique

6.1 Introduction

DANS ce mémoire, nous avons donné une définition très large du « tunnel optique » (v. introduction p. xv). Nous venons de présenter des résultats expérimentaux de propagation dans un de ces systèmes : les matériaux photoniques et plus particulièrement les opales inverses de silice. La question de la « transmission-tunnel » de photons à travers de tels matériaux dans la région spectrale du pic d'extinction est encore un sujet actif d'étude [233, 234]. Nous allons poursuivre l'étude des effets de « transmission-tunnel » induits dans un dispositif optique analogue de la barrière de potentiel en mécanique quantique.

L'effet tunnel est un sujet de recherche très dynamique [2] notamment en ce qui concerne le temps de traversée d'un « tunnel » par une particule [1, 3–6]. F. Bardou et D. Boosé se sont consacrés à de nombreux travaux de recherche dans le cadre de l'effet tunnel. L'étude que nous allons présenter concerne une approche expérimentale de la transposition dans le domaine optique d'un effet nouveau récemment démontré par ces deux chercheurs [19]. Cet effet qu'ils appellent « évaporation quantique » a lieu sous certaines conditions que nous allons développer dans les paragraphes qui suivent.

6.2 L'ondes évanescentes et l'effet tunnel en optique

6.2.1 Quelques rappels historiques

Dans son ouvrage d'optique [235], Sir I. Newton relate une observation particulièrement intéressante à propos de figures d'interférence lumineuse observées à travers une lentille bi-convexe (un objectif) en contact sur sa partie courbe avec une lame de verre plane. Les figures d'interférence aperçues sont en fait des anneaux de frange d'égale épaisseur. Voici ce que Sir I. Newton écrit sur ses observations :

« *La tache noire centrale regardée obliquement augmentait aussi, mais fort peu. Ayant substitué des prismes aux objectifs, elle augmenta davantage, toutefois lors seulement qu'on regardait assez obliquement pour qu'il ne parût aucune couleur autour. Jamais elle n'était plus petite, que lorsque les rayons tombaient fort obliquement sur l'air intermédiaire; et à mesure que l'obliquité diminuait, elle allait en augmentant, jusqu'à ce que les anneaux colorés (des franges d'interférence) vinsent à paraître; (transmission totale) puis elle diminuait, mais par degrés moindre qu'elle n'avait augmenté. D'où il est évident que la transparence n'avait pas seulement lieu aux points de contact des verres, mais aux points contigus où ces verres étaient très peu séparés. (...) mais lorsqu'on la (la tache centrale) regardait obliquement, elle disparaissait tout à fait, réfléchissant la lumière comme les autres parties du verre. (réflexion totale) »*

Ce passage de *Optics* dans sa traduction réalisée par le révolutionnaire J.-P. Marat décrit parfaitement le phénomène de l'angle limite de réflexion et la notion d'évanescence de la lumière au delà de l'angle de réflexion totale (« *obliquité faible* »). Il s'agit de la première description de la transmission par effet tunnel de la lumière à travers une lame d'air (*i.e.* une « barrière optique » ou plus précisément un « puits d'indice de réfraction ») pour peu que cette dernière soit assez fine devant la longueur d'onde. Ces conditions expérimentales sont appelées de nos jours réflexion totale frustrée.

6.2.2 La réflexion totale frustrée

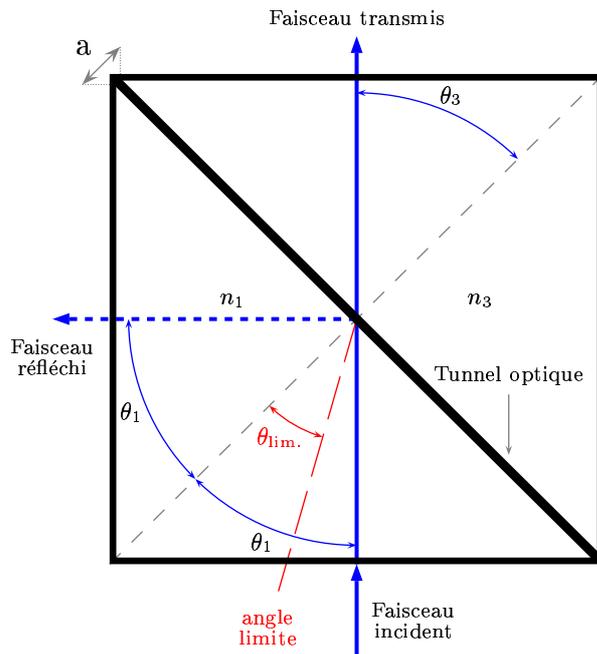


FIGURE 6.1 – Un schéma d'un « tunnel optique » constitué d'un bi-prisme de Newton. Les deux prismes sont séparés par une lame d'air d'épaisseur a .

onde évanescente non-propagative décroît de façon exponentielle dans cette lame d'air de sorte que si son épaisseur a est suffisamment petite devant la longueur d'onde de la lumière, une partie de cette onde se couple dans le second prisme et peut s'y propager. Dans cette situation de réflexion totale frustrée, une partie du faisceau est réfléchi et son complémentaire est transmis à travers la lame d'air.

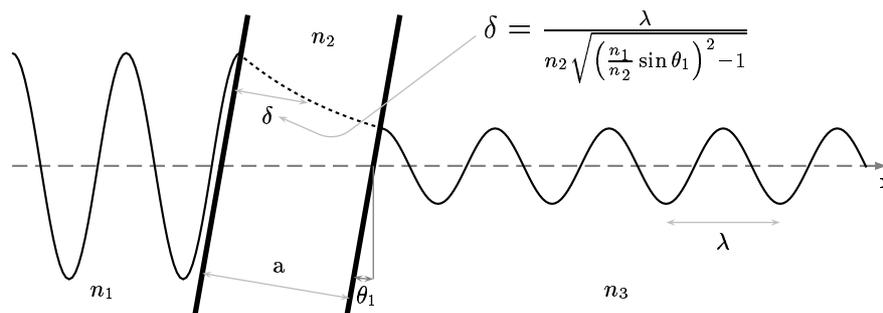


FIGURE 6.2 – Une illustration de la « transmission-tunnel » d'une onde électromagnétique. L'onde est évanescente dans la lame d'air d'indice n_2 inférieur à ceux des verres n_1 et n_3 .

Comme l'indiquait Sir I. Newton, une méthode simple pour disposer d'un « tunnel optique » [14] consiste à utiliser deux prismes à angle droit dont on rapproche les hypoténuses. Une fine lame d'air s'introduit dans entre les deux prismes du fait de la planéité imparfaite. On définit alors l'angle de réflexion limite [16] par :

$$\theta_l = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (6.1)$$

où n_1 et n_2 sont respectivement l'indice de réfraction du premier prisme traversé et l'indice de la lame d'air. Pour un angle d'incidence supérieur à θ_l , le faisceau qui se propage à travers le premier prisme est en réflexion totale sur la lame d'air. Une

Il s'agit d'une véritable analogie avec l'effet tunnel en mécanique quantique [7]. La principale différence par rapport à son homologue électronique est qu'il est projeté à deux dimensions. Cela tient principalement au fait que les équations de propagation de Maxwell des ondes électromagnétiques sont vectorielles alors que l'équation de Schrödinger – équation fondamentale de la mécanique quantique – est scalaire (v. chap. 3 p. 51). Pour une longueur d'onde donnée λ_0 , les conditions de l'effet tunnel dépendent uniquement de l'angle θ sous lequel se présente le faisceau lumineux incident face à la « barrière

optique » pour peu que le verre qui constitue le bi-prisme soit peu dispersif (*i.e.* $n_1(\lambda)$ doit être pratiquement constant sur la plage de longueurs d'onde utilisées).

En mécanique quantique, le calcul des « coefficients-tunnels », c'est-à-dire les coefficients de réflexion R_e et de transmission T_e d'un paquet d'électrons de masse m_e d'énergie ϵ traversant une barrière de potentiel est assez simple. On détermine les états stationnaires du système (*i.e.* R_e et T_e) connaissant la hauteur U_0 de cette barrière (la condition de l'effet tunnel impose que $\epsilon < U_0$) en tenant compte de la continuité des fonctions d'onde réfléchies, évanescentes et transmises au passage de chaque zone délimitée par la barrière. Les calculs [7] aboutissent aux expressions ci-dessous :

$$T_e = \frac{4 \left(\frac{k}{\kappa}\right)^2}{\left[\left(\frac{k}{\kappa}\right)^2 + 1\right]^2 \sinh^2(\kappa a) + 4 \left(\frac{k}{\kappa}\right)^2} \quad (6.2)$$

$$R_e = \frac{\left[\left(\frac{k}{\kappa}\right) + 1\right]^2 \sinh^2\left(\frac{k}{\kappa}\right)}{\left[\left(\frac{k}{\kappa}\right)^2 + 1\right]^2 \sinh^2(\kappa a) + 4 \left(\frac{k}{\kappa}\right)^2} \quad (6.3)$$

$$\text{où : } \begin{cases} \frac{k}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon}{U_0 - \epsilon}}, \\ \kappa = \frac{\sqrt{2m_e(U_0 - \epsilon)}}{\hbar} \text{ et} \\ \text{et } \hbar = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s.} \end{cases}$$

En optique le calcul des « coefficients-tunnels » est un peu plus compliqué bien que la démarche soit sensiblement identique [8]. D'après les relations de passage à l'interface de la lame d'air (v. chap. 1 p. 1), la continuité de la composante tangentielle du champ électrique \vec{E} (*i.e.* la relation de Maxwell-Faraday) et de la composante normale du champ magnétique \vec{B} (*i.e.* la loi de conservation du flux magnétique) doit être vérifiée [16]. Sachant que les champs des ondes planes \vec{E} et \vec{B} constituent avec le vecteur d'onde un trièdre direct, nous avons :

$$\vec{B} = \frac{\vec{k} \times \vec{E}}{\omega} \quad (6.4)$$

où \vec{k} est le vecteur d'onde et ω la pulsation optique.

Nous pouvons alors extraire les coefficients de réflexion R et de transmission T du « tunnel optique » pour chaque état de polarisation et pour tout angle d'incidence θ_1 dans le premier prisme. En utilisant les lois de Fresnel, nous constatons que la valeur de θ_1 par rapport à l'angle limite de réflexion totale θ_l détermine les différents régimes de transmission à travers le bi-prisme. Pour $\theta_1 < \theta_l$, nous sommes en « régime résonant ». La lame d'air se comporte à la manière d'un interféromètre de Fabry-Pérot. Pour $\theta_1 > \theta_l$, le régime est le « régime-tunnel ». Une onde évanescente réside dans la lame d'air. Les « coefficients-tunnels » pour une polarisation P – celle de nos conditions expérimentales

– deviennent dans le cas général d'un bi-prisme avec des milieux d'indices différents (n_1 , n_2 , n_3 respectivement pour le premier prisme, la lame d'air et le second prisme) :

$$T_{\parallel} = \frac{4 \frac{n_2^2 \cos \theta_1 \cos \theta_3}{n_1 n_3 \xi^2}}{\left[\left(\frac{n_2^2 \cos \theta_1 \cos \theta_3}{n_1 n_3 \xi^2} + 1 \right)^2 + \left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} - \frac{n_2 \cos \theta_3}{n_3 \xi} \right)^2 \right]^2 \sinh^2(k_0 n_2 \xi a) + \left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} + \frac{n_2 \cos \theta_3}{n_3 \xi} \right)^2} \quad (6.5)$$

$$R_{\parallel} = \frac{\left[\left(\frac{n_2^2 \cos \theta_1 \cos \theta_3}{n_1 n_3 \xi^2} + 1 \right)^2 + \left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} - \frac{n_2 \cos \theta_3}{n_3 \xi} \right)^2 \right]^2 \sinh^2(k_0 n_2 \xi a) + \left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} - \frac{n_2 \cos \theta_3}{n_3 \xi} \right)^2}{\left[\left(\frac{n_2^2 \cos \theta_1 \cos \theta_3}{n_1 n_3 \xi^2} + 1 \right)^2 + \left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} - \frac{n_2 \cos \theta_3}{n_3 \xi} \right)^2 \right]^2 \sinh^2(k_0 n_2 \xi a) + \left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} + \frac{n_2 \cos \theta_3}{n_3 \xi} \right)^2} \quad (6.6)$$

$$\text{où : } \begin{cases} \xi = \sqrt{\left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1 \right)^2 - 1}, \\ k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} \text{ est le vecteur d'onde et } \lambda_0 \text{ la longueur d'onde dans le vide,} \\ \theta_3 = \arcsin \left(\frac{n_1}{n_3} \sin \theta_1 \right) \text{ est l'angle de réfraction dans le second prisme et} \\ \theta_1 \text{ est l'angle d'incidence dans le premier prisme.} \end{cases}$$

Lorsque les deux prismes sont identiques $n_3 = n_1$ et $\theta_3 = \theta_1$, les équations (6.5) et (6.6) (valables pour $\theta_1 > \theta_i$) ont une expression similaire à celle des équations (6.2) et (6.3) de la page précédente :

$$T_{\parallel} = \frac{4 \left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} \right)^2}{\left[\left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} \right)^2 + 1 \right]^2 \sinh^2(k_0 n_2 \xi a) + \left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} \right)^2} \quad (6.7)$$

$$R_{\parallel} = \frac{\left[\left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} \right)^2 + 1 \right]^2 \sinh^2(k_0 n_2 \xi a)}{\left[\left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} \right)^2 + 1 \right]^2 \sinh^2(k_0 n_2 \xi a) + \left(\frac{n_2 \cos \theta_1}{n_1 \xi} \right)^2} \quad (6.8)$$

À partir du jeu d'équations (6.7) et (6.8), nous pouvons vérifier l'analogie [7] entre l'aspect optique de l'effet tunnel et son aspect électronique (cf. équations (6.2) et (6.3) p. 136). Les substitutions à faire dans les équations (6.2) et (6.3) sont alors :

– pour la quantité de mouvement de la particule (un électron par exemple) :

$$\frac{\sqrt{2m_e \epsilon}}{\hbar} \equiv k_0 \frac{n_2^2}{n_1} \cos \theta_1 \quad (6.9)$$

– la quantité de mouvement équivalente due à la barrière :

$$\frac{\sqrt{2m_e U_0}}{\hbar} \equiv k_0 \sqrt{\left(\frac{n_2^2}{n_1} \cos \theta_1 \right)^2 + (n_1 \sin \theta_1)^2 - n_2^2} \quad (6.10)$$

Nous venons de voir que les « coefficients-tunnels » optiques R et T dépendent de l'état de polarisation (pour la polarisation S il faut substituer dans les équations (6.5) et (6.6) de la page précédente, $\frac{n_2^2}{n_1 n_3}$ par $\frac{n_1 n_3}{n_2^2}$, $\frac{n_2}{n_1}$ par $\frac{n_1}{n_2}$ et $\frac{n_2}{n_3}$ par $\frac{n_3}{n_2}$). Ils dépendent aussi de l'épaisseur a du « tunnel » et surtout de l'angle d'incidence θ_1 . Intéressons-nous plus en détail près au coefficient de transmission. Voyons comment l'indice n_1 du premier prisme influence cette transmission. Imaginons que le matériau du premier prisme possède un indice non-linéaire important n_1^{nl} . Nous supposons que n_1^{nl} est positif ce qui est le cas dans la plupart des verres pour les longueurs d'onde dans le rouge [224]. Nous pouvons alors écrire l'expression habituelle de l'indice de Kerr :

$$n_1 = n_1^0 + n_1^{nl} \times I \quad (6.11)$$

où I est l'intensité de l'onde incidente. Ainsi en injectant cette relation (6.11) dans l'expression (6.7) (v. page précédente), nous pouvons étudier la dépendance de la transmission $T_{||}$ à travers le « tunnel optique » en fonction de l'intensité incidente dans le cadre d'un effet Kerr.

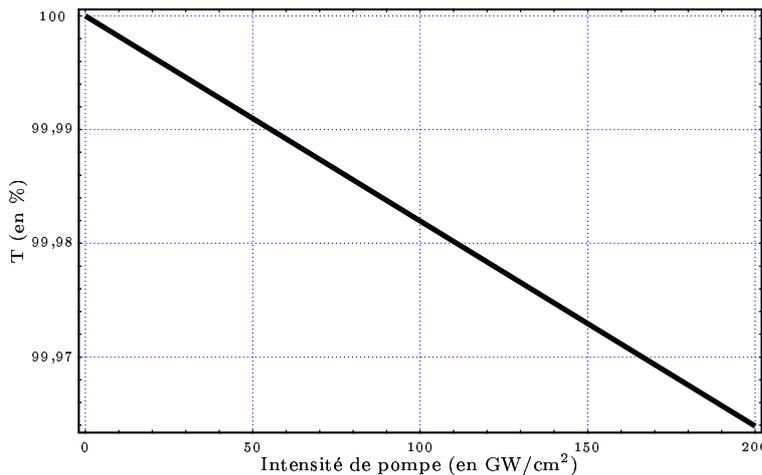


FIGURE 6.3 – La variation par effet Kerr de la transmission du « tunnel » prédite à l'aide de l'équation (6.7) de la page 137 et de l'équation (6.11) ci-dessus.

La figure 6.3 traduit la variation de « transmission-tunnel » induite par effet Kerr dans le premier prisme. À faible couplage (*i.e.* pour a grand soit $T_{||}$ petit), si l'on veut observer des variations induites de la transmission supérieures à 1 %, l'intensité de l'onde incidente doit être de l'ordre de 4 TW/cm². Cette valeur est largement inaccessible à notre « chaîne-laser » et à la tenue au flux des matériaux.

La gamme d'intensité que nous atteignons communément est d'environ 20 GW/cm² en focalisant à l'aide d'une lentille de 100 mm sur une surface de 100 μm² environ. Voyons à présent dans quelles mesures l'intensité peut modifier les conditions du « régime-tunnel » en optique. Ces dernières sont résumées dans l'expression (6.1) de l'angle limite θ_l à la page 135. En effet, cette équation couplée avec la relation (6.11) montre que l'angle limite de réflexion varie avec de l'intensité I du champ incident. Si n_1^{nl} est positif (avec $n_1^{nl} \approx 2,2 \cdot 10^{-5}$ cm²/GW pour la silice fondue à 800 nm [224]), n_1 augmente avec I . Par conséquent θ_l diminue avec I . À faible intensité l'angle limite à 620 nm pour un bi-prisme en silice vaut environ 43,2°. Dans le montage expérimental que nous avons utilisé, nous nous sommes arrangés pour que le faisceau incident se réfléchisse sur la « barrière optique » avec un angle θ_1 d'au moins 45° par rapport à la normale au dioptre (cf. fig. 6.1 p. 135). De plus à forte intensité, θ_l diminue de sorte qu'avec une incidence égale à 45°, nous nous

éloignons de plus en plus du « régime résonant » (car n_1^{nl} est positif). Nous restons donc toujours en condition de réflexion totale.

En conclusion, les possibilités d'utilisation du laser CPM amplifié ne permettent pas de modifier de façon notable les conditions de « transmission-tunnel ». Notons que des expériences [236] ont montré une augmentation de la transmission à travers un « tunnel optique » d'une fraction d'un faisceau gaussien de forte intensité. Pour cela, la lame d'air est remplacée par une lame de liquide d'indice de réfraction linéaire légèrement inférieur à celui du verre des prismes et dont l'indice non-linéaire est fortement positif. Le saut du « régime-tunnel » (*i.e* $\theta_1 > \theta_t$) vers le « régime résonant » (*i.e* $\theta_1 < \theta_t$) sous l'effet de l'indice non-linéaire est improbable dans notre cas, nos conditions expérimentales étant très éloignées de celles décrites dans la référence 236.

6.2.3 L'effet Goos-Hänchen

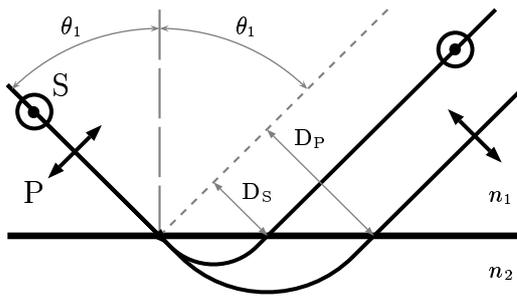


FIGURE 6.4 – Une illustration des décalages transversaux en réflexion totale dus à l'effet Goos-Hänchen. Le décalage est plus important en polarisation P qu'en polarisation S. D'après la référence 236.

À cause de l'émergence d'une onde évanescente, en réflexion totale, le faisceau incident est réfléchi avec un décalage transversal par rapport à la réflexion spéculaire (cf. fig. 6.4). Cet effet est appelé effet Goos-Hänchen. Il est très sensible à l'état de polarisation de la lumière. Ce décalage est plus important en polarisation P qu'en polarisation S comme l'indiquent les formules d'Artmann [236] ci-dessous et la figure 6.4 ci-contre :

$$D_S = \frac{\lambda_0}{\pi} \frac{1}{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2}} \quad (6.12)$$

$$D_P = \frac{D_S}{\left[\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2 + 1 \right] \sin^2 \theta_1 - 1} \quad (6.13)$$

Il fut étudié en 1947 théoriquement et expérimentale par F. von Goos et H. Hänchen en mesurant le décalage après une trentaine de réflexions le long d'un prisme [237, 238]. Ce travail fut repris par Ch. Himbert en polarisation circulaire [239–242]. Plusieurs études ont été menées par la suite sur l'influence de la présence d'un milieu d'indice non-linéaire dans le « tunnel » sur les décalages de la réflexion [236]. D'autres études ont porté sur les conséquences temporelles de ce décalage à travers un « tunnel optique » [14, 243]. En l'instar de la réflexion totale, l'onde évanescente est responsable d'un décalage transversal du faisceau transmis à travers le « tunnel optique » [244]. Les résultats obtenus par E. Émile sur l'effet Goos-Hänchen non-linéaire dans une cavité d'un laser à argon nécessitent d'utiliser des milieux fortement non-linéaires ($n_1^{nl} \approx -2,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{GW}$). La

lame d'air qui constitue le « tunnel » de notre système est un milieu linéaire pour les gammes d'intensités que nous avons utilisées. Ainsi les décalages transversaux observés dans l'effet Goos-Hänchen non-linéaire peuvent être négligés avec notre dispositif.

6.3 L'effet d'évaporation quantique

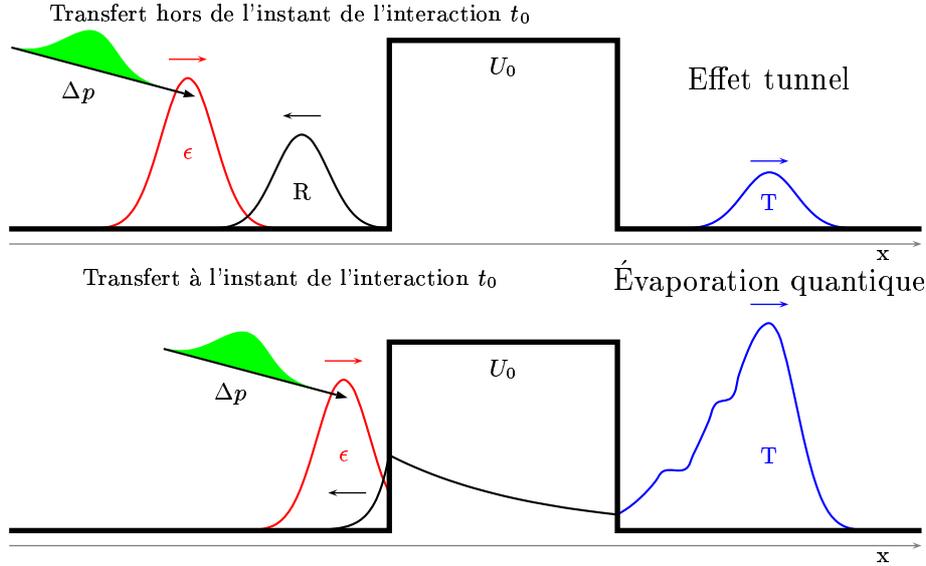


FIGURE 6.5 – Illustration de l'évaporation quantique. Si un faible transfert de moment a lieu hors de l'instant de la réflexion (figure du haut), l'effet tunnel suffit pour décrire l'onde transmise. Si ce transfert se produit à l'instant de la réflexion (figure du bas), une forte augmentation de la transmission se produit quelle que soit le signe du transfert.

Récemment des travaux théoriques effectués par F. Bardou et D. Boosé [19] ont démontré l'existence d'un nouvel effet de « transmission-tunnel ». Cet effet, appelé « évaporation quantique », a été prédit dans le cadre de la transmission par effet tunnel d'un électron à travers une barrière de potentiel à une dimension. Prenons un paquet d'onde électronique d'énergie ϵ se propageant vers une barrière de potentiel de hauteur U_0 et de largeur a dont la probabilité de transmission est donnée par l'équation (6.2) à la page 136. Supposons qu'une **petite quantité de mouvement** $q = \frac{\sqrt{2m_e \epsilon \Delta p}}{\hbar}$ est transférée au paquet d'onde électronique de sorte que son énergie totale $\epsilon_t = \epsilon + \epsilon_{\Delta p}$ reste toujours inférieure à la hauteur de la barrière ($\epsilon_t \ll U_0$). La fonction d'onde transmise est obtenue par une combinaison linéaire des états propres liés au paquet d'onde lui-même et à la quantité de mouvement transférée. Ainsi la probabilité de transmission du paquet d'onde à travers le « tunnel » devient :

$$T_e = \frac{4 \left(\frac{k_t}{\kappa_t} \right)^2}{\left[\left(\frac{k_t}{\kappa_t} \right)^2 + 1 \right]^2 \sinh^2(\kappa_t a) + 4 \left(\frac{k_t}{\kappa_t} \right)^2} \quad (6.14)$$

où $\frac{k_t}{\kappa_t} = \sqrt{\frac{\epsilon + \epsilon_{\Delta p}}{U_0 - \epsilon - \epsilon_{\Delta p}}}$ et $\kappa_t = \frac{\sqrt{2m_e(U_0 - \epsilon - \epsilon_{\Delta p})}}{\hbar}$.

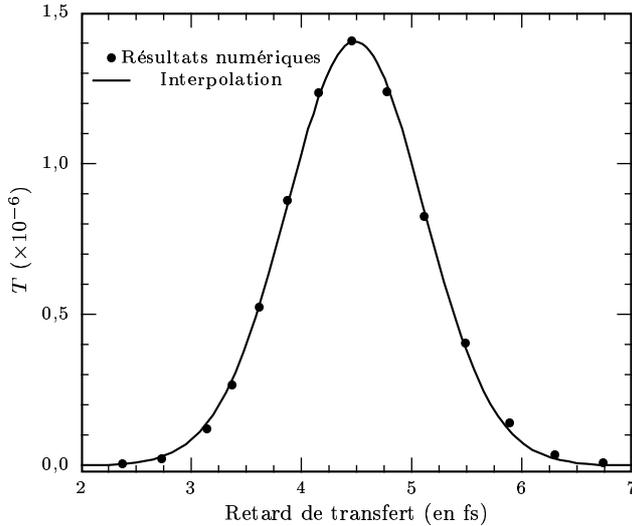


FIGURE 6.6 – Le calcul de l'amplitude de l'augmentation de la transmission par évaporation quantique en fonction du retard du transfert de moment au voisinage de l'instant de la réflexion. D'après 19.

Un raisonnement identique peut s'appliquer aux états propres de la réflexion. Cependant F. Bardou et D. Boosé ont démontré que ce résultat dépend de l'instant du transfert de la quantité de mouvement au paquet d'onde. Si ce transfert se réalise à l'instant t_0 de la réflexion du paquet d'onde sur la barrière, la probabilité de transmission est **drastiquement accrue** par rapport à la transmission obtenue avec le même transfert qui serait accompli loin de l'instant de la réflexion (cf. fig. 6.6 ci-contre). Dans le cas d'un transfert à l'instant t_0 , le caractère stationnaire des états propres qui décrivent les solutions de l'ensemble du système (*i.e.* le « tunnel », le paquet d'onde et la quantité de mouvement) est brisé. Les solutions de l'équation de Schrödinger sont alors constituées d'une base complète d'états obtenue par combinaison linéaire d'états stationnaires et d'états liés au transfert Δp . Les états d'énergie ϵ_i inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel (*i.e.* $\epsilon_i + \epsilon_{\Delta p} < U_0$) restent non-dégénérés : ils demeurent non-propagatifs dans le « tunnel ». Leurs fonctions d'onde conservent après la transmission le même profil que le profil de l'état initial. Par contre, les états d'énergie supérieure à la hauteur de la barrière (*i.e.* $\epsilon_i + \epsilon_{\Delta p} > U_0$) sont doublement dégénérés. Leurs fonctions d'onde prennent alors un caractère propagatif et perdent également leur profil initial après transmission. Les valeurs propres de l'ensemble des états transmis (*i.e.* les amplitudes de probabilité de transmission) s'expriment sous la forme de fonctions qui décroissent de façon algébrique selon le paramètre suivant $\frac{\sqrt{2m_e}(\epsilon_i + \epsilon_t)}{\hbar}$. Au contraire lorsque le transfert se fait loin de l'instant t_0 de la réflexion, la décroissance des amplitudes de probabilité des états non-dégénérés obéit aux coefficients de l'effet tunnel. Cette décroissance est exponentielle dont l'argument est égal à : $\frac{\sqrt{2m_e}(U_0 - \epsilon_i + \epsilon_t)}{\hbar}$.

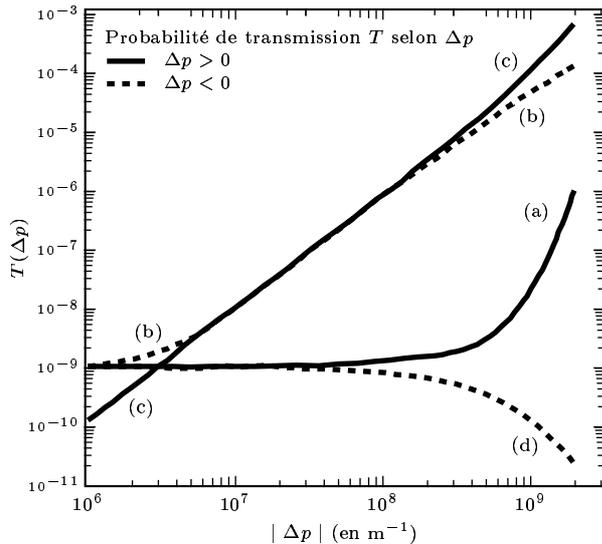


FIGURE 6.7 – Courbes (b) et (c) : variation de la transmission par évaporation quantique selon l'amplitude du transfert de quantité de mouvement Δp à l'instant de la réflexion. (a) et (d) : même chose pour l'effet tunnel avec un transfert loin de t_0 . Les courbes (a) et (b) sont obtenues pour $\Delta p > 0$ et les courbes (c) et (d) pour $\Delta p < 0$. L'évaporation quantique ne dépend pas du signe de Δp .

D'après la référence 19.

valeurs de Δp , la probabilité de transmission est proportionnelle au carré de la quantité de mouvement (soit $T(\Delta p) \propto \Delta p^2$) [19]. Pour observer cet effet nouveau, il s'agit de travailler dans des conditions telles que la quadraticité de l'augmentation de la transmission qui en résulte domine les éventuels effets de diminution de transmission qui pourraient la masquer. C'est-à-dire qu'en pratique, il faut travailler à très faible transfert de quantité de mouvement comme nous auront l'occasion de la voir. Un autre trait caractéristique de l'évaporation est **son invariance par rapport au signe de Δp** .

En résumé, quels sont les points principaux de l'évaporation quantique ?

- Une **augmentation** de la probabilité de « transmission-tunnel » à travers une barrière de potentiel.
- Cette augmentation a lieu lorsqu'une **quantité de mouvement** est **transférée à l'instant de la réflexion**.
- Il n'est pas nécessaire que les valeurs de la quantité de mouvement soient grandes pour que l'effet se produise.
- L'effet est **insensible au signe du transfert**.

Deux autres points sont à préciser. Premièrement, les auteurs de ce travail soulignent qu'un transfert d'une quantité de mouvement est équivalent à un **déplacement cinétique de la barrière de potentiel**. Ceci est une conséquence de l'invariance de l'équation de Schrödinger par transformation galiléenne¹. Cette invariance a une implication pra-

1. Voir également les références « encyclopédiques » de L.D. Landau.

Puisque la décroissance des amplitudes de probabilité de transmission est moins lente pour le cas de l'évaporation quantique que pour le cas de l'effet tunnel seul, on observe une augmentation de la probabilité de transmission pour l'évaporation quantique par rapport à l'effet tunnel. On peut constater que l'effet d'évaporation quantique est particulièrement important pour les **petites valeurs** de Δp (cf. fig. 6.7 ci-contre). Cela est la conséquence de la multiplication des fonctions d'onde du paquet d'onde initial par un facteur $\exp(-i\Delta p x)$ qui brise la stationnarité des états du paquet d'onde même pour de faibles valeurs de Δp . L'évaporation quantique reste valable tant que les conditions de l'effet tunnel sont respectées. Ainsi pour des petites

tique importante dans le cas des photons. Deuxièmement, l'évaporation quantique est très sensible au profil spatial de la barrière. En particulier, si le profil de la barrière est « doux », l'effet diminue sensiblement. Pour pouvoir l'observer, il faut s'assurer que la longueur d'onde de de Broglie est suffisamment grande devant la « montée » du profil de la barrière. Signalons enfin que l'évaporation quantique se distingue d'une augmentation de transmission due à l'effet d'incertitude de Heisenberg, lequel peut engendrer une dispersion d'énergie en créant des états « au-dessus » de la barrière. En effet, le principe d'incertitude aurait les mêmes effets sur la distributions énergétiques des états quel que soit l'instant du transfert de la quantité de mouvement au paquet d'onde. Le principe d'incertitude d'Heisenberg – à l'image de la relation de Fourier dont il découle ou à l'image de la relation de causalité (v. chap. 5 p. 124) – s'applique effectivement sur tout l'espace, c'est-à-dire dans notre cas à l'ensemble du système constitué du trio paquet d'onde initial, quantité de mouvement transférée et barrière. Quant à l'évaporation quantique, elle est conditionnée par l'instant du transfert seul.

6.3.1 L'analogie avec l'optique

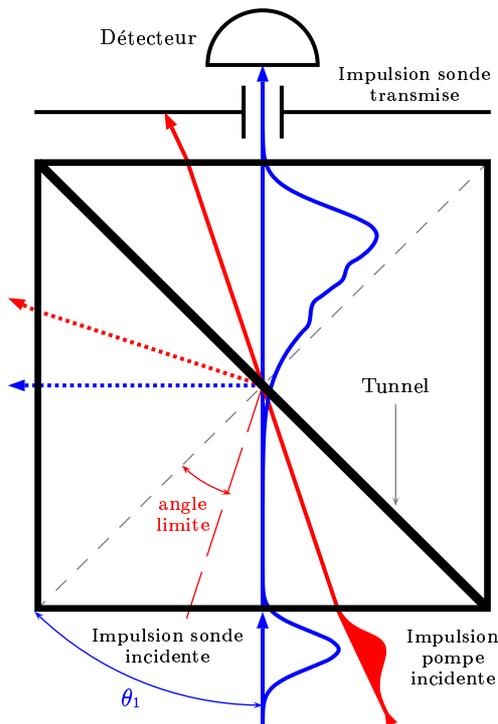


FIGURE 6.8 – Le principe de l'évaporation quantique dans un « tunnel optique ».

À la lumière de ces résultats théoriques et de l'analogie entre l'équation de Schrödinger et les équations de Maxwell [1, 7], nous avons effectué une transposition expérimentale de l'effet d'évaporation quantique en optique. Le « système-tunnel » est constitué d'un bi-prisme de Newton utilisé en réflexion totale frustrée (cf. partie précédente 6.2 p. 134). La principale difficulté de la transposition en optique de l'évaporation quantique réside dans la technique de transfert de moment. La section efficace d'interaction des photons étant très faible pour les fréquences du visible², le transfert de moment doit s'effectuer par une méthode indirecte. Le transfert cinétique que nous avons évoqué précédemment représente une bonne solution. L'effet Kerr est utilisé afin de simuler ce type de transfert de moment.

2. De l'ordre de 10^{-65} cm² dans le visible d'après la théorie de l'électrodynamique quantique de la diffusion élastique photon-photon. À l'aide d'effets n'étant pas issus de la théorie de l'électrodynamique quantique, l'équipe de D. Bernard a obtenu une limite supérieure de la section efficace égale 10^{-39} cm² à 604 nm (expériences en cours avec le LULI du Laboratoire d'Optique Appliquée à Orsay).

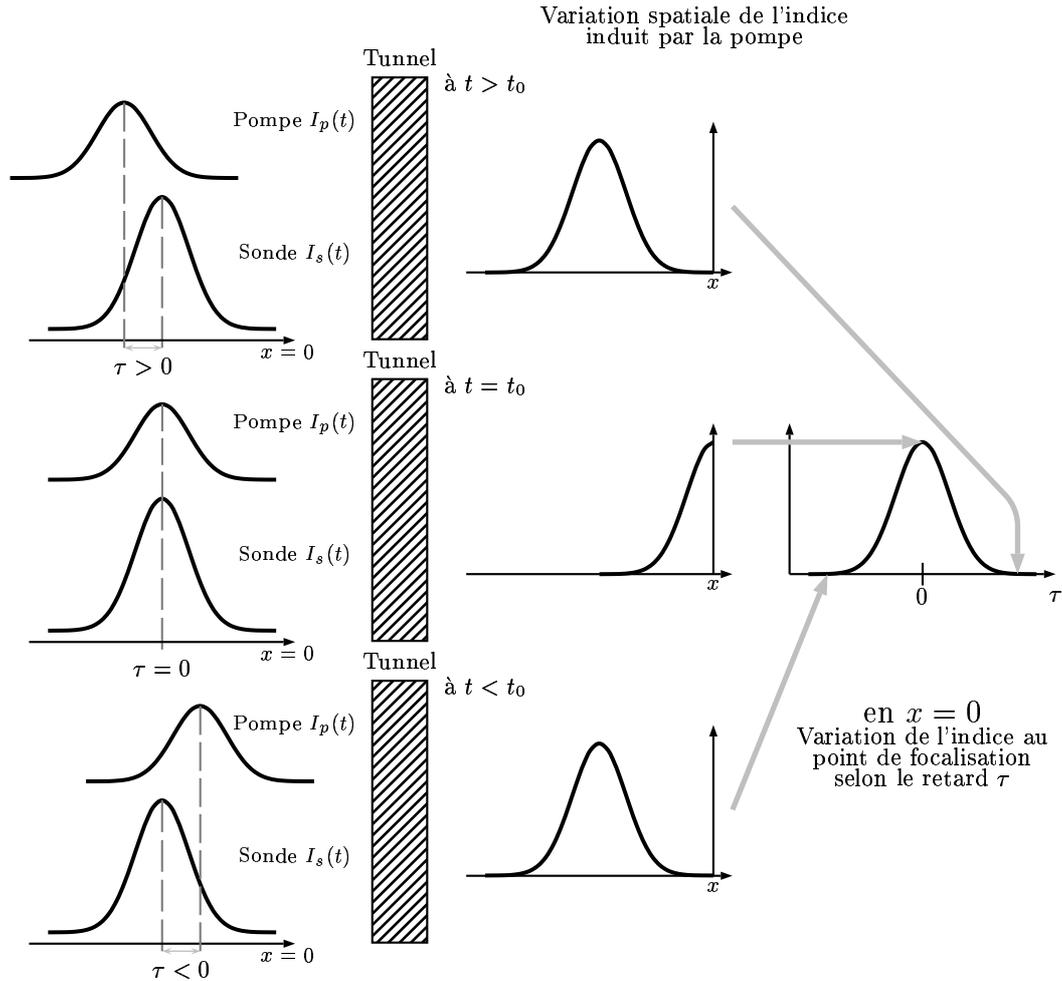


FIGURE 6.9 – Illustration du transfert cinétique de moment par effet Kerr. On s'arrange pour que l'instant de la réflexion t_0 de la sonde sur la barrière coïncide avec la superposition temporelle des deux impulsions ($\tau = 0 = t_0$). Dans ces conditions, la variation de l'indice induite par la pompe au voisinage de la barrière suit le profil de corrélation temporelle des deux impulsions. Par conséquent, au fur et à mesure que le retard τ diminue et que la sonde (et la pompe) se rapproche(nt) de l'instant t_0 de la réflexion, le chemin optique au voisinage de la barrière augmente de sorte que la barrière semble s'éloigner. Au contraire, lorsque τ augmente et que la sonde (et la pompe) s'éloigne(nt) de l'instant t_0 , le chemin optique diminue : la barrière semble se rapprocher.

En effet, en considérant les variations des chemins optiques induites par la propagation d'une impulsion lumineuse (la pompe), il est possible de simuler le déplacement relatif du « tunnel optique ». Ainsi avec un matériau d'indice non-linéaire positif, au cours de sa propagation, le front avant d'une impulsion lumineuse focalisée sur le dioptre délimitant le « tunnel optique » fait augmenter localement le chemin optique. Puis après avoir atteint un maximum, le chemin optique diminue au fur et à mesure du passage du front arrière de l'impulsion-pompe. Une impulsion (la sonde) qui traverse la zone affectée par la pompe (au voisinage de la barrière) parcourt une distance optique qui augmente puis diminue (cf. fig. 6.9). Cette situation se produit lorsque un retard est introduit entre les deux impulsions. Lorsque ce retard diminue, le maximum de la variation du chemin optique a lieu de plus en plus près du point de focalisation de la pompe, c'est-à-dire de la barrière. À retard nul, le chemin optique de la sonde augmente de plus en plus pour atteindre son maximum sur le dioptre de la barrière. Ainsi en fonction du retard, dans le référentiel de la sonde, tout

ce passe comme si la barrière s'éloignait puis se rapprochait. Il est important de signaler que la précision de la focalisation sur la barrière et de la superposition transversale (mais aussi longitudinale) des deux faisceaux rend cette méthode de transfert cinétique très délicate à appliquer. De plus, il ne faut pas oublier que le profil spatial des deux faisceaux est en général gaussien ce qui complique les choses en bordure de leur *waist*. En effet, si la superposition transversale est partielle, l'amplitude de l'effet Kerr est moins importante. Le transfert de moment est donc moins efficace. Si la superposition longitudinale se fait loin de la barrière, tout ce passe comme si le transfert de moment se faisait avant ou après le « tunnel ». Nous allons voir que ces problèmes d'alignement ont des conséquences particulières sur les mesures de transmission.

6.3.2 Le dispositif expérimental

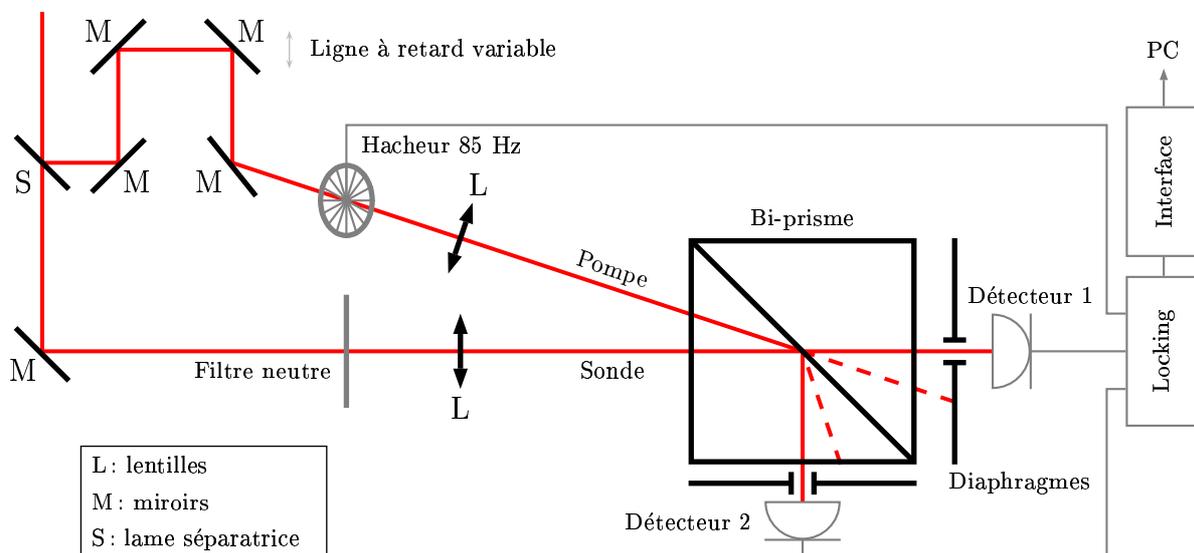


FIGURE 6.10 – Schéma de la chaîne expérimentale pour l'observation de l'évaporation quantique.

Le dispositif expérimental du versant optique de l'évaporation quantique est une adaptation d'une expérience pompe–sonde résolue en temps. Le retard entre les deux impulsions permet de contrôler à la fois le processus de transfert de moment et l'instant auquel il se produit par rapport à l'instant de la réflexion de la sonde. De plus ce transfert cinétique permet d'explorer l'invariance du signe du transfert dans l'évaporation quantique. En effet, nous avons vu que le processus de type effet Kerr (cf. fig. 6.9 p. 144) induit par l'impulsion-pompe mime un éloignement puis un rapprochement du « tunnel » dans le référentiel de la sonde. Les mesures effectuées sont des variations résolues en temps de la transmission de l'impulsion-sonde. Différentes gammes d'intensité de la pompe sont explorées afin de déterminer la gamme de l'amplitude de transfert par l'intermédiaire de la variation par effet Kerr de l'indice qui donne lieu à l'évaporation quantique. En effet, l'intensité de la pompe « commande » en quelque sorte l'amplitude du transfert de moment. Le faisceau-pompe est en incidente plus rasante encore que le faisceau-sonde. La barrière

est suffisamment large (la transmission reste de l'ordre de 1 % en régime non impulsionnel mesurée en continu avec un laser à hélium–néon) afin de coupler le moins d'énergie possible dans le second prisme. Ainsi la partie de l'impulsion-sonde qui est transmise est affectée au minimum par la fraction de l'impulsion-pompe transmise.

Le protocole expérimental

Le protocole expérimental se déroule ainsi :

- à forte intensité de la pompe, nous mesurons en transmission l'absorption non-linéaire induite de la sonde se réfléchissant sur la barrière afin de déterminer la coïncidence temporelle (*i.e.* $t_0 = \tau$: voir la légende de la figure 6.9 de la page 144) entre les deux impulsions ;
- puis à intensité décroissante de la pompe, nous mesurons les variations induites de la transmission de la sonde résolue temporellement au voisinage de la réflexion sur la barrière.

Nous recherchons des augmentations de la transmission pour de faibles intensités de la pompe (*i.e.* pour de petits transferts de moment) caractéristiques de l'évaporation quantique. Ceci nous conduit à utiliser la technique de pompe–sonde dans une configuration originale où l'intensité de la pompe est inférieure à celle de la sonde. Il s'agit là d'une transposition rigoureuse des conditions de l'évaporation quantique. Nous avons travaillé dans des situations où la variation des signaux mesurés est de l'ordre de 10^{-4} . La mesure est accomplie avec une photodiode de marque HAMAMATSU au *GaAs* dopé *p* modèle G 1115 associée à une détection synchrone réalisée par un *locking amplifier* (EG&G modèle 5209). Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit (S/N), un diaphragme est placé devant la photodiode et une technique de polarisation croisée identique à celle décrite dans le chapitre 5 (v. p. 97) est employée. Cela permet de s'affranchir au mieux de la lumière diffusée par la pompe sur le détecteur. Malgré ces précautions, les signaux sont très bruités. Comme la transmission est de l'ordre de 1 %, il est nécessaire de réitérer les mesures de nombreuses fois dans les mêmes conditions. Puisque $S/N \propto \sqrt{N}$ [226] où N est le nombre de mesures effectuées : il faut donc être parfois patient avant d'obtenir des signaux significatifs.

6.4 Les résultat expérimentaux

6.4.1 Les effets limitatifs

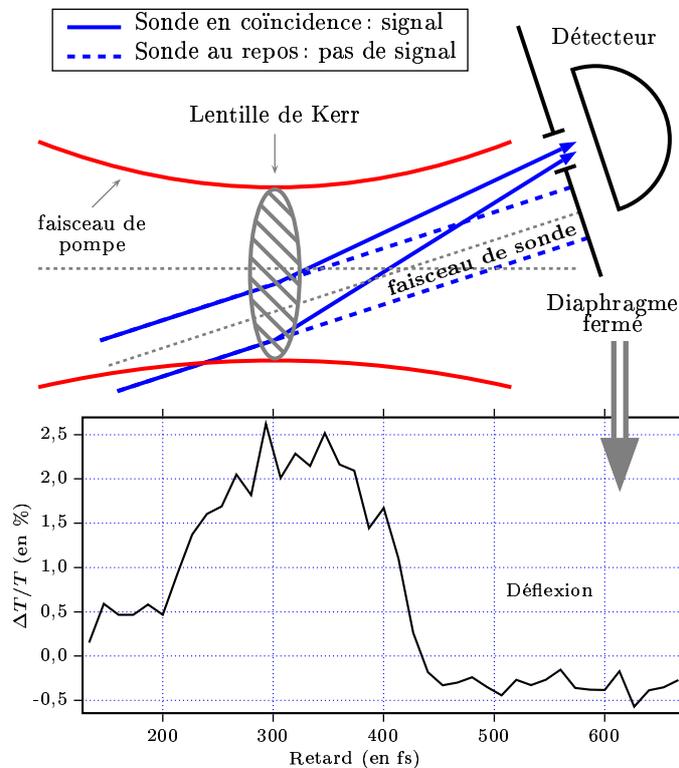


FIGURE 6.11 – Illustration des variations positives (figure du bas) obtenues par déflexion due à une lentille de Kerr (figure du haut) pour un indice non-linéaire positif.

de l'impulsion-pompe puis augmente lorsqu'elle s'éloigne. Par conséquent si la superposition transversale des deux faisceaux et l'alignement du diaphragme devant le détecteur sont incorrects, la déflexion induite par la lentille de Kerr de la sonde se caractérise par une augmentation de la lumière reçue par la photodiode (cf. fig. 6.11). Cette augmentation peut se produire par déflexion et accompagne en général une focalisation induite du faisceau-sonde (cf. chap. 1 p. 16). Pour éviter que le faisceau-sonde ne traverse le bord de la lentille de Kerr des précautions d'alignement sont prises. Malgré cela la focalisation induite par cette lentille transitoire produit des signaux positifs comparables à ceux que l'on observe dans les expériences de type « *Z-scan* » [21, 22]. Pour les réduire, le diaphragme est légèrement ouvert devant le détecteur de sorte que le profil du faisceau-sonde ne soit pas tronqué. Comme dans la technique « *Z-scan* », la mesure devient alors uniquement sensible à l'absorption non-linéaire : composante imaginaire qui est associée aux effets de l'indice non-linéaire.

L'utilisation de l'effet Kerr pour effectuer le transfert cinétique est une source d'artefacts de mesure. L'un d'entre eux aboutit à l'émergence de variations positives des signaux. Ces signaux positifs peuvent s'interpréter comme une augmentation de la transmission. Mais dans beaucoup de cas, cette conclusion est erronée. La déflexion du faisceau-sonde sous l'effet du passage de la pompe permet parfois d'obtenir ce genre de résultats. En effet, la propagation du faisceau-pompe dans le matériau non-linéaire du prisme conduit à la formation d'une lentille de Kerr [22, 25]. Si l'indice non-linéaire est positif, la longueur focale équivalente de cette lentille transitoire diminue au passage

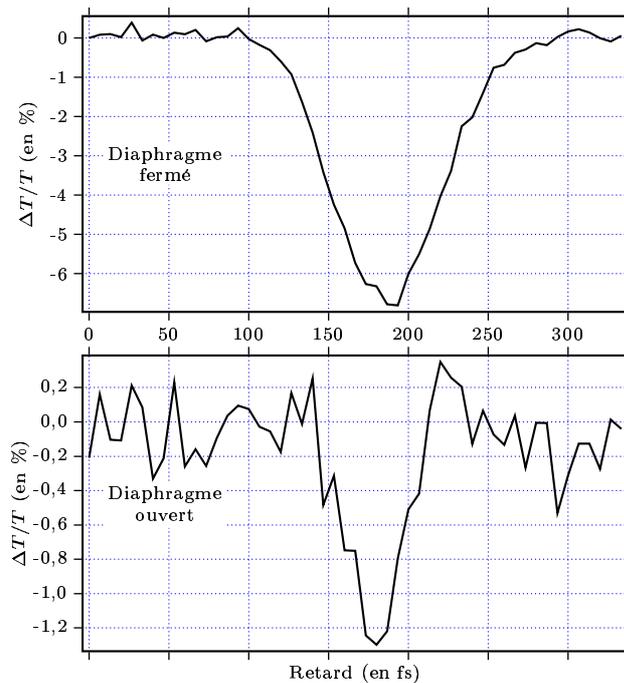


FIGURE 6.12 – Minimisation des effets de focalisation visibles avec l'ouverture du diaphragme.

Cette composante imaginaire de l'absorption non-linéaire est responsable des variations négatives de la transmission de la sonde induites par la pompe. Ce processus est utilisé dans la première phase du protocole expérimental pour déterminer la coïncidence temporelle des deux impulsions (cf. chap. 83 p. 95). Cet effet de diminution des signaux s'avère gênant même à faible intensité. Son amplitude obéit à un comportement bi-linéaire selon de l'intensité de la pompe et de la sonde [25]. Si ce coefficient d'absorption non-linéaire est assez important, l'effet de diminution entre rapidement en compétition avec les effets d'augmentation dus à l'évaporation

quantique. Le choix du matériau qui compose le bi-prisme est crucial. La gamme spectrale de transparence associée aux verres tels que le BK 7 [30, 245] est trop petite. Le coefficient d'absorption multi-photonique dégénérée à 620 nm est trop important. Un verre comme la silice fondue (UV GFS de marque CVI) constitue *a contrario* un matériau adéquat. La longueur d'onde de coupure que l'on peut lui associer se situe dans l'ultra-violet vers 117 nm [216] ce qui équivaudrait à un *gap* de 8 eV environ pour un semiconducteur. Les travaux de T.K. Wang et T.L. Chiu confirment effectivement une valeur petite du coefficient d'absorption non-linéaire à deux photons [224]. Ceci est suffisant pour minimiser l'absorption non-linéaire de photons d'énergie égale à 2 eV (620 nm) à faible intensité. Ainsi la compétition entre les effets négatifs et les effets positifs est moins favorable aux premiers types de verre. Par contre des processus d'absorption multi-photonique à partir de niveaux d'impuretés situés dans la zone de transparence peuvent à leur tour masquer les signaux d'augmentation. À très forte intensité, ces niveaux d'impureté peuvent donner lieu à des phénomènes de luminescence stimulée à deux photons. Ces effets sont très visibles dans le BK 7. Nous apercevons alors dans ce cas des filaments bleutés au voisinage du point focal le long du faisceau-pompe ; alors que la silice fondue, grâce à sa pureté, ne présente pas ce type de problème dans la gamme d'intensité de travail (entre 10 MW/cm² et 4 GW/cm²).

En résumé, nous venons de voir que la mesure expérimentale de l'évaporation quantique en optique subit la compétition de deux types d'effets dans le dispositif que nous avons réalisé. Les effets de diminution d'intensité de la sonde transmise sont clairement établis. Il s'agit de processus d'absorption non-linéaire ou de (dé)focalisation induite par effet Kerr. D'autres effets conduisent également à une augmentation de l'intensité transmise. En prenant quelques précautions, il est possible de s'affranchir des principales sources d'augmentation du signal détecté (déflexion, luminescence induite à deux photons...). Il reste alors à déterminer l'origine des variations positives de l'intensité transmise compte tenu des conditions expérimentales. Une faible intensité de la pompe pourrait désigner alors l'évaporation quantique comme seule source des effets d'augmentation. Nous allons voir à présent dans les résultats qui suivent ce que les résultats expérimentaux permettent de conclure à ce sujet.

6.4.2 Les résultats

Le protocole expérimental se déroule en deux étapes. Après avoir déterminé la coïncidence temporelle $t_0 = \tau = 0$ à forte intensité, nous mesurons les variations ΔT de transmission à intensité de la pompe décroissante au voisinage de t_0 . Nous nous assurons que le réglage du montage permet aux deux impulsions se recouvrir temporellement à l'instant de leur réflexion sur la barrière (cf. légende de la figure 6.9 p. 144). À intensité faible de la pompe, les signaux sont très bruités. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, nous enregistrons successivement plusieurs mesures de ΔT résolues en temps autour de t_0 . Ces chronogrammes sont moyennés en fin de séquence. Malgré la sensibilité élevée de la chaîne de détection (capable de mesurer des variations de l'ordre de 10^{-4}), il est nécessaire de réaliser un grand nombre de mesures. La source-laser amplifiée est légèrement instable bien que la chaîne d'amplification soit saturée (cf. § 1.4.3 p. 29). Nous avons constaté que cette chaîne fluctue d'environ 10 % sur des périodes de quelques dizaines de minutes. Pour une série de mesures, les conditions expérimentales changent en effet beaucoup. Dans le contexte de compétition d'effets positifs et négatifs que nous avons évoqué, ces fluctuations peuvent être rédhibitoires surtout si l'intensité de seuil d'apparition des variations positives de transmission se situe à la limite de la sensibilité de la détection. Puisque les conditions de l'évaporation quantique nécessitent de travailler à basse intensité, ce cas de figure n'est pas improbable.

Imaginons que le seuil de visibilité de l'évaporation quantique (c'est-à-dire le seuil pour lequel l'augmentation de la transmission domine les effets de diminution) se situe à une intensité très basse de la pompe $I_p^{\text{é.q.}}$. Compte tenu du fait que le transfert cinétique de moment à l'origine de l'effet recherché s'appuie sur un effet Kerr, il existe un seuil d'intensité de la pompe I_p^{Kerr} en deçà duquel la variation d'indice du milieu du premier prisme n'est plus significative. Si $I_p^{\text{Kerr}} > I_p^{\text{é.q.}}$, l'effet d'évaporation quantique n'est pas observable. Si $I_p^{\text{Kerr}} < I_p^{\text{é.q.}}$, l'effet peut être visible. Cependant si la gamme en intensité $\delta I_p = I_p^{\text{é.q.}} - I_p^{\text{Kerr}}$ qui rend valide l'évaporation quantique (les transferts de moment doivent être petits) est réduite, l'amplitude des fluctuations du laser n'est alors plus négligeable. Si les fluctuations en intensité de la pompe ΔI_p sont supérieures à δI_p , l'évaporation quantique sera difficile à étudier. Nous pouvons dire que lorsque $\Delta I_p \gg \delta I_p$, les conditions pour lesquelles les effets de diminutions dominent sont statistiquement plus probables que les conditions où les effets d'augmentation par évaporation quantique prévalent. Pour $\Delta I_p \approx \delta I_p$, les effets positifs et négatifs sont équiprobables. En moyenne les variations de transmission mesurées sont nulles. Au final, pour observer l'évaporation quantique les conditions sur l'intensité de la pompe s'écrivent comme suit $\Delta I_p < \delta I_p$ et $\delta I_p > 0$.

Le traitement du signal

Afin de tenir compte de ces effets de seuil et des fluctuations de l'intensité du laser, nous avons analysé pour chaque série de mesures les chronogrammes un à un. Le traitement de données que nous effectuons consiste à définir dans les chronogrammes, autour de t_0 , une fenêtre temporelle de test de largeur Δt dans laquelle différents critères sont appliqués. Ces critères s'appuient sur la détermination de la variance des mesures et de leurs valeurs moyennes. Elles sont comparées aux variances et aux valeurs moyennes calculées hors de la fenêtre c'est-à-dire loin de la coïncidence temporelle. Un premier tri exclut tous les chronogrammes dont la variance à l'intérieur de la fenêtre de test est de l'ordre de celle du bruit mesuré hors de la fenêtre. Cela permet d'éliminer les situations où la compétition entre effets positifs et négatifs annule le signal. Après ce tri, nous classons les chronogrammes en deux catégories :

- les chronogrammes pour lesquels les effets d'augmentation du signal transmis dominant (*i.e.* la valeur moyenne dans la fenêtre de test est supérieure à celle du bruit) ; ce critère est appelé critère positif et
- les chronogrammes pour lesquels les effets de diminution du signal transmis dominant (*i.e.* la valeur moyenne dans la fenêtre de test est inférieure à celle du bruit) ; ce critère est appelé critère négatif.

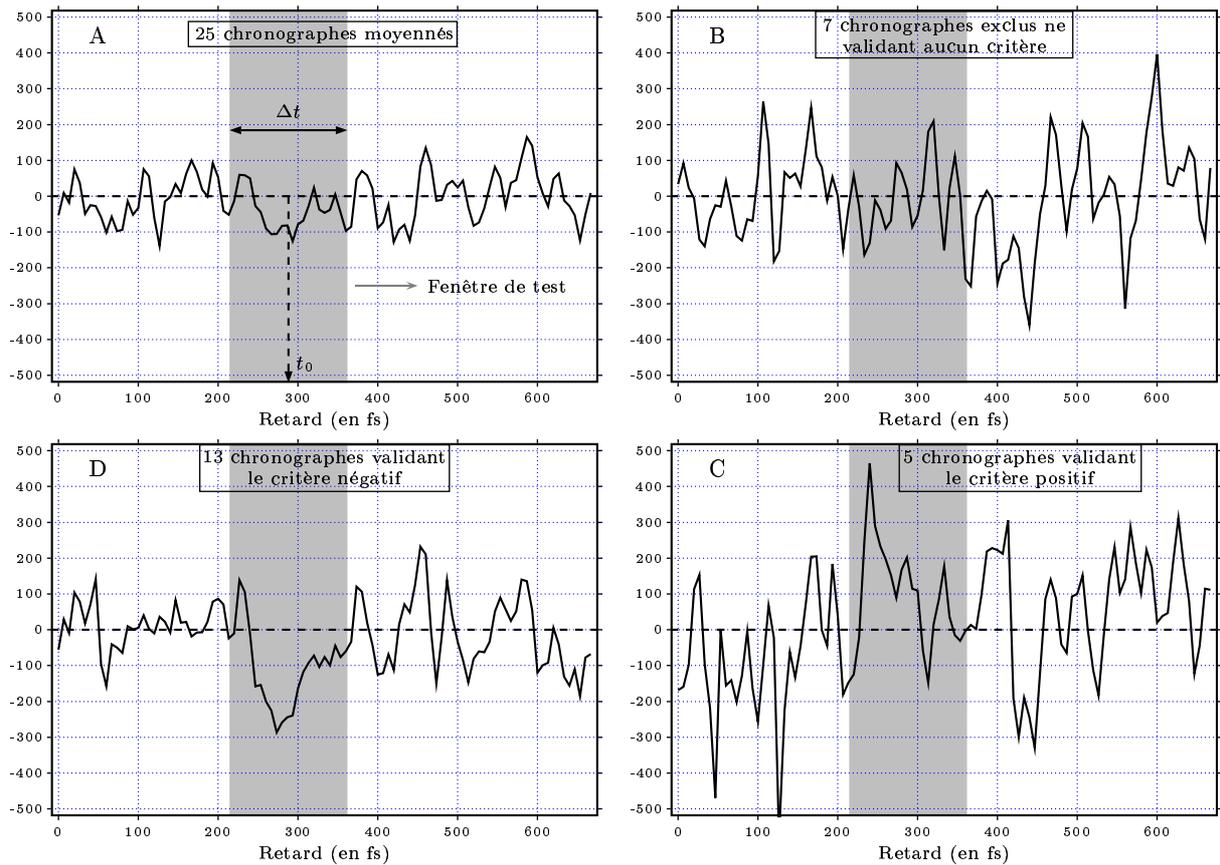


FIGURE 6.13 – Traitement des données basé sur le principe de validation de critères évalués dans une fenêtre de test. (B) : les chronogrammes exclus ne validant aucun critère. (C) : les chronogrammes validant le critère positif et (D) le critère négatif. (A) : données initiales constituées de chronogrammes moyennés. L'échelle des ordonnées représente les variations du signal transmis en unité arbitraire.

Nous avons validé ce traitement à l'aide de signaux d'absorption non-linéaire très bruités. Ces signaux ont été acquis lors d'une expérience de type pompe-sonde dans le verre du bi-prisme avec une transmission égale au plus à 1 %. Cette expérience d'absorption induite résolue en temps a été réalisée avec une intensité de la pompe suffisamment faible (300 MW/cm^2) pour que le signal soit de l'ordre du niveau du bruit. La moyenne des chronogrammes est indiquée dans l'encart (A) de la figure 6.13 ci-dessus. L'application du procédé de traitement des données exclut 7 chronogrammes sur les 25. Nous constatons que 5 d'autres eux valident le critère positif et qu'une majorité de 13 vérifie le critère négatif. Les moyennes de chaque catégorie de chronogrammes sont reportées dans la figure 6.13. On observe que les chronogrammes validant le critère positif sont nettement plus bruités et qu'ils sont probablement à exclure du signal utile. On distingue clairement que le traitement des données a amélioré le rapport signal sur bruit d'un facteur 3 (cf. encart (D) de la figure 6.13).

Nous avons aussi testé cette technique de traitement sur un signal issu d'un « bruit blanc » dans le but de vérifier que la largeur et la position de la fenêtre de test ne sont pas source d'artefact. Le bruit blanc est obtenu en coupant la pompe ($I_p = 0$) dans les mêmes conditions que les données issues de l'expérience d'absorption induite précédente. Statistiquement toutes les situations du critère du traitement sont équiprobables avec un bruit blanc. C'est effectivement ce que nous vérifions. Quelles que soient la fenêtre de test utilisée et sa position, le traitement extrait autant de chronogrammes aux effets positifs qu'aux effets négatifs ou nuls.

Le traitement de données que nous venons de valider est ensuite appliqué aux mesures de variation de la transmission du « tunnel » pour chaque intensité décroissante de la pompe. Le résultats du tri du traitement de données est résumé dans le tableau ci-dessous :

Pourcentage des chronogrammes triés			I_p (MW/cm ²)
Effets nuls	Effets positifs	Effets négatifs	
33	31	36	200
47	17	36	100
56	27	17	50
51	31	18	32
25	44	31	20
36	36	28	10

TABLEAU 6.1 – Les résultats du tri effectué par le traitement de données sur les mesures de variation de « transmission-tunnel » à intensité décroissante de la pompe.

Nous remarquons qu'à faible intensité l'occurrence des effets dominants d'augmentation prend plus de poids par rapport aux autres situations. Nous avons tracé la valeur moyenne des effets non nuls (*i.e.* des effets d'augmentation additionnés aux effets de diminution) en fonction de l'intensité de la pompe. La figure 6.14 de la page suivante reporte ces résultats. Nous déterminons deux régimes principaux :

- un régime à forte intensité de la pompe ($I_p > 90$ MW/cm²) pour lequel l'absorption non-linéaire induite domine ;
- et une petite zone à faible intensité ($I_p < 90$ MW/cm²) dans laquelle les effets d'augmentation de la transmission dominant ;
- enfin en dessous de $I_p = 30$ MW/cm² ces effets d'augmentation sont toujours présents mais se réduisent peu à peu.

Le seuil de l'intensité de la pompe pour l'apparition de l'évaporation quantique se situe donc vers 90 MW/cm^2 .

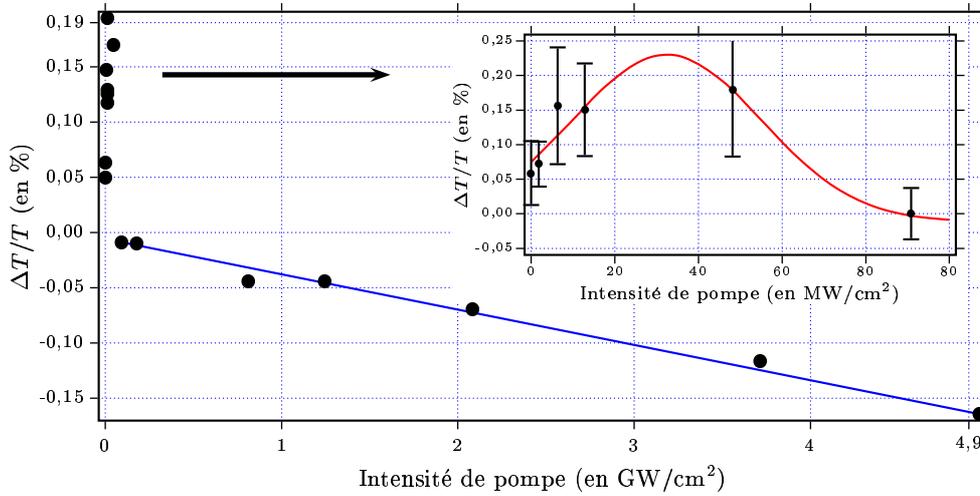


FIGURE 6.14 – La variation de la transmission obtenue après application du traitement de données sur les mesures en fonction de l'intensité de la pompe. L'encart montre la plage d'intensité où des variations positives sont visibles.

Soulignons plusieurs aspects de ces résultats. Premièrement, un effet d'augmentation se produit à faible intensité pour $\frac{I_s}{I_p} \approx 10^{-3}$ (I_s représente l'intensité de la sonde et I_p celle de la pompe). Deuxièmement, cette variation positive apparaît à la coïncidence temporelle t_0 c'est-à-dire à l'instant de la réflexion $t_0 = \tau = 0$ (cf. légende de la figure 6.9 p. 144). En effet, le traitement de données extrait ces signaux positifs uniquement lorsque la fenêtre de test est centrée en t_0 . Troisièmement : la variation positive de la transmission est faible (environ 2,5 ‰ au maximum).

La discussion des résultats

Que conclure de ces résultats expérimentaux? Trois points des conditions de l'évaporation quantique sont validées :

- l'effet apparaît à **faible transfert** de moment ;
- il est **indépendant du signe** du transfert (cf. § 6.3.2 p. 145) et
- l'effet se produit lorsque le transfert a lieu **au moment de la réflexion** sur la barrière.

Par contre, cet effet n'est pas aussi important que le prédisent F. Bardou et D. Boosé [19]. Il n'est pas certain que le transfert cinétique que nous utilisons soit très efficace. De plus, l'extension spatiale du paquet d'onde de 80 fs de durée (soit $20 \mu\text{m}$ d'extension spatiale) est peut-être déjà trop importante devant le profil de montée de la barrière. Le « tunnel optique » est délimité par les dioptries qui séparent les deux prismes. Les impulsions modifient l'indice du milieu au voisinage de cette barrière de sorte que cette

dernière n'est plus parfaitement définie. Par conséquent, le profil de l'indice au voisinage du « tunnel optique » suit le profil des impulsions. Nous pouvons donc raisonnablement penser que la « montée » du profil de la barrière qui lui est associée est de l'ordre $20 \mu\text{m}$ aussi. De récentes modélisations numériques effectuées par F. Bardou ont montré que le caractère « arrondi » des impulsions – par opposition aux impulsions rectangulaires des premiers calculs – diminue fortement l'effet³.

En conclusion, nous avons réalisé, pour la première fois une transposition de l'évaporation quantique en optique. Un traitement de données, nous a permis d'extraire le signal utile sur la base de critères vérifiés avec des signaux de test. Les résultats que nous obtenons constituent une **présomption** de la première observation expérimentale de l'effet d'évaporation quantique. Cependant la technique de traitement de données n'est pas complètement satisfaisante car des doutes subsistent encore quant aux sources d'artefact de mesure qu'elle peut introduire. Il serait aussi nécessaire de renouveler les mesures que nous avons effectuées avec une résolution spectrale afin d'identifier les fréquences qui correspondent aux états qui passent « au-dessus » de la barrière lors de la brisure de la stationnarité des états qui apparaît dans l'effet d'évaporation quantique. Jusqu'à présent, les tentatives expérimentales résolues spectralement que nous avons réalisées n'ont pas été très concluantes. Des techniques utilisant des méthodes de corrélations de photons tels celles utilisées par A.M. Steinberg pourraient également être aménagées afin de lever ces doutes. De telles techniques permettraient également de diagnostiquer avec certitude l'origine des augmentations observées en transmission.

3. Communications personnelles avec F. Bardou.

Conclusion

Ce travail possède dans son ensemble une dominante expérimentale. Il est consacré à l'étude des propriétés propagatives de « tunnels optiques ». L'un d'entre-eux est une transposition dans le domaine optique d'une barrière de potentiel électronique. Elle est obtenue à l'aide d'un bi-prisme de silice fondue à l'intérieur duquel une lame d'air est coincée. En réflexion totale, une onde évanescente y réside. Si la lame d'air est assez fine c'est-à-dire en réflexion totale frustrée, le système transmet une partie de l'onde incidente : c'est l'effet tunnel optique. Cette transposition a été étendue à la validation expérimentale d'un effet nouveau : l'évaporation quantique. Nous avons tenté à l'aide d'une méthode pompe-sonde de recréer les conditions de cet effet. Ce dernier se traduit par une augmentation drastique de la transmission du « tunnel ». Il s'agit d'un effet ondulatoire induit qui apparaît lorsqu'une petite quantité de mouvement est transférée à la particule incidente au moment de sa réflexion sur sa barrière sans pour autant que l'énergie de la dite particule dépasse celle de la barrière. Les résultats obtenus à propos de la transposition optique de l'évaporation quantique sont très prometteurs. Cependant comme dans toutes les premières tentatives de validation expérimentale, de nombreux obstacles sont à surmonter. En particulier, nous avons été confrontés à des phénomènes susceptibles de masquer les effets d'augmentation de la variation de la transmission du « tunnel ». Ces phénomènes sont d'origine non-linéaires et sont assez difficiles à contourner. Des effets d'augmentation de la transmission par auto-focalisation ou déflexion induite sont des sources d'artefact. Mais moyennant quelques précautions, il est possible de les minimiser. Néanmoins, nous avons obtenu des signaux statistiquement représentatifs d'une augmentation de transmission dans des conditions expérimentales jamais explorées. En effet dans des situations d'excitation très faible de la pompe, les effets d'augmentation tels que ceux que prédit la théorie de l'évaporation quantique ont été observés. Pour cela, des techniques statistiques de traitement des données ont été utilisées afin de pallier à la faiblesse de la détection dans ces conditions expérimentales. C'est pourquoi à l'avenir, les choix techniques effectués devront être de nouveau imaginés dans ce type d'expériences. Les caractéristiques principales de l'évaporation quantique ont été réunies dans cette transposition optique. Cependant, l'effet est beaucoup plus faible que prévu. Il semble donc nécessaire que des efforts soient consentis afin d'étudier théoriquement l'évaporation quantique dans des situations plus réalistes que celles imposées par F. Bardou et D. Boosé (une fonction « créneau » a été choisie dans les calculs pour décrire la barrière de potentiel). Il

serait donc envisageable de réaliser un modèle de cet effet transposé au cas du « tunnel optique » c'est-à-dire à deux dimensions. Ces résultats devront être confirmés ensuite par des dispositifs expérimentaux plus sensibles mettant en œuvre, par exemple, des techniques de corrélation de photons pour s'affranchir de certains artefacts.

La seconde étude expérimentale s'est intéressée à l'aspect propagatif dans des opales artificielles inverse de silice. La réalisation de ces matériaux fait encore l'objet de beaucoup d'efforts de recherche. La principale motivation de l'étude des opales tient aux perspectives que ces matériaux photoniques offrent quant à la convergence entre le domaine électronique et le domaine optique. La possibilité de transposer dans le domaine des fréquences optiques des propriétés que l'on rencontre dans les semiconducteurs est née des progrès des calculs de structures de bande dans des empilements périodiques diélectriques. Ces structures sont appelés cristaux photoniques et possèdent la propriété d'interdire la propagation des photons dont l'énergie est comprise dans une certaine gamme de fréquences pour toutes les directions de propagation. On peut alors envisager avec ces matériaux de localiser la lumière ou d'inhiber l'émission spontanée d'une source qui y serait piégée. S'ouvre alors la perspective de réaliser des sources-lasers à seuil nul par exemple. Cette gamme de fréquences interdites est appelée bande interdite photonique (BIP). On peut montrer que seule la structure diamant, sous certaines conditions minimales concernant le choix de constantes diélectriques, est capable de présenter une bande interdite photonique. En pratique, la structure d'empilement hexagonale compacte *hcp* et cubique face centrée *cfc* est la plus répandue. Les contraintes sur les constantes diélectriques sont alors plus sévères et quasiment inaccessibles. Dans ce cas, on obtient un pic d'extinction qui dépend spectralement de l'angle d'incidence. Les opales constituées d'empilements de type *hcp* et *cfc* de sphérules de silice sont dans ce cas. Le comportement spectral du pic d'extinction ressemble à celui d'un miroir de Bragg. Cela confirme en fait le processus diffractif qui a lieu dans le matériau et qui est à l'origine de l'ouverture d'une BIP de part et d'autre des bandes photoniques analogues des bandes de conduction et de valence dans les semiconducteurs.

Pour étudier les propriétés propagatives, nous avons modifié un dispositif expérimental développé pour la première mesure expérimentale directe de retard de groupe dans une opale artificielle de silice [17]. Cette technique est appelée mesure du temps de vol. Elle a permis à Yu.A. Vlasov et à son équipe de mettre en évidence un fort ralentissement de la lumière aux bords du pic d'extinction d'une opale. Ce ralentissement est attribué selon les auteurs de cette étude à une forte localisation de la lumière de type Anderson. Les modifications que nous avons apportées au montage ont permis de simplifier la procédure expérimentale. L'ordre du fenêtrage temporel et du filtrage spectral (assuré par un monochromateur) a été inversé ce qui permet d'utiliser la technique de mesure du temps de vol comme une expérience de type pompe-sonde semblable au FROG (cf. chap.

1 p. 21). Le fenêtrage temporel est obtenu par absorption induite dans un cristal de ZnS . Le protocole de mesure a été détaillé et nous avons vu que l'absorption à deux photons dans le ZnS s'accompagne de décalages spectraux dus à la modulation de phase. Ces décalages sont accentués par le fenêtrage spectral du monochromateur et le filtre spectral qu'est l'opale. Il est donc nécessaire d'en tenir compte pour effectuer des corrections spectrales. En régime femtoseconde, la relation de Fourier impose également d'effectuer des corrections temporelles.

Une fois effectuées ces corrections, nous obtenons une courbe de dispersion de vitesse de groupe au voisinage spectral du pic d'extinction qui peut être décrite par un modèle utilisant la relation de causalité de Kramers-Krönig. Ce résultat contraste avec ceux obtenus par Yu.A. Vlasov. Les mesures de dispersion de vitesse de groupe résolues angulairement confirment effectivement que ce profil de dispersion est lié au pic d'extinction. Néanmoins, elles ne remettent pas en cause pour autant les conclusions sur la localisation d'Anderson faites par Yu.A. Vlasov dans ses opales. L'enseignement principal de cette étude tient aux conditions expérimentales qu'il faut vérifier pour observer un profil de vitesse de groupe « causal ». Ces conditions proviennent des propriétés spectrales de l'opale. Dans notre cas, celle-ci se comporte comme un filtre spectral dont la bande passante n'affecte pas suffisamment la résolution temporelle des impulsions lumineuses pour que la mesure des retards de groupe soit totalement dégradée. Il s'agit donc d'un bon compromis entre les propriétés spectrales et temporelles de l'opale – liées quant à cette dernière à l'efficacité de diffraction du pic d'extinction (c'est-à-dire au processus interférentiel et par conséquent aux désordres structuraux dans l'opale) – et les caractéristiques spectro-temporelles des impulsions lumineuses issues du laser à colorant. Ceci est une conséquence de la qualité de nos opales supérieures à celles utilisées dans la référence 17 par exemple. Ces résultats indiquent que des cristaux photoniques contenant relativement peu de défauts obéissent à un comportement proche de celui d'un système à deux niveaux. On peut donc parler de système à deux niveaux photoniques par analogie avec les semiconducteurs. Les efforts à venir dans la recherche sur les matériaux photoniques devront porter sur les techniques d'élaboration afin de disposer d'une « BIP complète » et non d'un pic d'extinction grâce à la maîtrise des structures de type diamant dans le domaine sub-micrométrique.

Références

- [1] A.M. STEINBERG
 “When can light go faster than light?”
 Thèse, University of California, Berkeley, 1994.
- [2] V. DA COSTA, Y. HENRY, F. BARDOU, M. ROMÉO et K. OUNADJELA
 “Experimental evidence and consequences of rare events in quantum tunneling”
EPJB, **vol. 13**, p. 297–303 (2000).
- [3] G. NIMTZ, A. ENDERS et H. SPIEKER
 “Photonic tunneling times”
J. phys., I, **vol. 4**, p. 565–570 (1994).
- [4] A.M. STEINBERG et G. NIMTZ
 “Reply on the comment on “Photonic tunneling times” by A.M. Steinberg”
J. phys., I, **vol. 4**, p. 1817–1818 (1994).
- [5] A.M. STEINBERG
 “Comment on “Photonic tunneling times””
J. phys., I, **vol. 4**, p. 1813–1816 (1994).
- [6] A.M. STEINBERG
 “How much time does a tunneling particule spend in the barrier region?”
Phys. rev. lett., **vol. 74**, p. 2405–2409 (1995).
- [7] Cl. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU et F. LANOË
 “Mécanique quantique. Tome I”
 (Hermann, Paris, 1997).
- [8] Th. MARTIN et R. LANDAUER
 “Time delay of evanescent electromagnetic waves and the analogy to particle tunneling”
Phys. rev., A At. mol. opt. phy., **vol. 45**, p. 2611–2617 (1992).
- [9] V. LAUDE et P. TOURNOIS
 “Superluminal asymptotic tunneling times through one-dimensional photonic band-gaps in quater-wave-stack dielectric mirrors”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 16**, p. 194–198 (1999).
- [10] S.Y. LIN et G. ARJAVALINGAM
 “Tunneling of electromagnetic wave in two-dimensional photonic crystals”
Opt. lett., **vol. 18**, p. 1666–1668 (1993).
- [11] A. ENDERS et G. NIMTZ
 “Photonic-tunneling experiments”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 47**, p. 9605–9609 (1993).
- [12] A.M. STEINBERG et R.Y. CHIAO
 “Tunneling delay times in one and two dimensions”
Phys. rev., A At. mol. opt. phy., **vol. 49**, p. 3283–3295 (1994).
- [13] A.M. STEINBERG, P.G. KWAIT et R.Y. CHIAO
 “Measurement of the single-photon tunneling time”
Phys. rev. lett., **vol. 5**, p. 708–711 (1993).
- [14] A.A. STAHLHOFEN
 “Photonic tunneling time in frustrated total internal reflection”
Phys. rev., A At. mol. opt. phy., **vol. 62**, p. 012 112 (2000).
- [15] Ch. SPIELMANN, R. SZIPÖCS, A. STINGL et F. KRAUSZ
 “Tunneling of optical pulses through photonic band gaps”
Phys. rev. lett., **vol. 73**, p. 2308–2311 (1994).

- [16] J. Ph. PÉREZ, R. CARLES et R. FLECKINGER
 “Électromagnétisme. Vide et milieux matériels”
 (Masson, Paris, 1991).
- [17] Yu.A. VLASOV, S. PETIT, G. KLEIN, B. HÖNERLAGE et Ch. HIRLMANN
 “Femtosecond measurements of the time of flight of photons in a three-dimensional photonic crystal”
Phys. rev., E Stat. phys. plasmas fluids relat. interdiscip. topics., **vol. 60**, p. 1030–1035 (1999).
- [18] A. IMHOF, W.L. WOF, R. SPRIK et A. LAGENDIJK
 “Large dispersive effects near the band edges of photonic crystals”
Phys. rev. lett., **vol. 83**, p. 2942–2945 (1999).
- [19] D. BOOSÉ et F. BARDOU
 “A quantum evaporation effect”
Europhys. Lett., **vol. 53**, p. 1–7 (2001).
- [20] J.D. JACKSON
 “Classical electrodynamics (third edition)”
 (John Wiley & sons Inc., New York, 1998), voir en particulier la page 326.
- [21] J.-F. LAMI
 “Propriétés optiques non-linéaires induites par absorption à deux photons en régime femtoseconde”
 Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1997.
- [22] Cl. RULLIÈRE (ÉD.)
 “Femtosecond laser pulses. Principles and experiments”
 (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [23] G. GRYNBERT, A. ASPECT et C. FABRE
 “Introduction aux lasers et à l’optique quantique”
 (Ellipses, Paris, 1997).
- [24] S. PETIT
 “Caractérisation d’impulsions lumineuses ultra-brèves : application à leur propagation dans la matière”
 Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1998.
- [25] R.R. ALFANO
 “The supercontinuum laser source”
 (Springer-Verlag, New York, 1989).
- [26] M. SHEIK-BAHAE, D.C. HUTCHINGS, D.J. HAGAN et E.W. van STRYLAND
 “Dispersion of bound electron nonlinear refraction in solids”
IEEE j., quantum electron., **vol. 27**, p. 1296–1309 (1991).
- [27] D.C. HUTCHINGS et E.W. van STRYLAND
 “Nondegenerate two-photon absorption in zinc blende semiconductors”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 9**, p. 2065–2074 (1992).
- [28] D.C. HUTCHINGS, M. SHEIK-BAHAE, D.J. HAGAN et E.W. van STRYLAND
 “Kramers-Krönig relations in nonlinear optics”
Opt. quantum. electron., **vol. 24**, p. 1–30 (1992).
- [29] M. GÖPPERT-MAYER
 “Über Elementarakte mit zwei Quantenspreungen”
Ann. Physik, **vol. 9**, p. 273 (1931).
- [30] D.T. REID, W. SIBBETT, J.M. DUDLEY, L.P. BARRY, B. THOMSEN et J.D. HARVEY
 “Commercial semiconductor devices for two photon absorption autocorrelation of ultrashort light pulses”
Appl. opt., **vol. 37**, p. 8142–8144 (1998).
- [31] J.K. RANKA, A.L. GAETA, A. BALTUSKA, M.S. PSHENICHNIKOV et D.A. WIERSMA
 “Autocorrelation measurement of 6-fs pulses based on the two-photon-induced photocurrent in GaAs photodiode”
Opt. lett., **vol. 22**, p. 1344–1346 (1997).

- [32] C. DORRER
 “*Caractérisation et modulation d’impulsions laser femtosecondes*”
 Thèse, École Polytechnique, 1999.
- [33] I.A. WALMSLEY et V. WONG
 “Characterization of the electric field of ultrashort optical pulses”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 13**, p. 2453–2463 (1996).
- [34] I.A. WALMSLEY, L. WAXER et C. IACONIS
 “Measurement of wave fields”
Acta Phys. Pol., A., **vol. 93**, p. 159–178 (1998).
- [35] C. IACONIS, V. WONG et I.A. WALMSLEY
 “Direct interferometric techniques for characterizing ultrashort optical pulses”
IEEE j. sel. top. quantum electronics, **vol. 4**, p. 285–294 (1998).
- [36] J. PAYE
 “How to measure the amplitude and phase of an ultrashort light pulse with an autocorrelator and a spectrometer”
IEEE j., quantum electron., **vol. 30**, p. 2693–2697 (1994).
- [37] R. TREBINO, K.W. DELONG, D.N. FITTINGHOF, J.N. SWEETSER, M.A. KRUMBÜGEL, B.A. RICHMAN et D.J. KANE
 “Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating”
Rev. sci. instrum., **vol. 68**, p. 3277–3295 (1997).
- [38] B. KOHLER, V. YAKOVLEV, K.R. WILSON, J. SQUIER, K.W. DELONG et R. TREBINO
 “Phase and intensity characterization of femtosecond pulses from a chirped-pulse amplifier by frequency-resolved optical gating”
Opt. lett., **vol. 20**, p. 483–485 (1995).
- [39] J.P. FOING, J.-P. LIKFORMAN, M. JOFFRE et A. MIGUS
 “Femtosecond pulse phase measurement by spectrally resolved up-conversion application to continuum compression: Ultrafast optics and electronics”
IEEE j., quantum electron., **vol. 28**, p. 2285–2290 (1992).
- [40] K.W. DELONG, R. TREBINO, J. HUNTER et W.E. WHITE
 “Frequency-resolved optical gating with the use of second-harmonic generation”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 11**, p. 2206–2215 (1994).
- [41] Z.E. PENMAN, T. SCHITTKOWSKI, W. SLEAT, D.T. REID et W. SIBBETT
 “Experimental comparison of conventional pulse characterization techniques and second-harmonic-generation frequency-resolved optical gating”
Opt. commun., **vol. 155**, p. 297–300 (1998).
- [42] A. BALTUSKA, M.S. PSHENICHNIKOV et D.A. WIERSMA
 “Amplitude and phase characterization of 4,5-fs pulses by frequency-resolved optical gating”
Opt. lett., **vol. 23**, p. 1474–1476 (1998).
- [43] A. BALTUSKA, M.S. PSHENICHNIKOV et D.A. WIERSMA
 “Second-harmonic generation frequency-resolved optical gating in the single-cycle regime”
IEEE j., quantum electron., **vol. 35**, p. 459–478 (1999).
- [44] J.L.A. CHILLA et O.E. MARTINEZ
 “Direct determination of the amplitude and the phase of femtosecond light pulses”
Opt. lett., **vol. 16**, p. 39–41 (1991).
- [45] D.J. KANE et R. TREBINO
 “Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating”
Opt. lett., **vol. 18**, p. 823–825 (1993).
- [46] R. TREBINO et D.J. KANE
 “Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulse: Frequency-resolved optical gating”
J. Opt. Soc. Am., A Opt. image sci., **vol. 10**, p. 1101–1111 (1993).

- [47] K.W. DELONG, D.N. FITTINGHOF, R. TREBINO, B. KOHLER et K. WILSON
“Pulse retrieval in frequency-resolved optical gating based on the method of generalized projections”
Opt. lett., **vol. 19**, p. 2152–2154 (1994).
- [48] M.A. KRUMBÜGEL, C.L. LADERA, K.W. DELONG, D.N. FITTINGHOF, J.N. SWEETSER et R. TREBINO
“Direct ultrashort-pulse intensity and phase retrieval by frequency-resolved optical gating and a computational neural network”
Opt. lett., **vol. 21**, p. 143–145 (1996).
- [49] J.W. NICHOLSON, F.G. OMENETTO, D.J. FUNK et A.J. TAYLOR
“Evolving FROGS: Phase retrieval from frequency-resolved optical gating measurement by use of genetic algorithms”
Opt. lett., **vol. 24**, p. 490–492 (1999).
- [50] K.W. DELONG et R. TREBINO
“Improved ultrashort pulse-retrieval algorithm for frequency-resolved optical gating”
J. Opt. Soc. Am., A Opt. image sci., **vol. 11**, p. 2429–2437 (1994).
- [51] P.T. WILSON, Y. JIANG, O.A. AKTSIPETROV, E.D. MISHINA et M.C. DOWNER
“Frequency-domain interferometric second-harmonic spectroscopy”
Opt. lett., **vol. 24**, p. 496–468 (1999).
- [52] J.L.A. CHILLA et O.E. MARTINEZ
“Analysis of a method of phase measurement of ultrashort pulses in the frequency domain”
IEEE j., quantum electron., **vol. 27**, p. 1228–1235 (1991).
- [53] C. IACONIS et I.A. WALMSLEY
“Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses”
Opt. lett., **vol. 23**, p. 792–794 (1998).
- [54] C. IACONIS et I.A. WALMSLEY
“Self-referencing spectral interferometry for measuring ultrashort optical pulses”
IEEE j., quantum electron., **vol. 35**, p. 501–509 (1999).
- [55] I.A. WALMSLEY
“Measuring ultrafast optical pulses using spectral phase interferometry”
Optics photonic news., **vol. 10**, p. 28–33 (1999).
- [56] S.A. AKHMANOV, V.A. VYSLOUKH et A.S. CHIRKIN
“Optics of femtosecond laser pulses”
(American Institute of Physics, New York, 1992).
- [57] S. PETIT, O. GRÉGUT et Ch. HIRLIMANN
“A tunable femtosecond pulse amplifier”
Opt. commun., **vol. 124**, p. 49–55 (1996).
- [58] E. YABLONOVITCH
“Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics”
Phys. rev. lett., **vol. 58**, p. 2059–2062 (1987).
- [59] T.K. GAYLORD, G.N. HENDERSON et E.N. GLYTSIS
“Application of electromagnetics formalism to quantum-mechanical electron-wave propagation in semiconductors”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 10**, p. 333–339 (1993).
- [60] K.-M. HO, C.T. CHAN et C.M. SOUKOULIS
“Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures”
Phys. rev. lett., **vol. 65**, p. 3152–3155 (1990).
- [61] C.T. CHAN, K.-M. HO et C.M. SOUKOULIS
“Photonic bandgap in periodic dielectric structures”
Mod. phys. lett. B., **vol. 6**, p. 139–144 (1992).
- [62] E. YABLONOVITCH et T.J. GMITTER
“Photonic band structure: The face-centered-cubic case”
Phys. rev. lett., **vol. 63**, p. 1950–1953 (1989).

- [63] E. YABLONOVITCH, T.J. GMITTER et K.M. LEUNG
 “Photonic band structure: The face-cubic-centered case employing nonspherical atoms”
Phys. rev. lett., **vol. 67**, p. 2295–2298 (1991).
- [64] H.S. SÖZÜER et J.W. HAUS
 “Photonic bands: Simple-cubic lattice”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 10**, p. 296–302 (1993).
- [65] E. ÖZBAY, A. ABEYTA, G. TUTTLE, M. TRINGIDES, R. BISWAS, C.T. CHAN, C.M. SOUKOULIS et K.-M. HO
 “Measurement of a three-dimensional photonic band gap in a crystal structure made of dielectric rods”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 50**, p. 1945–1948 (1996).
- [66] C.C. CHENG et A. SCHERER
 “Fabrication of photonic band-gap crystals”
J. vac. sci. technol., B Microelectron. process. phenom., **vol. 13**, p. 2696–2700 (1995).
- [67] T. ERDOGAN, K.G. SULLIVAN et D.G. HALL
 “Enhancement and inhibition of radiation in cylindrically symmetric, periodic structures”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 10**, p. 391–398 (1993).
- [68] Y.N. XIA, B. GATES et Z.Y. ZI
 “Self-assembly approaches to three-dimensional photonic crystals”
Adv. mater. (Weinh.), **vol. 13**, p. 409–413 (2001).
- [69] M.D. HAW, W.C.K. POON et P.N. PUSEY
 “Direct observation of oscillatory-shear-induced order in colloidal suspensions”
Phys. rev., E Stat. phys. plasmas fluids relat. interdiscip. topics., **vol. 57**, p. 6859–6864 (1998).
- [70] M.D. HAW, W.C.K. POON, P.N. PUSEY, P. HEBRAND et F. LEQUEUX
 “Colloidal glasses under shear strain”
Phys. rev., E Stat. phys. plasmas fluids relat. interdiscip. topics., **vol. 58**, p. 4673–4682 (1998).
- [71] R.M. AMOS, J.G. RARITY, P.R. TAPSTER, T.J. SHEPHERD et S.C. KITSON
 “Fabrication of large-area face-centered-cubic hard-sphere colloidal crystals by shear alignment”
Phys. rev., E Stat. phys. plasmas fluids relat. interdiscip. topics., **vol. 61**, p. 2929–2935 (2000).
- [72] S.H. PARK, D. QIN et Y. XIA
 “Crystallization of mesoscale particles over large areas”
Adv. mater. (Weinh.), **vol. 10**, p. 1028–1032 (1998).
- [73] S.G. PARK et Y. XIA
 “Assembly of mesoscale particles over large areas and its application in fabricating tunable optical filters”
Langmuir., **vol. 15**, p. 266–273 (1999).
- [74] Y. XIA, B. GATES et S.Y. PARK
 “Fabrication of three-dimensional photonic crystals for use in the spectral region from ultraviolet to near-infrared”
J. lightwave technol., **vol. 17**, p. 1956–1962 (1999).
- [75] B. GATES et Y.N. XIA
 “Fabrication and characterization of chirped 3D photonic crystals”
Adv. mater. (Weinh.), **vol. 12**, p. 1329–1332 (2000).
- [76] V.N. ASTRATOV, Yu.A. VLASOV, O.Z. KARIMOV, A.A. KAPLYANSKII, Yu.G. MUSIKHIN, N.A. BERT, V.N. BOGOMOLOV et A.V. PROKOF’EV
 “Photonic band gaps in 3D ordered *fcc* silica matrices”
Phys. lett., A At. mol. opt. phy., **vol. 222**, p. 349–353 (1996).
- [77] V.N. BOGOMOLOV, A.V. PROKOF’EV et S.M. SAMOÏLOVICH
 “Light transmission through a medium with a spatially modulated refracted index (photonic band gap effect in opal)”
Phys. solid state., **vol. 38**, p. 1493–1496 (1996).

- [78] Yu.A. VLASOV, V.N. ASTRATOV, O.Z. KARIMOV, A.A. KAPLYANSKII, V.M. BOGOMOLOV et A.V. PROKOF'EV
"Existence of photonic pseudogap for visible light in synthetic opals"
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 1997**, p. R 13357–R 13360 (1997).
- [79] V.N. ASTRATOV, Yu.A. VLASOV, O.Z. KARIMOV, A.A. KAPLYANSKII, Yu.G. MUSIKHIN, N.A. BERT, V.N. BOGOMOLOV et A.V. PROKOF'EV
"Photonic band structure of 3D ordered silica matrices"
Superlattices microstruct., **vol. 22**, p. 393–397 (1997).
- [80] C. LÓPEZ, L. VÁSQUEZ, F. MESEGUER, R. MAYORAL, M. OCAÑA et H. MÍGUEZ
"Photonic crystal made by closepacking SiO_2 submicron spheres"
Superlattices microstruct., **vol. 22**, p. 399–404 (1997).
- [81] R. MAYORAL, J. REQUENA, J.S. MOYA, C. LÓPEZ, A. CINTAS, H. MÍGUEZ, F. MESEGUER, L. VÁSQUEZ, M. HOLGADO et A. BLANCO
"3D long-range ordering in an SiO_2 submicrometer-sphere sintered superstructure"
Adv. mater. (Weinh.), **vol. 9**, p. 257–260 (1997).
- [82] A.M. KAPITONOV, N.V. GAPONENKO, V.N. BOGOMOLOV, A.V. PROKOF'EV, S.M. SAMOÏLOVICH et S.V. GAPONENKO
"Photonic stop band in a three-dimensional SiO_2/TiO_2 lattice"
Phys. status solidi, a Appl. res., **vol. 165**, p. 119–123 (1998).
- [83] J.B. JONES, J.V. SANDERS et E.R. SEGNIT
"Structure of opal"
Nature (Lond.), **vol. 204**, p. 990–991 (1964).
- [84] J.V. SANDERS
"Colour of precious opal"
Nature (Lond.), **vol. 204**, p. 1151–1153 (1964).
- [85] J.V. SANDERS
"Structure of opals"
J. phys., Colloq., **vol. 46**, p. 1–8 (1985).
- [86] P. PIERANSKI
"Colloidal crystals"
Contemp. phys., **vol. 24**, p. 25–73 (1983).
- [87] P.J. DARRAGH, A.J. GASKIN, B.C. TERREL et J.V. SANDERS
"Origin of precious opal"
Nature (Lond.), **vol. 209**, p. 13–16 (1966).
- [88] V.V. SERDOBINTSEVA, A.F. DANILYUK, S.V. VOSEL' et D.V. KALININ
"Kinetic of supramolecular crystallization of concentrated suspensions of monodisperse spherical silica particles"
React. kinet. catal. lett., **vol. 68**, p. 387–391 (2000).
- [89] V.V. SERDOBINTSEVA, A.F. DANILYUK et D.V. KALININ
"Kinetics of the growth of supramolecular crystals in a suspension of monodisperse spherical silica particles"
React. kinet. catal. lett., **vol. 71**, p. 93–98 (2000).
- [90] A.G. SMALLWOOD, P.S. THOMAS et A.S. RAY
"Characterization of sedimentary opal by Fourier transform Raman spectroscopy"
Spectrochim. acta, Part A: Mol. biomol. spectrosc., **vol. 53**, p. 2341–2345 (1997).
- [91] W. STÖBER, A. FINK et E. BOHN
"Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micro size range"
J. colloid interface sci., **vol. 26**, p. 62–69 (1968).
- [92] G. KOLBE
"Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure"
Thèse, Jena, 1956.
- [93] G.H. BOGUSH, M.A. TRACY et C.F. ZUKOSKI IV
"Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction"
J. non-cryst. solids., **vol. 104**, p. 95–106 (1988).
- [94] K. OSSEO-ASARE et F.J. ARRIAGADA
"Preparation of SiO_2 nanoparticles in a non-ionic reverse micellar system"
Colloids surf., **vol. 90**, p. 321–341 (1990).

- [95] S.-L. CHEN
 “Preparation of monodisperse spheres and their crystalline stack”
Colloids surf., A Physichem. eng. asp., **vol. 142**, p. 59–63 (1998).
- [96] D.V. KALININ, S.V. VOSEL’ et V.V. SERDOBINTSEVA
 “Structure of precious opal and energetic-based analysis of silica spheres during its formation: A new interpretation”
Russ. geol. geophys., **vol. 39**, p. 1019–1022 (1998).
- [97] V.V. SERDOBINTSEVA et D.V. KALININ
 “Potch opal and its genetic significance”
Russ. geol. geophys., **vol. 39**, p. 1793–1799 (1998).
- [98] E.R. PIKE et B. Mc NALLY
 “Theory and design of photon correlation and light-scattering experiment”
Appl. opt., **vol. 36**, p. 7531–7538 (1997).
- [99] O.E. ROGACH, A. KORNOWSKI, A.M. KAPITONOV, N.V. GAPONENKO, S.V. GAPONENKO, A. EYCHMÜLLER et A.L. ROGACH
 “Self-organization of uniform silica globules into the three-dimensional superlattice of artificial opals”
Mat. sci. eng., B Solid-state mater. adv. technol., **vol. B 64**, p. 64–67 (1999).
- [100] S. PRONK et D. FRENKEL
 “Can stacking faults in hard-sphere crystals anneal out spontaneously?”
J. chem. phys., **vol. 110**, p. 4589–4592 (1999).
- [101] Yu.A. VLASOV, V.N. ASTRATOV, A.V. BARYSHEV, A.A. KAPLYANSKII, O.Z. KARIMOV et M.F. LIMONOV
 “Manifestation of intrinsic defects in optical properties of self-organized opal photonic crystals”
Phys. rev., E Stat. phys. plasmas fluids relat. interdiscip. topics., **vol. 61**, p. 5784–5793 (2000).
- [102] M. HOLGADO, F. GARCÍA-SANTAMARÍA, A. BLANCO, M. IBISATE, A. CINTAS, M. MÍGUEZ, J.C. SERNA, C. MOLPECERES, J. REQUENA, A. MIFSUD, F. MESEGUER et C. LÓPEZ
 “Electrophoretic deposition to control artificial opal growth”
Langmuir., **vol. 15**, p. 4701–4704 (1999).
- [103] A.L. ROGACH, N.A. KOTOV, D.S. KOKTYSH, J.W. OSTRANDER et R.A. ROGOISHA
 “Electrophoretic deposition of latex-based 3D colloidal photonic crystals: A technique for rapid production of high-quality opals”
Chem. mater., **vol. 12**, p. 2721–2726 (2000).
- [104] B. FERRARI, R. MORENO, P. SARKAR et P.S. NICHOLSON
 “Electrophoretic deposition of *MgO* from organic suspensions”
J. Eur. Ceram. Soc., **vol. 20**, p. 99–106 (2000).
- [105] J.-P. GAUTHIER
 “Synthèse et imitation de l’opale noble”
Revue gemmol. A.F.G., **vol. 89**, p. 16–23 (1986).
- [106] A.S. DIMITROV et K. NAGAYAMA
 “Continuous convective assembly of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces”
Langmuir., **vol. 12**, p. 1303–1311 (1996).
- [107] D.V. KALININ et V.V. SERDOBINTSEVA
 “Nucleation of supramolecular crystals in suspensions of monodispersed spherical silica particles during sedimentation”
React. kinet. catal. lett., **vol. 73**, p. 71–75 (2001).
- [108] H. MÍGUEZ, F. MESEGUER, C. LÓPEZ, A. BLANCO, J.S. MOYA, J. JEQUENA, A. MIFSUD et V. FORNÉS
 “Control of the photonic crystal properties of FCC-packed submicrometer *SiO*₂ spheres by sintering”
Adv. mater. (Weinh)., **vol. 10**, p. 480–483 (1998).
- [109] G. BROWN
 “Precious versus man-made opal”
Gemological Digest, **vol. 2**, p. 25–28 (1988).

- [110] H. MÍGUEZ, F. MESEGUER, F. LÓPEZ, M. HOLOGADO, G. ANDREASEN, A. MIFSUD et V. FORNÉS
“Germanium FCC structure from a colloidal crystal template”
Langmuir., **vol. 16**, p. 4405–4408 (2000).
- [111] V.N. BOGOMOLOV, V.G. GOLUBEV, N.F. KARTENKO, D.A. KURDYUKOV, A.B. PEVTSOV, A.F. PROKOF’EV, V.V. RATNIKOV, N.A. FEOKTISTOV et N.V. SHARENKOVA
“Fabrication of regular three-dimensional lattices of submicron clusters in an SiO_2 opal matrix”
Tech. phys. lett., **vol. 24**, p. 326–327 (1998).
- [112] A. BLANCO, E. CHOMSKI, S. GRABTCHAK, M. IBISATE, S. JOHN, S.W. LEONARD, C. LÓPEZ, F. MESEGUER, H. MÍGUEZ, J.P. MONDIA, G.A. OZIN, O. TOADER et H.M. van DRIEL
“Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1,5 micrometers”
Nature (Lond.), **vol. 8**, p. 437–440 (2000).
- [113] M. AJGAONKAR, Y. ZHANG, H. GEBEL et C.W. WHITE
“Nonlinear optical properties of a coherent array of submicron SiO_2 spheres (opal) embedded with Si nanoparticles”
Appl. phys. lett., **vol. 75**, p. 1532–1534 (1999).
- [114] S.G. ROMANOV
“3-dimensional photonic crystal at optical wavelengths”
Journal of nonlinear optical physics and materials, **vol. 7**, p. 181–200 (1998).
- [115] Yu.A. VLASOV, K. LUTEROVA, I. PELANT, B. HÖNERLAGE et V.N. ASTRATOV
“Optical gain of CdS quantum dots embedded in 3D photonic crystals”
Thin solid films, **vol. 318**, p. 93–95 (1998).
- [116] Yu.A. VLASOV, K. LUTEROVA, I. PELANT, B. HÖNERLAGE et V.N. ASTRATOV
“Enhancement of optical gain of semiconductors embedded in three-dimensional photonic crystals”
Appl. phys. lett., **vol. 71**, p. 1616–1618 (1997).
- [117] S.G. ROMANOV, A.V. FOKIN, V.V. TRETIIAKOV, V.Y. BUTKO, V.I. ALPEROVICH, N.P. JOHNSON et C.M. SOTOMAYOR-TORRES
“Optical properties of ordered three-dimensional arrays of structural confined semiconductors”
J. cryst. growth., **vol. 159**, p. 857–860 (1996).
- [118] Yu.A. VLASOV, K. KUTEROVA, I. PELANT, B. HÖNERLAGE et V.N. ASTRATOV
“Optical gain and lasing in a semiconductor embedded in a three-dimensional photonic crystal”
J. cryst. growth., **vol. 184–185**, p. 650–653 (1998).
- [119] S.G. ROMANOV, A.V. FOKIN, H.M. YATES, M.E. PEMBLE, N.P. JOHNSON et R.M. De La RUE
“Opal-based composites as photonic crystals”
IEE proc., Optoelectron., **vol. 147**, p. 138–144 (2000).
- [120] V.N. ASTRATOV, V.N. BOGOMOLOV, A.A. KAPLYANSKII, A.V. PROKOF’EV, L.A. SAMOÏLOVICH, S.M. SAMOÏLOVICH et Yu.A. VLASOV
“Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects”
Nuovo cim. Soc. ital. fis., D Condens. matter at. mol. chem. phys. biophys., **vol. 17 D**, p. 1349–1354 (1995).
- [121] S.V. GAPENENKO, V.N. BOGOMOLOV, E.P. PETROV, A.M. KAPITONOV, D.A. YAROTSKY, II KALOSHA, A.A. EYSHMÜLLER, A.L. ROGACH, J. Mc GILP, U. WOGGON et F. GINDELE
“Spontaneous emission of dye molecules, semiconductor nanocrystals and rare-earth ions in opal-based photonic crystals”
J. lightwave technol., **vol. 17**, p. 2128–2137 (1999).
- [122] J. MARTORELL et N.M. LAWANDY
“Observation of inhibited spontaneous emission in a periodic dielectric structure”
Phys. rev. lett., **vol. 65**, p. 1877–1880 (1990).

- [123] K. YOSHINO, S.B. LEE, S. TATSUHARA, Y. KAWAGISHI, M. OZAKI et A.A. ZAKHIDOV
 “Observation of inhibited spontaneous emission and stimulated emission of rhodamine 6G in polymer replica of synthetic opal”
Appl. phys. lett., **vol. 73**, p. 3506–3508 (1998).
- [124] S.V. FROLOV, Z.V. VARDENY, A.A. ZAKHIDOV et R.H. BAUGHMAN
 “Laser-like emission in opal photonic crystals”
Opt. commun., **vol. 162**, p. 241–246 (1999).
- [125] N. ERADAT, M.N. SHKUNOV, S.V. FROLOV, W. GELLERMANN, Z.V. VARDENY, A.A. ZAKHIDOV, R.H. BAUGHMAN et K. YOSHINO
 “Laser action of DOO-PPV and Rhodamine 590, a comparison”
Synth. mat., **vol. 101**, p. 206–207 (1999).
- [126] C. LÓPEZ, A. BLANCO, H. MÍGUEZ et F. MESEGUER
 “Photonic crystals for laser action”
Opt. mater., **vol. 13**, p. 187–192 (1999).
- [127] S.G. ROMANOV, T. MAKI, C.M. SOTOMAYOR-TORRES, M. MÜLLER et R. ZENTEL
 “Photonic band-gap effects upon the light emission from a dye-polymer-opal composite”
Appl. phys. lett., **vol. 75**, p. 1057–1059 (1999).
- [128] T. MAKI, S.G. ROMANOV, M. MÜLLER, R. ZENTEL et C.M. SOTOMAYOR-TORRES
 “Dye-polymer-opal composites as photonic crystals”
Phys. status solidi, b Basic res., **vol. 215**, p. 307–312 (1999).
- [129] S.G. ROMANOV, T. MARA, M. SOTOMAYOR-TORRES et R. ZENTEL
 “Emission properties of dye-polymers photonic crystals”
J. lightwave technol., **vol. 17**, p. 2121–2127 (1999).
- [130] F. DE MARTINI, M. MARROCCO, P. MATALONI et D. MURRA
 “Spontaneous and stimulated emission in the thresholdless microlaser”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 10**, p. 360–380 (1993).
- [131] C. DUX et H. VERSMOLD
 “Light diffraction from shear ordered colloidal dispersions”
Phys. rev. lett., **vol. 78**, p. 1811–1814 (1997).
- [132] E.P. PETROV, V.N. BOGOMOLOV, I.I. KALOSHA et S.V. GAPONENKO
 “Spontaneous emission of organic molecules embedded in a photonic crystal”
Phys. rev. lett., **vol. 84**, p. 77–80 (1998).
- [133] E.P. PETROV, V.N. BOGOMOLOV, I.I. KALOSHA et S.V. GAPONENKO
 “Modification of the spontaneous emission of dye molecules in photonic crystals”
Acta Phys. Pol., A., **vol. 94**, p. 761–771 (1998).
- [134] K. YOSHINO, S. TATSUHARA, Y. KAWAGISHI, M. OZAKI et V.N. ASTRATOV
 “Spectral narrowing of photoluminescence in conducting polymer and fluorescent dyes infiltrated in photonic crystal, synthetic opal”
Jpn. j. appl. phys., **vol. 37**, p. L1187–L1189 (1998).
- [135] K. YOSHINO, S. TATSUHARA, Y. KAWAGISHI, M. OZAKI, A.A. ZAKHIDOV et Z.V. VARDENY
 “Amplified spontaneous emission and lasing in conducting polymers and fluorescent dyes in opals as photonic crystals”
Appl. phys. lett., **vol. 74**, p. 2590–2592 (1999).
- [136] K. YOSHINO, K. KAWAGISHI, T. TATSUHARA, H. KAJII, S. LEE, A. FUJII, M. OZAKI, A.A. ZAKHIDOV, Z.V. VARDENY et M. ISHIKAWA
 “Optical properties of conducting polymers in nano-scale periodic structure and microcavities and photonic crystals”
Microelectron. eng., **vol. 47**, p. 49–53 (1999).
- [137] K. YOSHINO, H. RAHMAT, K. TADA, S. TATSUHARA, M. TERAGUSHI, T. MASUDA, Z.V. VARDENY et A.A. SAKHIDOV
 “Photoluminescence, electroluminescence, lasing and novel characteristics in photonic crystal, synthetic opal, of conducting polymers, polyacetylene derivatives”
Mod. cryst. liq. cryst. sci. technol., Sect. A. Mol. cryst. liq. cryst., **vol. 322**, p. 253–262 (1998).

- [138] K. YOSHINO, Y. SHIMODA, Y. KAWAGISHI, K. NAKAYAMA et M. OZAKI
“Temperature tuning of the stop band in transmission spectra of liquid-crystal infiltrated synthetic opal as tunable photonic crystal”
Appl. phys. lett., **vol. 75**, p. 932–934 (1999).
- [139] K. YOSHINO, S. SATOH, Y. SHIMODA, Y. KAWAGISHI, K. NAKAYAMA et M. OZAKI
“Tunable optical stop band and reflection peak in synthetic opal infiltrated with liquid crystal and conducting polymer as photonic crystal”
Jpn. j. appl. phys., **vol. 38**, p. L 961–L 963 (1999).
- [140] S. SATOH, H. KAJII, Y. KAWAGISHI, A. FUJII, M. OZAKI et K. YOSHINO
“Tunable optical stop band utilizing thermochromism of synthetic opal infiltrated with conducting polymer”
Jpn. j. appl. phys., **vol. 38**, p. L 1475–L 1477 (1999).
- [141] H.B. LIN, R.J. TONUCCI et A.J. CAMPILLO
“Two-dimensional photonic bandgap optical limiter in the visible”
Opt. lett., **vol. 23**, p. 94–96 (1998).
- [142] K. BUSCH et S. JOHN
“Liquid-crystal photonic-band-gap material: The tunable electromagnetic vacuum”
Phys. rev. lett., **vol. 83**, p. 967–970 (1999).
- [143] S. JOHN et K. BUSCH
“Photonic band gap and tunability in certain self-organizing systems”
J. lightwave technol., **vol. 17**, p. 1931–1943 (1999).
- [144] J. BALLATO et A. JAMES
“A ceramic photonic crystal temperature sensor”
J. Am. Ceram. Soc., **vol. 82**, p. 2273–2275 (1999).
- [145] M.S. KUSHWAHA
“Classical band structure of periodic elastic composites”
Int. j. mod. phys. b., **vol. 10**, p. 977–1094 (1996).
- [146] H.S. SÖZÜER, J.W. HAUS et R. INGUVA
“Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 45**, p. 13 962–13 972 (1992).
- [147] G. il KWEON et N.M. LAWANDY
“Quantum electrodynamics in photonic crystals”
Opt. commun., **vol. 118**, p. 388–411 (1995).
- [148] J.D. JOANNOPOULOS, R.D. MEADE et J.N. WINN
“Photonic crystals. Molding the flow of light”
(Princeton University Press, Princeton, 1995).
- [149] J.D. JOANNOPOULOS, P.R. VILLENEUVE et S. FAN
“Photonic crystals: Putting a new twist on light”
Nature (Lond.), **vol. 386**, p. 143–149 (1997).
- [150] K. BUSCH et S. JOHN
“Photonic band gap formation in certain self-organizing systems”
Phys. rev., E Stat. phys. plasmas fluids relat. interdiscip. topics., **vol. 58**, p. 3896–3908 (1998).
- [151] Z.Y. LI, L.L. LIN, B.Y. GU et G.Z. YANG
“Photonic band gaps in anisotropic photonic crystals”
Phys., B Condens. matter, **vol. 279**, p. 159–161 (2000).
- [152] D. CASSAGNE, A. REYNOLDS et C. JOUANIN
“Modelling of 3D crystal based on opals”
Opt. quantum. electron., **vol. 32**, p. 923–933 (2000).
- [153] S.D. CHENG, R. BISWAS, E. ÖZBAY, S. Mc CALMONT, G. TUTTLE et K.-M. Ho
“Optimized dipole antennas on photonic band gap crystals”
Appl. phys. lett., **vol. 67**, p. 3399–3401 (1995).
- [154] E.R. BROWN et O.B. Mc MAHON
“High zenith directivity from a dipole antenna on a photonic crystal”
Appl. phys. lett., **vol. 68**, p. 1300–1302 (1996).

- [155] K. SAKODA
 “Symmetry, degeneracy, and uncoupled modes in two-dimensional photonic lattices”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 52**, p. 7982–7986 (1995).
- [156] D. CASSAGNE
 “Matériaux à bandes interdites photoniques”
Ann. phys. Fr., **vol. 23**, p. 1–91 (1998).
- [157] J. Ph. PÉREZ
 “Optique géométrique et ondulatoire (4^e édition)”
 (Masson, Paris, 1994).
- [158] R.D. MEADE, A.M. RAPPE, K.D. BROMMER et J.D. JOANNOPOULOS
 “Nature of the photonic band gap: Some insights from a field analysis”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 10**, p. 328–332 (1993).
- [159] C.M. SOUKOULIS
 “Photonic band gap materials”
 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995).
- [160] J.M. GÉRARD, A. IZRAËL, J.Y. MARZIN, R. PADJEN et F.R. LADAN
 “Photonic bandgap of two-dimensional dielectric crystals”
Solid-state electron., **vol. 37**, p. 1341–1344 (1994).
- [161] H.B. LIN, R.J. TONUCCI et A.J. CAMPILLO
 “Observation of two-dimensional photonic band behavior in the visible”
Appl. phys. lett., **vol. 68**, p. 2927–2929 (1996).
- [162] E. ÖZBAY, A. ABEYTA, G. TUTTLE, M. TRINGIDES, R. BISWAS, C.T. CHAN, C.M. SOUKOULIS et K.-M. HO
 “Measurement of a three-dimensional photonic band gap in a crystal structure made of dielectric rods”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 50**, p. 1945–1948 (1994).
- [163] C.T. CHAN, K.-M. HO et C.M. SOUKOULIS
 “Photonic band gaps in experimentally realizable periodic dielectric structures”
Europhys. Lett., **vol. 16**, p. 563–568 (1991).
- [164] R. PADJEN, J.M. GÉRARD et J.Y. MARZIN
 “Analysis of the filling pattern dependence of the photonic bandgap for two-dimensional systems”
J. mod. opt., **vol. 41**, p. 295–310 (1994).
- [165] A. MOROZ
 “A simple formula for the L-gap width of a face-centered cubic photonic crystal”
J. opt., A pure appl. opt., **vol. 1**, p. 471–475 (1999).
- [166] I.I. TARHAN et G.H. WATSON
 “Analytical expression for the optimized stop bands of *fcc* photonic crystals in the scalar-wave approximation”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 54**, p. 7593–7597 (1996).
- [167] A. MOROZ et C. SOMMERS
 “Photonic band gaps of three-dimensional face-centered cubic lattices”
J. phys., Condens. matter, **vol. 11**, p. 997–1008 (1999).
- [168] V. YANNOPAPAS, N. STEFANOPOULOS et A. MODINOS
 “Theoretical analysis of the photonic structure of face-centered cubic colloidal crystals”
J. phys., Condens. matter, **vol. 9**, p. 10 261–10 270 (1997).
- [169] J. SCHILLING, F. MÜLLER, S. MATTHIAS, R.B. WEHRSPORN, U. GÖSELE et K. BUSCH
 “Three-dimensional photonic crystals based on macroporous silicon with modulated pore diameter”
Appl. phys. lett., **vol. 78**, p. 1180–1182 (2001).
- [170] R.J. CARLSON et S.A. ASHER
 “Characterization of optical diffraction and crystal structure in monodisperse polystyrene colloids”
Appl. spectrosc., **vol. 38**, p. 297–304 (1984).

- [171] P. PIERANSKI, E. DUBOIS-VIOLETTE, F. ROTHEN et L. STRZELECKI
“Geometry of Kossel lines in colloidal crystals”
J. phys. (Paris), **vol. 42**, p. 53–60 (1981).
- [172] P.A. RUNDQUIST, P. PHOTINOS, S. JAGANNATHAN et A.A. ASHER
“Dynamical Bragg diffraction from crystalline colloidal arrays”
J. chem. phys., **vol. 91**, p. 4932–4941 (1989).
- [173] A. ROSATO, K.J. STRANDBURG, F. PRINZ et R.H. SWENDSEN
“Why the Brazil nuts are on top: Size segregation of particulate matter by shaking”
Phys. rev. lett., **vol. 58**, p. 1038–1040 (1987).
- [174] C. BINGYING, N. PEIGEN, J. CHONGJUN, L. ZHAOLIN, D. ZHANG, P. DONG et X. GUO
“More direct evidence of the *fcc* arrangement for artificial opal”
Opt. commun., **vol. 170**, p. 41–46 (1999).
- [175] V.N. BOGOMOLOV, A.V. PROKOF'EV, S.M. SAMOÏLOVICH, E.P. PETROV, A.M. KAPITONOV et S.V. GAPONENKO
“Photonic band gap effect in a solid state cluster lattice”
J. lumin., **vol. 72–74**, p. 391–392 (1997).
- [176] L.V. WOODCOCK
“Entropy difference between the face-centered cubic and hexagonal close-packed crystal structures”
Nature (Lond.), **vol. 385**, p. 141–143 (1997).
- [177] P.G. BOLHUIS, D. FRENKEL, S.C. MAU et D.A. HUSE
“Entropy difference between crystal phases”
Nature (Lond.), **vol. 388**, p. 235–236 (1997), réponse de L.V. WOODCOCK page 237.
- [178] J.W. SHIRLEY
“Thomas Harriot: A bibliography”
(Oxford University Press, London, 1983).
- [179] S.G. ROMANOV, A.V. FOKIN et R.M. De La RUE
“Stop-band structure in complementary three-dimensional opal-based photonic”
J. phys., Condens. matter, **vol. 11**, p. 3593–3600 (1999).
- [180] V. YANNOPAPAS, N. STEFANOÛ et A. MODINOS
“Effect of stacking faults on the optical properties of inverted opals”
Phys. rev. lett., **vol. 86**, p. 4811–4814 (2001).
- [181] H. MÍGUEZ, F. MESEGUER, F. LÓPEZ, A. MIFSUD, J.S. MOYA et L. VÁZQUEZ
“Evidence of FCC crystallization of SiO_2 nanospheres”
Langmuir, **vol. 13**, p. 6009–6011 (1997).
- [182] P.N. PUSEY, W. van MEGEN, P. BARTLETT, B.J. ACKERSON, J.G. RARITY et S.M. UNDERWOOD
“Structure of crystals of hard colloidal spheres”
Phys. rev. lett., **vol. 63**, p. 2753–2756 (1989).
- [183] P. JIANG, J.F. BERTONE, K.S. HWANG et V.L. COLVIN
“Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness”
Chem. mater., **vol. 11**, p. 2132–2140 (1999).
- [184] V.N. BOGOMOLOV, A.V. PROKOF'EV et A.I. SHELYKH
“Structural characterization of opal-based photonic crystals in the visible range”
Phys. solid state, **vol. 40**, p. 594–496 (1998).
- [185] S. DATTA, C.T. CHAN, K.-M. HO et C.M. SOUKOULIS
“Effective dielectric constant of periodic composite structures”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 48**, p. 14 936–14 943 (1993).
- [186] M. MOROZ et A. TIP
“Resonance-induced effects in photonic crystals”
J. phys., Condens. matter, **vol. 11**, p. 2503–2512 (1999).
- [187] S.G. ROMANOV, H.M. YATES, M.E. PEMBLE et R.M. De La RUE
“Opal-based photonic crystal with double photonic bandgap structure”
J. phys., Condens. matter, **vol. 12**, p. 8221–8229 (2000).

- [188] H. MÍGUEZ, C. LÓPEZ, F. MESEGUER, A. BLANCO, L. VÁZQUEZ, R. MAYORAL, M. OCAÑA, V. FORNÉS et A. MIFSUD
 “Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO_2 spheres”
Appl. phys. lett., **vol. 71**, p. 1148–1150 (1997).
- [189] A. REYNOLDS, F. LÓPEZ-TEJEIA, D. CASSAGNE, F.J. GARCÍA-VIDAL, C. JOUANIN et J. SÁNCHEZ-DEHESA
 “Spectral properties of opal-based photonic crystal having a SiO_2 matrix”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 60**, p. 11 422–11 426 (1999).
- [190] K. YOSHINO, K. TADA, M. OZAKI, A.A. ZHAKHIDOV et R.H. BAUGHMAN
 “The optical properties of porous crystals infiltrated with organic molecules”
Jpn. j. appl. phys., **vol. 36**, p. L 714–L 717 (1997).
- [191] V.N. BOGOMOLOV, S.V. GAPONENKO, A.M. KAPITONOV, A.V. PROKOF’EV, A.N. PONYAVINA, N.I. SIL’VANOVICH et S.M. SAMOÏLOVICH
 “Photonic band gap in the visible range in a three-dimensional solid state lattice”
Appl. phys., A Mater. sci. process., **vol. A 63**, p. 613–616 (1996).
- [192] V.N. BOGOMOLOV, D.A. KURDYUKOV, A.V. PROKOF’EV et S.M. SAMOÏLOVICH
 “Effect of a photonic band gap in the optical range on solid-state SiO_2 cluster lattice-opal”
JETP lett., **vol. 63**, p. 502–525 (1996).
- [193] Yu.A. VLASOV, M.A. KALITEEVSKI et V.V. NIKOLAEV
 “Different regimes of light localization in a disordered photonic crystal”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 60**, p. 1555–1562 (1999).
- [194] V.N. BOGOMOLOV, S.V. GAPONENKO, I.N. GERMANENKO, A.M. KAPITONOV, E.P. PETROV, N.V. GAPONENKO, A.V. PROKOF’EV, A.N. PONYAVINA, N.I. SIL’VANOVICH et S.M. SAMOÏLOVICH
 “Photonic ban gap phenomenon and optical properties of artificial opals”
Phys. rev., E Stat. phys. plasmas fluids relat. interdiscip. topics., **vol. 55**, p. 7619–7625 (1997).
- [195] I.I. TARHAN, M.P. ZINKIN et G.H. WATSON
 “Interferometric technique for the measurement of photonic band structure in colloidal crystals”
Opt. lett., **vol. 20**, p. 1571–1573 (1995).
- [196] B.T. ROSNER, G.T. SCHNEIDER et G.H. WATSON
 “Interferometric investigation of photonic band-structure effects in pure and doped colloidal crystals”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 15**, p. 2654–2659 (1998).
- [197] Cl. FROEHLI, B. COLOMBEAU et M. VAMPOUILLE
 “E. WOLF. Progress in optics”
 (North-Holland, 1983).
- [198] A. BARTHÉLÉMY, P. FACQ, Cl. FROEHLI et J. ARNAUD
 “New method for precise characterisation of multimode optical fibres”
Electron. Lett., **vol. 18**, p. 247–249 (1982).
- [199] A. BARTHÉLÉMY
 “Dispersion of tubular modes propagating in multimode optical fibers”
Opt. quantum. electron., **vol. 15**, p. 225–230 (1983).
- [200] J. PIASECKI, B. COLOMBEAU, M. VAMPOUILLE et Cl. FROEHLI
 “Subpicosecond coherent analysis of the impulse response of optical fibers”
J. Optics (Paris), **vol. 12**, p. 43–48 (1981).
- [201] M. DERENGOWSKI et E. MELKONIAN
 “Double-energy single-time-of-flight measurements of fission fragments in thermal-neutron-induced fission of U^{235} ”
Phys. rev., C Nucl. phys., **vol. 2**, p. 1554–1569 (1970).
- [202] H.S. CAMARDA
 “High resolution neutron total cross section measurement of ^{89}Y ”
Phys. rev., C Nucl. phys., **vol. 16**, p. 1803–1811 (1977).

- [203] S. AKSORNKITTI, H.C.S. HSUAN et K.E. LONNGREN
 “Time-of-flight studies of propagation electron plasma waves in Tonks-Dattner resonances”
Phys. rev., **vol. 186**, p. 160–164 (1969).
- [204] W.H. KNOX, N.M. PEARSON, K.D. LI et Ch. HIRLIMANN
 “Interferometric measurements of femtosecond group delay in optical components”
Opt. lett., **vol. 13**, p. 574–576 (1988).
- [205] Cl. FROEHLI, A. LACOURT et J.Ch. VIÉNOT
 “Notions de réponse impulsionnelle et de fonction de transfert temporelles des pupilles optiques, justifications expérimentales et applications”
Nouv. Rev. Optique, **vol. 4**, p. 183–196 (1973).
- [206] J. PIASECKI
 “Subpicosecond measurement of response of optical fibres”
Electron. Lett., **vol. 16**, p. 498–500 (1980).
- [207] A.M. STEINBERG et R.Y. CHIAO
 “Subfemtosecond determination of transmission delay times for a dielectric mirror (photonic band gap) as a function of the angle of incidence”
Phys. rev., A At. mol. opt. phy., **vol. 51**, p. 3525 (1995).
- [208] S. CHU et S. WONG
 “Linear pulse propagation in an absorbing medium”
Phys. rev. lett., **vol. 48**, p. 738–741 (1982).
- [209] T.F. ALBRECHT, K. SEIBERT et H. KURZ
 “Chirp measurement of large-bandwidth femtosecond optical pulse using two-photon absorption”
Opt. commun., **vol. 84**, p. 223–227 (1991).
- [210] R. BALTRAMIEJUNAS, I. VAITKUS et V.I. GAVRYUSHIN
 “Competition between nonlinear absorption processes in $A^{II}B^{VI}$ and $A^{III}B^{VI}$ semiconductor”
Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Phys. ser., **vol. 42**, p. 66–71 (1978).
- [211] J.A. BOLGER, A.K. KAR, B.S. WHERRETT, R. DESALVO, D.C. HUTCHINGS et D.J. HAGAN
 “Nondegenerate two-photon absorption spectra of $ZnSe$ and ZnS and ZnO ”
Opt. commun., **vol. 97**, p. 203–209 (1993).
- [212] I.M. CATALANO, R. CINGOLANI et M. LEPORE
 “Frequency dependence of interband two-photon absorption mechanism in ZnS and CdI_2 ”
Solid state comm., **vol. 60**, p. 385–388 (1986).
- [213] X. ZHANG, H. FANG, S. TANG et W. JI
 “Determination of two-photon-generated free-carrier lifetime in semiconductors by a single-beam Z-scan technique”
Appl. phys., B Lasers opt., **vol. B 65**, p. 549–554 (1997).
- [214] R. BALTRAMEYUNAS, Yu. VAITKUS, Yu. VISHCHAKAS, V. GAVRYUSHIN, V. KUBERTAVICHYUS et R. RACHYUKAITIS
 “Spectral and polarizational investigations of two-photon in semiconductors of group A^2B^6 ”
Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Phys. ser., **vol. 45**, p. 1–9 (1982).
- [215] Y. BAE, J.J. SONG et Y.B. KIM
 “Photoacoustic study of two-photon absorption in hexagonal ZnS ”
J. appl. phys., **vol. 53**, p. 615–619 (1982).
- [216] E.D. PALIK
 “Handbook of optical constants of solids”
 (Academic Press, New York, 1998).
- [217] A. MANAR
 “Etude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires de matériaux à grand gap : ZnS , $ZnSe$ et GaP . Mesure du gain optique”
 Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1997.

- [218] L.L. CHASE
 “Pump-probe method for investigating laser ablation and optical damage threshold mechanisms in optical material”
Nucl. instrum. methods phys. res., B Beam interact. mater. atoms., **vol. B 91**, p. 597–600 (1994).
- [219] T.D. KRAUSS et F.W. WISE
 “Femtosecond measurement of nonlinear absorption and refraction in *CdS* and *ZnS*”
Appl. phys. lett., **vol. 65**, p. 1739–1741 (1994).
- [220] J. WANG, M. SHEIK-BAHAE, A.A. SAID, D.T. HAGAN et E.W. van STRYLAND
 “Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 11**, p. 1009–1017 (1994).
- [221] M.T. WHITE III., J.H. LEE et W.J. ORVIS
 “Two-photon absorption of *ZnS* calculated by empirical pseudopotential method”
Appl. phys. lett., **vol. 50**, p. 1128–1129 (1987).
- [222] J.-F. LAMI et Ch. HIRLIMANN
 “Two-photon excited room-temperature luminescence of *CdS* in femtosecond regime”
Phys. rev., B Condens. matter mater. phys., **vol. 60**, p. 4763–4770 (1999).
- [223] M. SHEIK-BAHAE, J. WANG et E.W. van STRYLAND
 “Nondegenerate optical Kerr effect in semiconductors”
IEEE j., quantum electron., **vol. 30**, p. 249–255 (1994).
- [224] T.K. WANG, T.L. CHIU, C.H. CHI et S.K. SUN
 “Nonlinear refraction and absorption measurements with chirped femtosecond laser pulses: Experiments and simulation”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 16**, p. 651–661 (1999).
- [225] J.-F. LAMI, S. PETIT et Ch. HIRLIMANN
 “Self-steepening and self-compression of ultrashort optical pulses in a defocusing *CdS* crystal”
Phys. rev. lett., **vol. 82**, p. 1032–1035 (1999).
- [226] S. VAUCLAIR
 “Éléments de physique statistique. Hasard, organisation, évolution”
 (InterÉditions, Paris, 1993).
- [227] A.V. ANDREEV, A.V. BALAKIN, I.A. OZHEREDOV, A.P. SHKURINOV, P. MASELIN, G. MOURET et D. BOUCHER
 “Compression of femtosecond laser pulses in thin one-dimensional photonic crystals”
Phys. rev., E Stat. phys. plasmas fluids relat. interdiscip. topics., **vol. 63**, p. 016 602 (2001).
- [228] S. JOHN
 “Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices”
Phys. rev. lett., **vol. 58**, p. 2486–2489 (1987).
- [229] A.F. KOENDERINK, M. MEGENS, G. van SOEST, W.L. VOS et A. LAGENDIJK
 “Enhanced backscattering from photonic crystals”
Phys. lett., A., **vol. 268**, p. 104–111 (2000).
- [230] K. NAGANUMA, K. MOGI et H. YAMADA
 “Group-delay measurement using the Fourier transform of an interferometric cross correlation generated by white light”
Opt. lett., **vol. 15**, p. 393–395 (1990).
- [231] K. OHTAKA et Y. TANABE
 “Photonic band using vector spherical waves. I. Various properties of Bloch electric fields and heavy photons”
J. Phys. Soc. Jpn., **vol. 65**, p. 2265–2275 (1996).
- [232] P. TOURNOIS
 “Negative group delay times in frustrated Gires-Tournois and Fabry-Pérot interferometers”
IEEE j., quantum electron., **vol. 33**, p. 519–526 (1997).

- [233] J.P. DOWLING
“Parity, time-reversal and group delay for inhomogeneous dielectric slabs: Application to pulse propagation in finite, one-dimensional, photonic band gaps structures”
IEE proc., Optoelectron., **vol. 145**, p. 420–435 (1998).
- [234] T. SUZUKI et P.K.L. YU
“Tunneling in photonic band structures”
J. Opt. Soc. Am., B Opt. phys., **vol. 12**, p. 804–820 (1995).
- [235] Sir I. NEWTON
“Optique (réédition traduite)”
(Christian Bourgeois, Paris, 1989).
- [236] O. ÉMILE, T. GALSTYAN, A. Le FLOCH et F. BRETENAKER
“Measurement of the nonlinear Goos-Hänchen effect for Gaussian optical beams”
Phys. rev. lett., **vol. 75**, p. 1511–1513 (1995).
- [237] F. von GOOS et H. HÄNCHEN
“Neumeßung des Strahlversetzungseffektes bei Totalreflexion”
Ann. phys., (Leipz.), **vol. 5**, p. 251–252 (1947).
- [238] F. von GOOS et H. LINDBERG-HÄNCHEN
“Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion”
Ann. phys., (Leipz.), **vol. 1**, p. 333–346 (1949).
- [239] Ch. IMBERT
“Sur le calcul de déplacement de Goos et Hänchen par le vecteur de Poynting. Prévision d’un décalage transversal si l’onde incidente est polarisée elliptiquement”
C. r. hebd. séances Acad. sci., Sér. B, Sci. phys., **vol. 267**, p. 1401–1403 (1968), note présentée par L. de BROGLIE.
- [240] Ch. IMBERT
“Preuve expérimentale, en grandeur et en signe, de l’existence d’un décalage perpendiculaire au plan d’incidence lors de la réflexion totale d’un faisceau polarisé elliptiquement : effet inertial du spin de photon”
C. r. hebd. séances Acad. sci., Sér. B, Sci. phys., **vol. 269**, p. 1227–1229 (1969), note présentée par A. KASTLER.
- [241] Ch. IMBERT
“Seconde vérification quantique de l’effet inertiel de spin du photon”
C. r. hebd. séances Acad. sci., Sér. B, Sci. phys., **vol. 270**, p. 529–532 (1970), note présentée par A. KASTLER.
- [242] Ch. IMBERT
“Experimental proof of the photon’s translational inertial spin effect”
Phys. lett., **vol. 31 A**, p. 337–338 (1970).
- [243] D. BALCOU et L. DUTRIAUX
“Dual optical tunneling times in frustrated total internal reflection”
Phys. rev. lett., **vol. 78**, p. 851–854 (1997).
- [244] A.K. GHATAK, M.R. SHENOY, I.C. GOYAL et K. THYAGARAJAN
“Beam propagation under frustrated total reflection”
Opt. commun., **vol. 56**, p. 313–317 (1986).
- [245] Y. WATANABE, H. MIYAZAWA et T. TSUCHIYA
“Degenerate two-photon absorption in lead borotellurite glasses at 532 nm”
J. appl. phys., **vol. 80**, p. 1979–1984 (1996).
- [246] F. REYNAUD, F. SALIN, A. BARTHÉLÉMY, A. BRUN *et al.*
“Single shot measurement of optical phase modulation with subpicosecond resolution by temporal holography”
Springer Series in Chemical Physics: Ultrafast Phenomena VI, **vol. 48**, p. 149–152 (1988).

Ce mémoire est également disponible sous une version électronique au format *PostScript* auprès de son auteur M. Benjamin Thomas ou bien du directeur de cette thèse M. Charles Hirlimann à l'adresse ci-dessous :

IPCMS-GONLO
23, rue du Löss
BP 20 – C.R.
F-67037 Strasbourg CEDEX 02
FRANCE

mai 2002 (corrections achevées le 19 juin 2003)

Résumé

Deux exemples de « tunnels optiques » sont étudiés par des méthodes de l'optique femtoseconde pour leurs propriétés propagatives. Le premier est une opale artificielle : un matériau de la famille des cristaux photoniques aux propriétés analogues dans le domaine optique à celles des semiconducteurs. Ils possèdent une bande interdite photonique (BIP) empêchant pour toutes les directions la propagation de photons dont l'énergie se trouve dans cette bande. Le second système est un bi-prisme en réflexion totale.

La première partie est consacrée aux opales : empilements réguliers de sphères de silice submicrométriques. Chaque phase de l'élaboration est en revue. Une description théorique des propriétés des cristaux photoniques est faite pour plusieurs structures. On en déduit que les opales n'ont pas de BIP mais une *stop-band* inhibant la transmission des photons dont la bande d'énergies dépend de la direction. Les caractéristiques structurales, mises en relation avec les propriétés spectrales, sont abordées par des méthodes microscopiques et optiques. Un dispositif de temps de vol a été réalisé pour déterminer les propriétés propagatives d'opales sondées par un continuum en utilisant un fenêtrage temporel par absorption à deux photons dans du *ZnS*. Après des corrections en fréquence et en temps, on dispose du profil spectral de vitesse de groupe. Celui-ci est expliqué par un modèle basé sur la relation de Kramers-Krönig. Cela permet de décrire la *stop-band* comme un système à « deux niveaux photoniques ».

La dernière partie est dédiée à l'étude de la transposition en optique d'un nouvel effet prédit dans les conditions de l'effet tunnel : l'évaporation quantique. Il se manifeste par l'augmentation drastique de la transmission d'un paquet d'onde. Il se produit en transférant à l'instant de la réflexion une petite quantité de mouvement au paquet d'onde. Un bi-prisme en réflexion totale séparé par une lame d'air est employé pour reproduire les conditions de cet effet. On utilise une technique pompe-sonde qui simule le transfert de moment par effet Kerr. Après analyse des effets en compétition avec l'évaporation quantique, nous observons des signaux qui, une fois traités selon des critères précis, ont les caractéristiques de l'effet recherché. Ceci constitue une présomption de la première observation en optique de ce nouvel effet.

Abstract

We present two kinds of optical tunnels. We used optical femtosecond techniques to study their propagative properties. The first system is an artificial opal. Opal is a photonic crystal material (PCM) with properties that are similar to the semiconductors' ones in the optical domain. PCM's have a photonic band gap (PBG) that forbids for every direction the propagation of photons with energy included in this band. The second system is a bi-prism used in total reflection.

The first part of this report is dedicated to opals that are made of ordered layers of submicrometric silica spheres. Each step of the making-of is explained. We also gave a short theoretical description of PCM's for many kinds of structures. Consequently, we can say that opals don't have any PBG but a stop-band inhibiting transmission of photons which energy band depends on the direction. We related their structural characteristics with their spectral properties thank to microscopic and optical methods. A time-of-flight device has been developed using a time-gated two-photon absorption method in *ZnS* crystal in the order to determine propagative properties of opals probed by a spectral continuum. Then, frequency and time corrections are done. Finally, we obtain spectral profile of group velocity in opals. We describe this profile with a Kramers-Krönig causality model that allows to identify stop-band with a photonic two-levels system.

The last part concerns a study of an optical transposing of a new effect that has been demonstrated in tunneling conditions and called quantum evaporation effect (QEE). It produces a drastic increase of the transmission of a wave packet. It occurs when transferring a small momentum to the wave packet during its reflection on the barrier. A bi-prism in total reflection shared by a thin air gap is used to validate the conditions of this effect. We improved a pump-probe method to simulate the momentum transfer by the way of Kerr effect. Then, we show an analysis of every effects that kill the QEE. After data processing, we measure signals that have the characteristics of QEE. This work is a presumption of the first observation in optics of this new effect.

Mot clés : optique impulsionnelle ; cristaux photoniques ; bande interdite photonique ; opales artificielles inverses de silice ; *stop-band* ; temps de vol ; effet tunnel optique ; évaporation quantique.